

ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЦИРКОНИЙ-АЛЮМООКСИДНЫХ И ЦИРКОНИЙАЛЮМОКАЛЬЦИЕВЫХ МАТЕРИАЛОВ В ПРОЦЕССЕ ДЕГИДРАТАЦИИ МЕТАНОЛА

*М.А. Круглова, заместитель, заведующего, *М.П. Ярошенко, старший научный сотрудник, С.Н. Антонюк, доцент, *Е.З. Голосман, заведующий отделом кафедры Технологии нефтехимического синтеза и искусственного жидкого топлива им. А. Н. Баширова МИТХТ им. М.В. Ломоносова

*отдел физико-химических исследований ООО "НИАП-Катализатор"

e-mail: antonyuk2006@yandex.ru

Синтезированы цирконийалюмооксидные и цирконийалюмокальциевые материалы различного состава. Исследована активность синтезированных материалов в процессе дегидратации метанола. Установлено, что их активность зависит от кислотных свойств поверхности полученных образцов, что, в свою очередь, регулируется соотношением компонентов. Сделан вывод, что предложенные системы могут быть перспективными катализаторами получения диметилового эфира.

The zirconium-aluminium oxide and zirconium-containing calcium aluminate materials of different composition were prepared. Their activity in the process of methanol dehydration was investigated. It was found that their activity depends on the acidic properties of the surface of the synthesized materials, which in turn is determined by the ratio of components. It was concluded that the proposed systems can be promising catalysts for obtaining dimethyl ether.

Ключевые слова: цирконийсодержащие катализаторы, дегидратация метанола, получение диметилового эфира.

Key words: zirconium-containing catalysts, methanol dehydration, obtaining dimethyl ether.

Дегидратация метанола является одним из способов получения диметилового эфира (ДМЭ), интерес к которому обусловлен, в частности, перспективами его применения в качестве альтернативного дизельного топлива, обладающего выдающимися характеристиками. Наряду с высоким цетановым числом, возможностью холодного запуска двигателя и пониженным уровнем шума работающего двигателя, диметиловый эфир обеспечивает высокую чистоту выбросов. Содержание токсичных компонентов в выхлопных газах даже без очистки соответствует современным жестким экологическим требованиям [1, 2].

Дегидратация метанола осуществляется в большинстве случаев в присутствии цеолитных катализаторов типа HZSM-5 [3, 4] или γ - Al_2O_3 [4], которые применяются также в качестве дегидратирующего компонента бифункциональных катализаторов в процессе синтеза ДМЭ из синтез-газа [1]. Существуют примеры использования для дегидратации метанола катализаторов на основе алюмофосфатов [5] и молибдат-фосфатов [6], оксида магния с алюминатами кальция, диоксида титана [4]. Дегидратирующей способностью в отношении спиртов обладает, как известно, и диоксид циркония [7], однако возможность применения его в качестве катализатора для получения ДМЭ не изучена.

Применение индивидуального диоксида циркония как каталитического материала ос-

ложняется тем, что устойчивой в обычных условиях структурной модификацией является моноклинная фаза, которая обладает высокой степенью кристалличности и низкой величиной удельной поверхности [8]. Наибольший же интерес для катализа представляют низкотемпературные метастабильные фазы ZrO_2 (аморфная, а также кристаллические с кубической и тетрагональной модификациями), характеризующиеся высокой дисперсностью и развитой поверхностью. Стабилизации таких низкотемпературных фаз диоксида циркония способствует включение в его структуру различных анионов или катионов. Работами многих исследователей показано, что этого можно достичь путем модифицирования структуры ZrO_2 введением различных катионов: Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Y^{3+} , La^{3+} , Fe^{3+} [9, 10], Al^{3+} [8, 11] в процессе синтеза бинарных оксидных систем М-Zr-O. Наиболее известными в настоящее время способами синтеза материалов, содержащих наноразмерный диоксид циркония, являются соосаждение из растворов нитратов или хлоридов металлов [12], либо золь-гель-метод, с использованием алкоксидов металлов [8, 13].

