

shown that participation of the acetates of hydroxytoluenes in the reaction with ozone in acetic acid gets isomeric acetoxybenzoic acids as products of the oxidation of methyl-groups. In a case of the oxidation in the presence of cobalt acetate (II) selectivity of the process leads 55–87 %, and involving kalium bromide to the system — 66–97 %. The mechanism of oxidatively-reduce catalysis has been proposed to extend experimental results.

1. *Разумовский С.Д., Заиков Г.Е.* Озон и его реакции с органическими соединениями. -М.: Наука, 1974.
2. *Bailey P.S.* Ozonation in organic chemistry. Non-olefinic Compounds. -New-York; London: Academ. Press, 1982. -Vol. 2.
3. *Галстян Г.А., Тюпало Н.Ф., Разумовский С.Д.* Озон

и его реакции с ароматическими соединениями в жидкой фазе. -Луганск: ВУНУ, 2004.

4. *Рубцов М.В., Байчиков А.Г.* Синтетические химико-фармацевтические препараты. -М.: Медицина, 1971.
5. *Ворожцов Н.Н.* Основы синтеза промежуточных продуктов и красителей. -М.: Госхимиздат, 1955.
6. *Галстян А.Г., Седих Г.О., Галстян Г.А.* // Укр. хім. журн. -2007. -**73**, № 6. -С. 104—109.
7. *Эмануэль Н.М., Денисов Е.Т., Майзус Э.К.* Цепные реакции окисления углеводов в жидкой фазе. -М.: Наука, 1965.
8. *Катица У.* // J. Catal. -1974. -**33**, № 3. -Р. 480.
9. *Захаров И.В., Галетий Ю.В.* // Нефтехимия. -1978. -**18**, № 4. -С. 615—621.
10. *Эмануэль Н.М., Кнорре Д.Г.* Курс химической кинетики. -М.: Высш., шк., 1969.

Інститут хімічних технологій Східноукраїнського національного університету ім. В. Даля, Рубіжне

Надійшла 01.06.2009

УДК 661.183.2+541.128.13

В.Е. Дюк, Л.Н. Грищенко, В.К. Яцимирский, В.З. Радкевич, Т.В. Чернявская

НОВЫЕ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО АКТИВИРОВАННОГО УГЛЯ

Синтезированы образцы на основе модифицированного косточкового активированного угля (КАУ) с нанесенными кислотными центрами и изучены их каталитические свойства в реакциях дегидратации изопропилового спирта и получения метил-трет-амилового эфира. Показано, что данные системы содержат значительное количество кислотных центров и обладают высокой термической стабильностью. Максимумы разложения кислотных центров образцов соответствуют 320 и 420 °С, что существенно ниже, чем температуры, необходимые для проведения исследуемых реакций. Системы на основе КАУ являются эффективными низкотемпературными гетерогенными катализаторами реакций кислотно-основного типа.

Кислотно-основные катализаторы широко используются в таких промышленно важных процессах, как этерификация, гидролиз, дегидратация, алкилирование, изомеризация [1, 2]. Закрепление активного компонента на носителе позволяет существенно упростить стадию отделения получаемых продуктов от катализатора, а также избежать ряда проблем, свойственных гомогенному катализу — утилизации кислотных отходов, необходимости использования коррозионноустойчивого оборудования и т.д. В связи с этим перспективным направлением является создание кислотно-основных низкотемпературных гетерогенно-каталитических систем, в том числе и на основе модифицированного активированного угля (АУ) [3—

5]. АУ обладает развитой поверхностью, высокой механической, термической и гидролитической устойчивостью и содержит на поверхности группы, пригодные для модифицирования.

Целью данной работы было получение образцов модифицированного активированного угля и изучение их физико-химических свойств и каталитической активности в реакциях кислотно-основного катализа — дегидратации изопропилового спирта и получения метил-трет-амилового эфира (МТАЭ).

Исходным материалом служил косточковый активированный уголь (КАУ). Были синтезированы и исследованы образцы с сорбированными и химически закрепленными на их поверхности кис-

© В.Е. Дюк, Л.Н. Грищенко, В.К. Яцимирский, В.З. Радкевич, Т.В. Чернявская, 2010

лотными центрами. Для получения на поверхности угля высокого содержания привитых кислотных групп применяли следующие методы: сульфирование олеумом и хлорсульфоновой кислотой; обработку парами серы при 650 °С с последующим окислением различных форм серы до сульфогрупп пероксидом водорода; нанесение α -метилстирола с последующей полимеризацией на поверхности и сульфированием полученного композита олеумом [6]. Соответствующие образцы обозначены следующим образом: КАУ/SO₃, КАУ/ClSO₃H, КАУ/S-H₂O₂, КАУ-ПМС/SO₃.