Применяется и другой подход к получению материалов, содержащих диоксид циркония, стабилизированный в аморфной или кристаллической фазе тетрагональной симметрии – это формирование структуры диоксида циркония при осаждении на поверхности носителя,

например, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ [14]. Предметом работы [15] было создание цирконийсодержащих систем с использованием алюминатов кальция методом гидротермального синтеза (ГТС). Алюминаты кальция способны в процессе гидратации поставлять катионы кальция и алюминия для модифицирования структуры диоксида циркония и в то же время, являясь связующим, позволяют получать данным методом ГТС готовые формы катализаторов, обладающие высокой механической прочностью и развитой поверхностью [16, 17].

Настоящая работа посвящена изучению каталитических свойств синтезированных Zr-Al-O- и Zr-Al-Ca-O-систем и исследованию зависимости активности и селективности образцов различного состава от их кислотных характеристик с целью разработки эффективных и высокоселективных катализаторов для получения ДМЭ.

Экспериментальная часть

Цирконийалюмооксидные (ZA) образцы получали осаждением гидроксида циркония из раствора нитрата цирконила в присутствии твердофазного компонента – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ – по методике, описанной в работе [14]. Цирконий-алюмокальциевые (ZAC) образцы получали методом гидротермального синтеза [15] с использованием гидратированного оксида циркония и талюма, представляющего собой смесь моно- и диалюмината кальция с соотношением 0.3. Для сравнения результатов исследования были приготовлены также образцы исходного гидратированного оксида циркония, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и алюминатов кальция. Все образцы после сушки при 120°C подвергали прокаливанию на воздухе в течение 3 ч при температурах от 300 до 1000°C.

Рентгенографические исследования проводили на дифрактометре ДРОН-3М ($\text{CuK}\alpha$ -излучение с графитовым монохроматором на дифрагированном излучении). Для идентификации фаз использовали базу данных Международного комитета порошковых дифракционных стандартов (JCPDS). Средний размер областей когерентного рассеяния (ОКР) определяли по уширению дифракционных максимумов по формуле Селякова-Шерера:

$$D = \frac{\lambda}{\beta \cos \theta},$$

где D – размер областей когерентного рассеяния, Å; λ – длина волны рентгеновского излучения ($\lambda = 1.54178$ Å); θ – угол скольжения; β – дифракционное уширение, обусловленное размером кристаллитов, рад.

При определении дифракционного уширения β вносили поправку на немонахроматичность рентгеновского излучения и инструментальное уширение. В качестве стандарт-

ного вещества использовали NaCl.

Удельную площадь поверхности, объем пор и распределение пор по размерам определяли по низкотемпературной адсорбции азота при 77K на приборе Micrometrics ASAP 2010N. Изучение кислотности поверхности образцов (прокаленных при 400°C) проводили методом термопрограммируемой десорбции аммиака (ТПД NH_3)¹. После предварительной обработки, насыщения аммиаком в смеси с азотом и отдувки избыточного аммиака эксперимент проводился в потоке He при скорости нагрева 8 град./мин, выделяющийся аммиак регистрировался детектором по теплопроводности.

Эксперименты по дегидратации метанола с получением диметилового эфира проводили при атмосферном давлении на лабораторной проточной установке в интервале температур 200–325°C и объемной скорости подачи метанола 0.7–7 ч⁻¹. Газообразные и жидкие продукты анализировали методами ГЖХ и ГАХ на хроматографах ЛХМ-8МД и БИОХРОМ-1 с детектором по теплопроводности.

Результаты и их обсуждение

Рентгенофазовый анализ образцов синтезированных Zr-Al-O- и Zr-Al-Ca-O-материалов показал наличие в их составе низкотемпературных модификаций ZrO_2 в широком интервале температур прокаливания, что не свойственно индивидуальному диоксиду циркония. Согласно данным, представленным в табл. 1, в образцах цирконийалюмооксидной (ZA) и цирконийалюмокальциевой (ZAC) системы регистрировалось наличие аморфной фазы ZrO_2 даже при температурах прокаливания 500–600°C, в отличие от образца индивидуального диоксида циркония (Z), в котором моноклинная (m) фаза ZrO_2 присутствовала уже после прокаливания при 400°C. Дальнейшее повышение температуры прокаливания приводило к формированию в образцах ZA и ZAC тетрагональной (t) фазы ZrO_2 , наблюдавшейся вплоть до температуры 1000°C. Анализ интегральных интенсивностей соответствующих дифракционных линий позволил оценить содержание t- ZrO_2 в изученных образцах. Оказалось, что температура начала кристаллизации и соотношение окристаллизованной и аморфной фаз диоксида циркония при определенных температурах зависит от состава образцов. Полностью сформированная фаза t- ZrO_2 наблюдается в образцах ZA и ZAC в диапазоне температур прокаливания 800–1000°C.

¹ Авторы выражают благодарность за проведение экспериментов по ТПД NH_3 с.н.с. химического факультета МГУ им. М.В. Ломоносова Ющенко В.В.

Таблица 1. Модификации диоксида циркония в образцах катализаторов, прокаленных при различных температурах.

№	ZrO ₂ , мас. %	Al ₂ O ₃ , мас. %	АС, мас. %	Температура прокаливания, °С						
				120	400	500	600	700	800	1000
ZA25	75	25	-	a	a	t, a	t	t, m	t, m	m, t
ZA50	50	50	-	a	a	a	t, a	t	t	t
ZA75	25	75	-	a	a	a	a, t	t	t	t
Z	100	-	-	a	m, t(43)	m, t(35)	m, t(27)	m, t(19)	m, t(14)	m, t*
ZAC25	75	-	25	a	a	a	t(84), a	t(90), a	t	t
ZAC50	50	-	50	a	a	a	t(50), a	t(94), a	t	t
ZAC75	25	-	75	a	a	a	a	a, t	t	t
ZAC90	10	-	90	a	a	a	a	a, t	a, t	t

АС – алюминаты кальция; а – аморфная фаза ZrO₂; t – тетрагональная фаза ZrO₂; m – моноклинная фаза ZrO₂; t () – процентное содержание тетрагональной фазы ZrO₂; * – следы.

Стабилизация метастабильной низкотемпературной t-ZrO₂ при высоких температурах в исследуемых образцах ZA и ZAC, очевидно, является следствием модифицирования катионами Al³⁺ и Ca²⁺ структуры образующегося диоксида циркония, что обеспечивается взаимодействием исходных компонентов Zr-Al-O- и Zr-Al-Ca-O-систем в условиях синтеза образцов. Влиянием этого фактора можно объяснить и повышение дисперсности ZrO₂. Определение размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) показало, что размер кристаллитов тетрагональной фазы ZrO₂ в образцах ZA и ZAC в интервале температур прокаливания 600-800°C был заметно меньше (6-12 нм), чем у образца Z (13-24 нм).

Взаимодействие гидроксида циркония с γ-Al₂O₃ или алюминатами кальция в условиях синтеза определяет изменение текстурных и кислотных характеристик Zr-Al-O- и Zr-Al-Ca-O-материалов (табл. 2) в зависимости от их состава. Отметим, что все изученные образцы ZA и ZAC характеризовались большей удельной поверхностью и большим объемом пор, чем образец индивидуального диоксида циркония Z. При этом в ряду полученных образцов наиболее развитой оказалась поверхность образцов, содержащих 25-50 мас.% ZrO₂, а наибольшее

общее количество кислотных центров наблюдалось у образцов ZA50 и ZAC50 с содержанием диоксида циркония 50 мас. %.