Для сравнительной характеристики исследовали также свойства образцов, полученных пропиткой серной и фосфорновольфрамовой кислотами, а также образцов, синтезированных окислением КАУ растворами HNO₃ и H₂O₂ (образцы КАУ/H₂SO₄, КАУ/H₇[P(W₂O₇)₆], КАУ-HNO₃, КАУ-H₂O₂ соответственно) [6]. Полученные системы были исследованы методами химического анализа (ХА), термодесорбции с ИК-регистрацией продуктов (ТПДИК), термопрограммированной десорбционной масс-спектрометрии (ТПДМС) [7]. Методом ХА определяли количество серы и вольфрама (точность определения приблизительно 1 %); методом ТПДИК — концентрацию SO₂, образующегося при разложении поверхностных серосодержащих групп и сорбированной серной кислоты (точность определения — около 5 %), а также температуры максимумов разложения различных поверхностных групп (точность определения ~ 5 °С). Удельную поверхность образцов ($S_{уд}$) определяли методом тепловой десорбции аргона.

Газофазную модельную реакцию — дегидратацию изопропилового спирта изучали на проточной установке в условиях равномерного нагрева со скоростью 5 °С/мин в интервале температур 25—200 °С. Концентрацию продукта — пропилена определяли с помощью ИК-спектрометра на частоте поглощения (ν) 3105 см⁻¹. Мерой каталитической активности служила температура 100 %-го превращения спирта в пропилен ($T_{100\%}$).

Для жидкофазной модельной реакции синтеза МТАЭ исходными реагентами служили метанол и смеси метилбутенов, полученные в результате варьирования условий процесса дегидратации изоамилового спирта. Исследования проводили на проточной установке при температурах 80—140 °С, давлении 8 атм, скорости подачи сырья 6 см³/ч и мольном соотношении метилбутены: метанол 1:1. Состав смеси реагентов и про-

дуктов определяли хроматографически.

На рис. 1 приведены температурные зависимости потери массы исходного и окисленных КАУ, а также образцов с нанесенным α -метилстиролом. Видно, что в зависимости от условий обра-

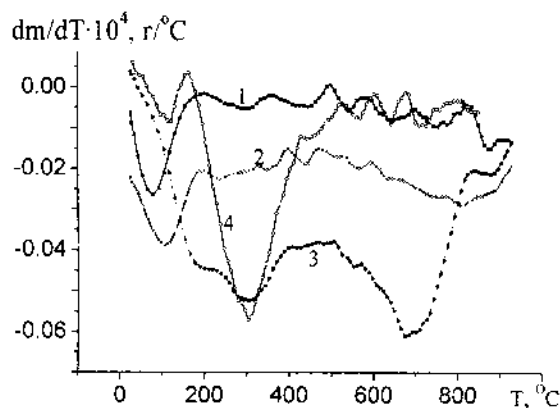


Рис. 1. Температурные зависимости изменения массы образцов: 1 — КАУ; 2 — КАУ-H₂O₂; 3 — КАУ-HNO₃; 4 — КАУ-ПМС.

ботки полученные образцы отличаются термохимическими и структурными характеристиками (табл. 1). Окисление концентрированной HNO₃ и нанесение α -метилстирола приводят к уменьшению $S_{уд}$ в 2—3 раза. Для остальных образцов $S_{уд}$ уменьшается на 5—30 %. Методом ТПДИК показано, что окисление приводит к увеличению содержания кислорода в образцах в 3—7 раз. При окислении КАУ пероксидом водорода существенно увеличивается концентрация гидроксильных групп (в 4 раза) и несколько возрастает концен-

Т а б л и ц а 1

Содержание кислорода, удельная поверхность ($S_{уд}$) и суммарный объем пор по воде (V_s) в зависимости от вида обработки КАУ

Образец	O, % ат	$S_{уд}$, м ² /г	V_s , см ³ /г
КАУ	2.2	1350	0.41
КАУ-H ₂ O ₂ (10 %)	3.5	1340	0.39
КАУ-H ₂ O ₂ (30 %)	7.3	1170	0.35
КАУ-HNO ₃ (5 %)	6.8	1050	0.39
КАУ-HNO ₃ (10 %)	13.5	850	0.38
КАУ-HNO ₃ (30 %)	17.1	470	0.34
КАУ-ПМС	2.1	695	0.34

Т а б л и ц а 2

Концентрация привитой серы $c(S)$, параметры термодесорбционных процессов и каталитическая активность модифицированного КАУ