Исследование методом ТПД аммиака выявило значительные отличия кислотных свойств поверхности синтезированных образцов ZA и ZAC (рис. 1) от свойств поверхности индивидуальных диоксида циркония (Z), γ-Al₂O₃ (A) и алюминатов кальция (AC). Так, для ZrO₂ (рис. 1б) характерно наличие сильных кислотных центров, которым соответствуют интенсивные высокотемпературные пики десорбции с максимумами при 490 и 580°C и некоторого количества слабых и средних кислотных центров, проявляющихся десорбцией аммиака в интервале температур 100-400°C. Отметим, что пик при 490°C, наиболее интенсивный из характерных для ZrO₂, отсутствовал на кривых термодесорбции большинства образцов ZAC и ZA. В то же время с увеличением содержания ZrO₂ в синтезированных образцах ZA и ZAC отмечался значительный рост интенсивности пиков десорбции в низкотемпературной области, относящейся к слабым кислотным центрам. Изменялся контур кривой десорбции в сторону увеличения представительства наиболее слабых кислотных центров.

Таблица 2. Характеристики исследуемых образцов катализаторов, прокаленных при 400°C.

Образец	ZrO ₂ , мас. %	S _{БЭТ} , м ² /г	Объем пор, см ³ /г	Средний диаметр пор, нм	Общее кол-во кислотных центров, мкмоль/г
ZA75	25	258	0.30	4.68	54.1
ZA50	50	225	0.35	5.84	182.2
A	-	283	0.38	5.39	132.1
Z	100	144	0.19	4.75	86.9
ZAC90	10	161	0.19	4.39	47.38
ZAC75	25	212	0.20	3.80	81.14
ZAC50	50	293	0.22	3.20	100.3
AC	-	143	0.20	4.68	52.6

Анализ обсуждаемых спектров ТПД аммиака с применением программы Origin позволил выявить в результате проведенной деконволюции более узкие по температурному диапазону термодесорбционные пики и определить площади под ними. Это дало возможность рас-

считать количество кислотных центров и плотность их на поверхности образцов (табл. 3) для двух областей наиболее интенсивной десорбции аммиака: область А – от 50 до 450°C и область В – от 450 до 750°C, соответствующих десорбции аммиака со слабых брэнстедовских и

люисовских кислотных центров (область А) и сильных люисовских кислотных центров (область В).

Оказалось, что поверхность образца Z характеризуется наличием примерно равных количеств слабых и сильных кислотных центров, при этом количество и плотность сильных кислотных центров (область В) в несколько раз превосходят такие показатели для остальных образцов. Напротив, минимальное наличие

сильных кислотных центров наблюдалось у образца А ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), основное количество кислотных центров которого было представлены слабыми кислотными центрами (область А). В ряду всех представленных образцов следует отметить образец ZA50, обладающий наибольшим количеством и плотностью слабых кислотных центров, значительно превосходя по этим показателям $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

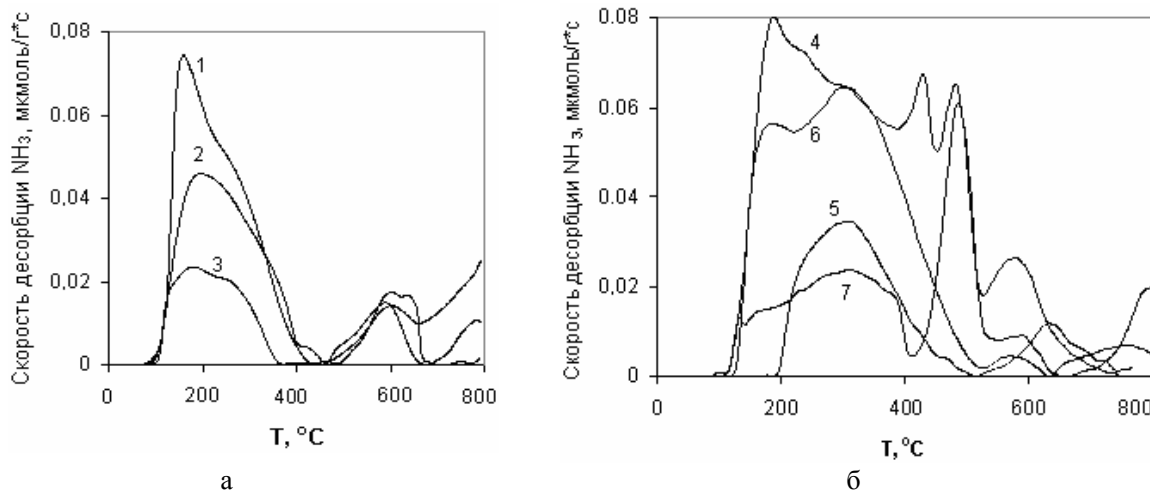


Рис. 1. Результаты ТПД NH_3 цирконийалюмокальциевых (а) и цирконийалюмооксидных образцов (б), прокаленных при температуре 400°C : 1 – ZAC50; 2 – ZAC75; 3 – ZAC90; 4 – ZA50; 5 – ZA75; 6 – А; 7 – Z.

Таблица 3. Результаты анализа спектров термопрограммируемой десорбции аммиака образцов катализаторов с применением программы Origin.

Катализатор	Область температур А ($50\text{--}450^\circ\text{C}$)		Область температур В ($450\text{--}750^\circ\text{C}$)	
	Кол-во кислотных центров мкмоль/г	Плотность кислотных центров, $10^{18}/\text{м}^2$	Кол-во кислотных центров, мкмоль/г	Плотность кислотных центров, $10^{18}/\text{м}^2$
ZA50	159.91	0.43	22.29	0.06
Z	42.57	0.18	44.33	0.19
ZAC90	32.55	0.12	14.83	0.06
ZAC75	69.30	0.20	11.84	0.03
ZAC50	85.92	0.18	14.38	0.03
AC	43.40	0.18	9.20	0.04
A	129.36	0.28	2.70	0.01

Каталитические свойства обсуждаемых образцов ZA и ZAC были изучены в процессе дегидратации метанола. Как видно из представленных на рис. 2 данных, наиболее высокие значения степени превращения метанола, находящиеся на уровне $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, во всем изученном диапазоне температур (объемная скорость 0.7 ч^{-1}) достигались на образцах бинарной системы ZA. Образцы ZAC приближались к этому уровню только при температурах 300°C и выше.

В отношении образования ДМЭ все синтезированные образцы характеризовались высокой селективностью – $99.8\text{--}99.9\%$, причем такого уровня показатели селективности достигали у образцов ZA при температурах $250\text{--}275^\circ\text{C}$, в отличие от $300\text{--}325^\circ\text{C}$, что наблюдалось у образцов $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и ZAC.

Наиболее высокий уровень производи-

тельности (при объемной скорости 0.7 ч^{-1}) по целевому продукту – ДМЭ – наблюдался (рис. 3) для образца ZA50, который значительно превышал производительность $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при температурах выше 250°C . Было определено также, что производительность по ДМЭ при объемной скорости 7 ч^{-1} и температуре 300°C для ZA50 составляла $3077\text{ г}_{\text{ДМЭ}}/\text{Л}_{\text{кат}}\cdot\text{ч}$, а производительность $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в тех же условиях составляла $2251\text{ г}_{\text{ДМЭ}}/\text{Л}_{\text{кат}}\cdot\text{ч}$.

Интересно отметить, что именно этот образец ZA50 в ряду всех обсуждаемых образцов обладал наибольшим общим количеством кислотных центров и наибольшей их плотностью на поверхности. Кроме того, именно этот образец отличается наибольшим количеством кислотных центров, проявляющихся термодесорбцией аммиака в низкотемпе-

ратурной области А. Это позволяет предположить, что способность активно и селективно вести дегидратацию метанола зависит от наличия на поверхности контакта определенной плотности именно слабых кислотных центров.

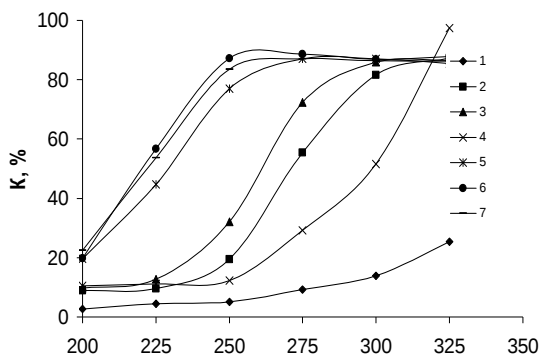


Рис. 2. Зависимость степени конверсии метанола от температуры (объемная скорость 0.7 ч^{-1}) для образцов катализаторов: 1 – Z; 2 – ZAC50; 3 – ZAC75; 4 – ZAC90; 5 – ZA50; 6 – ZA75; 7 – A

Сопоставление данных по кислотным свойствам поверхности всех представленных образцов и их активности дает основание считать, что основную роль в дегидратации метанола играют кислотные центры слабой и умеренной силы, что находит подтверждение и в литературных данных [18]. Так, преобладание слабых кислотных центров, проявляющихся десорбцией аммиака в области температур А, отличает, в частности, поверхность образца $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, для которого характерна высокая степень конверсии метанола. Напротив, наличие значительного количества сильных кислотных центров (в области температур В) у образца Z может быть причиной низкой активности ZrO_2 в данном процессе, а отсутствие таких сильных кислотных центров у образцов системы ZA и ZAC, наряду с увеличением представительства слабых кислотных центров, способствует проявлению высокой активности этих образцов.

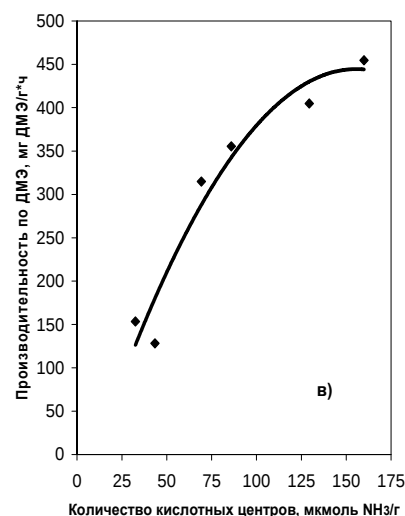
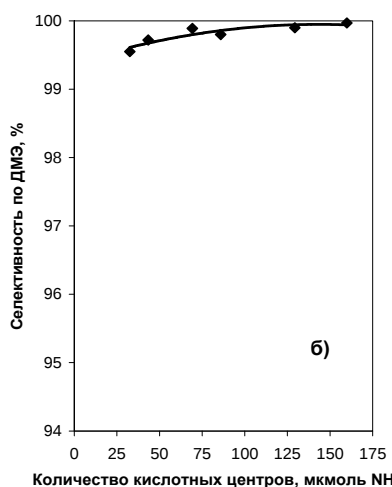
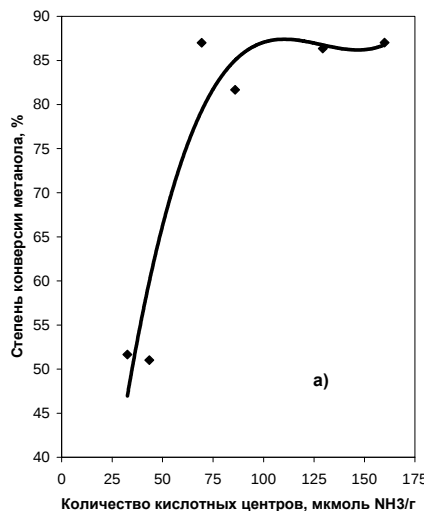


Рис. 4. Зависимость степени конверсии метанола (а), селективности по ДМЭ (б) и производительности по ДМЭ (в) от количества кислотных центров на поверхности катализатора в области А.

Как видно из зависимости, представленной на рис. 4а, уровень активности катализаторов, определенный по степени конверсии метанола, возрастает с увеличением количества кислотных центров, определенных по термодесорбции аммиака в диапазоне температур $50\text{--}450^\circ\text{C}$ (область А). Аналогичная зависимость наблюдается для производительности по ДМЭ (рис. 4в). Отметим, что селективность образования ДМЭ (рис. 4б) слабо зависит от изменения количества кислотных центров в области А. Сопоставление каталитических свойств изученных образцов и данных о количестве кислотных центров в области температур десорбции аммиака – $450\text{--}750^\circ\text{C}$ (область В) показало отсутствие четкой корреляции между активностью и селективностью катализаторов в синтезе ДМЭ при изменении количества сильных льюисовских кислотных центров.

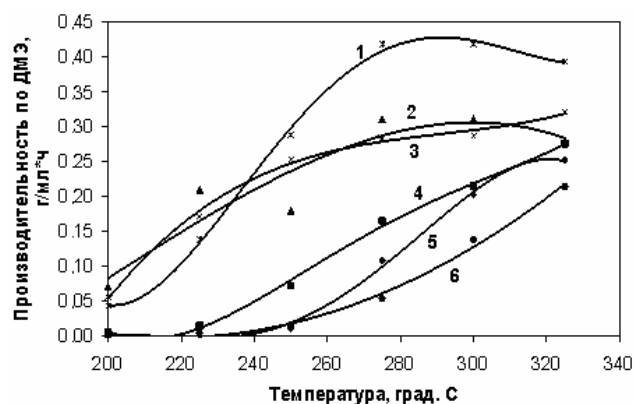


Рис. 3. Зависимость производительности по ДМЭ от температуры (объемная скорость 0.7 ч^{-1}) для образцов катализаторов: 1 – ZA75; 2 – A; 3 – ZA50; 4 – ZAC50; 5 – ZAC75; 6 – ZAC90.

Таким образом, представленные данные подтверждают ключевую роль слабых кислотных центров на поверхности контактов в процессе дегидратации метанола.

Выводы

Результаты проведенных исследований показали, что синтезированные Zr-Al-O- и Zr-Al-Ca-O-материалы, содержащие наноразмерный диоксид циркония, стабилизированный в низкотемпературной аморфной фазе, могут найти применение в качестве катализаторов для получения диметилового эфира путем дегидратации метанола. Активность таких катализаторов зависит от содержания диоксида циркония, которым определяются кислотные свойства поверхности контакта. Значения конверсии метанола и селективности в отношении диметило-

вого эфира и, в особенности, производительности по ДМЭ, достигаемые на образцах с 25-50 мас.% ZrO₂, находятся на уровне, характерном для γ -Al₂O₃, являющегося одним из традиционных дегидратирующих катализаторов, либо превышают его. Установлено, что важным фактором, определяющим активность катализатора в процессе дегидратации метанола, является повышенная плотность слабых кислотных центров, проявляющихся термодесорбцией аммиака при температурах ниже 450°C.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Розовский, А. Я. Синтез моторных топлив из природного газа / А. Я. Розовский // Химическая промышленность. – 2000. – № 3. – С. 3–11.
2. Разработка технологического процесса получения диметилового эфира с использованием бифункционального катализатора / Е. И. Бункина, А. П. Какичев, А. А. Лендер, Н. П. Павлова // Химическая промышленность. – 1999. – № 3. – С. 10–15.
3. Bifunctional catalysts for conversion of synthesis gas to dimethyl ether / Q. Ge, Y. Huang, F. Qui, Sh. Li // Appl. Catalysis. – 1998. – Vol. A167. – P. 23–30.
4. Synthesis of dimethyl ether (DME) from methanol over solid-acid catalysts / M. Xu, J. H. Lunsford, D. W. Goodman, A. Bhattacharyya // Appl. Catalysis. – 1997. – Vol. A149. – P. 289–301.
5. Антонюк, С. Н. Каталитические превращения метанола с целью получения метилформиата, диметилового эфира, монооксида углерода и водорода : автореф. дисс.... канд. техн. наук : 02.00.13 / Антонюк Сергей Николаевич. – М., 2005. – 24 с.
6. Каталитические свойства натрий-цирконий-молибдат-фосфата в реакциях превращения метанола / М. В. Суханов, И. А. Щелоков, М. М. Ермилова, Н. В. Орехова, В. И. Петьков, Г. Ф. Терещенко // ЖПХ. – 2008. – Т. 81, вып. 1. – С. 19–24.
7. Preparation of TiO₂-ZrO₂ mixed oxides with controlled acid-basic properties / M. E. Manriquez, T. Lopez, R. Gomez, J. Navarrete // J. Mol. Catal. – 2004. – Vol. A220. – P. 229–237.
8. Preparation, characterization and activity of CeO₂ – ZrO₂ catalysts for alcohol dehydration / V. Solinas, E. Rombi, I. Ferino, M. G. Cutrufello, G. Colon, J. A. Navio // J. Mol. Catal. – 2003. – Vol. A204-205. – P. 629–635.
9. Харланов, А. Н. Влияние модифицирования оксидом индия на фазовый состав, структуру гидроксильного покрова и электроноакцепторные свойства диоксида циркония / А. Н. Харланов, А. О. Туракулова, В. В. Лунин // Кинетика и катализ. – 2004. – Т. 45, № 2. – С. 278–283.
10. Characterization and catalytic application of homogeneous nano-composite oxides ZrO₂ – Al₂O₃ / G. Li, W. Li, M. Zhang, K. Tao // Catal. Today. – 2004. – Vol. 93-95. – P. 595–601.
11. Characterization of Al₂O₃ – ZrO₂ mixed oxide catalytic supports prepared by sol-gel method / T. Klimova, M. L. Rojas, P. Castillo, R. Cuevas, J. Ramirez // Micropor. Mesopor. Mater. – 1998. – Vol. 20. – P. 293–306.
12. The nature of Cu/ZrO₂ catalyst: experimental and theoretical studies / G. Wu, Yu. Sun, Y.-W. Li, H. Jiao, H.-W. Xiang, Yu. Xu // J. Molecular Structure (Theochem). – 2003. – Vol. 626. – P. 287–293.
13. Dominguez, J. M. Surface and catalytic properties of Al₂O₃-ZrO₂ solid solutions prepared by sol-gel methods / J. M. Dominguez, J. L. Hernandez, G. Sandoval // Appl. Catalysis. – 2000. – Vol. A197. – P. 119–130.
14. Круглова, М. А. Синтез цирконийалюминиевой оксидной системы и исследование ее формирования / М. А. Круглова, М. П. Ярошенко // ЖПХ. – 2007. – Т. 80, вып. 9. – С. 1425–1431.
15. Круглова, М. А. Синтез и свойства цирконийсодержащих материалов, полученных с использованием алюминатов кальция / М. А. Круглова, М. П. Ярошенко // ЖПХ. – 2008. – Т. 81, вып. 12. – С. 1953–1960.
16. Химия цементов / под ред. Х. Ф. У. Тейлора. – М. : Изд-во литературы по строительству, 1969. – 502 с.
17. Якерсон, В. И. Цементсодержащие катализаторы / В. И. Якерсон, Е. З. Голосман // Успехи химии. – 1990. – Т. 59, вып. 5. – С. 778–806.
18. Surface properties and catalytic activity of TiO₂-ZrO₂ mixed oxides in dehydration of methanol to dimethyl ether / V. Vishwanathan, H.-S. Roh, J.-W. Kim, K.-W. Jun // Catal. Lett. – 2004. – Vol. 96, № 1-2. – P. 23–28.