Образец	$c(S)$, ммоль/г	$T=200-500\text{ }^{\circ}\text{C}$				$c(\text{CO})$, ммоль/г	$T_{100\%}$, $^{\circ}\text{C}$
		Δm , г	$c(\text{CO}_2)$	$c(\text{SO}_2)$	$T_{\text{макс}}(\text{SO}_2)$, $^{\circ}\text{C}$		
			ммоль/г				
КАУ	—	0.008	0.11	—	—	0.76	>400
КАУ- H_2O_2	—	0.023	0.52	—	—	1.87	>300
КАУ- HNO_3	—	0.132	2.48	—	—	4.29	>350
КАУ/ SO_3H	0.32	0.025	0.21	0.25	340 440	2.18	250
КАУ/ H_2SO_4	0.98	0.096	0.56	0.94	325	1.39	170
КАУ- $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$	1.05	0.220	2.95	1.02	330	3.52	160
КАУ-ПМС/ SO_3	0.99	0.085	0.61	0.89	320 420	1.34	155
КАУ/ $\text{S-H}_2\text{O}_2$	3.30	0.089	0.82	0.82	300 400	1.48	160

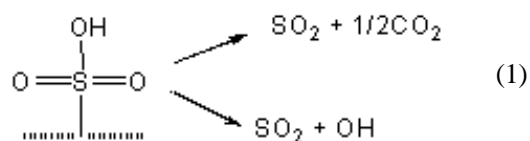
трация всех остальных типов групп. Для КАУ- HNO_3 характерным является увеличение концентрации карбоксильных (больше, чем на порядок), а также гидроксильных (в 6 раз) групп.

При нанесении на КАУ α -метилстирола (1 ммоль/г) с последующей полимеризацией образуются устойчивые формы с общим максимумом десорбции $300-320\text{ }^{\circ}\text{C}$ (рис. 1), что свидетельствует об образовании в поверхностном слое поли- α -метилстирола. Этот факт подтверждается также методом ТПДМС — в интервале температур до $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ происходит интенсивная десорбция алкановых и алкеновых фрагментов при m/z 29, 27, 15, 14, 12.

На основе этих образцов были получены системы, содержащие нанесенные кислотные центры. В табл. 2 приведены параметры, характеризующие как содержание различных функциональных групп в поверхностном слое модифицированного КАУ, так и процессы деструкции этих центров. Для всех образцов с S-содержащими кислотными центрами интервал разложения ($200-500\text{ }^{\circ}\text{C}$) практически одинаков, продуктом разложения во всех случаях был SO_2 , при этом разрушение кислотных центров в этом интервале температур сопровождается выделением заметного количества CO_2 .

Как видно из табл. 2, сульфирование КАУ олеумом и хлорсульфоновой кислотой ведет к присоединению незначительного количества серы ($c(S)=0.25-0.35$ ммоль/г). Методом ТПДИК на

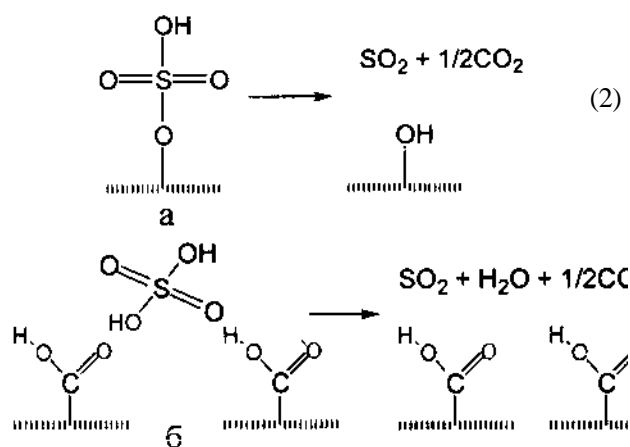
КАУ/ SO_3 и КАУ/ ClSO_3H найдены два типа достаточно устойчивых кислотных центров. Они разлагаются в температурном интервале $200-500\text{ }^{\circ}\text{C}$ с выделением SO_2 и CO_2 ($T_{\text{макс}}(\text{SO}_2)$ равна 340 и $440\text{ }^{\circ}\text{C}$). Потеря массы (Δm) при этом отвечает общему количеству выделившихся SO_2 и CO_2 (табл. 2), что свидетельствует об окислении поверхности при термическом разрушении $-\text{SO}_3\text{H}$ -групп (схема (1)). Выделение CO_2 , связанное с разрушением кислотных центров, составляет 0.10 ммоль/г (разность $c(\text{CO}_2)$ для КАУ/ SO_3 и КАУ). Эта величина соответствует схеме разложения $-\text{SO}_3\text{H}$ -групп в количестве приблизительно 0.3 ммоль/г:



По сравнению с исходным КАУ общая потеря массы для этих образцов в интервале температур $150-850\text{ }^{\circ}\text{C}$ увеличивается в 2—3 раза за счет поверхностных кислородсодержащих комплексов с температурой разложения выше $450\text{ }^{\circ}\text{C}$. Эти комплексы разлагаются в интервале $500-800\text{ }^{\circ}\text{C}$ с образованием CO . Общее выделение CO для образца КАУ/ SO_3H по сравнению с исходным выше в 2.5 раза, что указывает на окисление поверхности КАУ с образованием $-\text{OH}$ -групп в процессе модифицирования. Невысокая концентрация $-\text{SO}_3\text{H}$ -групп в образцах связана с низким содержанием

“ароматического” водорода и, возможно, с прохождением параллельного процесса окисления поверхности.

При пропитке КАУ и КАУ- HNO_3 рассчитанным количеством концентрированного раствора серной кислоты получены образцы, содержащие около 1 ммоль/г сильнокислотных групп (по данным ТПДИК). Системы с нанесенной серной кислотой характеризуются наличием широкого максимума выделения SO_2 при сравнительно невысоких температурах ($T_{\text{макс}}(\text{SO}_2) = 325\text{—}330\text{ }^\circ\text{C}$). Для нанесенной серной кислоты это либо сульфэфирные группы (а), возникающие при нагревании в результате взаимодействия H_2SO_4 и некоторых $-\text{OH}$ -групп поверхности, либо сорбированная серная кислота (б), закрепленная на поверхностных кислородсодержащих группах с помощью водородных связей (схема (2)). Термическая устойчивость этих центров близка, однако разложение форм (а) и (б) приводит к различным соотношениям $\text{SO}_2:\text{CO}_2:\text{H}_2\text{O}$ в продуктах десорбции:



Центрами адсорбции серной кислоты могут выступать любые группы, образующие водородные связи с H_2SO_4 .

Увеличение $c(\text{CO}_2)$ в интервале $200\text{—}500\text{ }^\circ\text{C}$ для этих образцов относительно исходных матриц (КАУ или КАУ- HNO_3) составляет $0.45\text{—}0.47$ ммоль/г, что примерно в два раза меньше концентрации $c(\text{SO}_2)$ и соответствует предложенной схеме (2). Исходя из найденных для температурного интервала $200\text{—}500\text{ }^\circ\text{C}$ общей потери массы (Δm), концентрации кислотных центров и $c(\text{CO}_2)$, для КАУ/ H_2SO_4 и КАУ- $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ (табл. 2) определено соотношение поверхностных форм кислотного центра.

С учетом данных для исходного КАУ потеря

массы в результате разложения кислотных центров для КАУ/ H_2SO_4 составляет 0.088 г, а выделение CO_2 — 0.45 ммоль/г. Разложение 0.94 ммоль/г центров типа (а) и (б) дает потерю массы: $\Delta m_a = 0.94 \cdot M(\text{SO}_2) + 0.45 \cdot M(\text{CO}_2) = 0.080$ г и $\Delta m_b = 0.94 \cdot M(\text{SO}_2) + 0.45 \cdot M(\text{CO}_2) + 0.94 \cdot M(\text{H}_2\text{O}) = 0.0969$ г, соответственно $M(\text{SO}_2)$, $M(\text{CO}_2)$ и $M(\text{H}_2\text{O})$ — молекулярные массы продуктов десорбции. Таким образом, доля центров типа (а) составляет 53%. Аналогично для КАУ- $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ будем иметь: $\Delta m = 0.22 - 0.132 = 0.088$ г, $\Delta m_a = 1.02 \cdot M(\text{SO}_2) + 0.47 \cdot M(\text{CO}_2) = 0.086$ г и $\Delta m_b = 1.02 \cdot M(\text{SO}_2) + 0.47 \cdot M(\text{CO}_2) + 1.02 \cdot M(\text{H}_2\text{O}) = 0.1044$ г. Следовательно, нанесение серной кислоты на окисленную поверхность КАУ ведет к образованию лишь сульфэфирных групп. Необходимо также отметить, что при пропитке серной кислотой окисленных матриц почти отсутствует их дополнительное окисление с образованием высокотемпературных кислородсодержащих комплексов, на что указывает практически одинаковый ход зависимостей потери массы при $T > 650\text{ }^\circ\text{C}$ для КАУ- HNO_3 и КАУ- $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$.

В образце КАУ/ $\text{S-H}_2\text{O}_2$ (табл. 2) содержание серы по данным ХА составляет до 3 ммоль/г, в то время как концентрация SO_2 по данным ТПДИК равна 0.82 ммоль/г. Такое различие связано с неполным окислением поверхностных серосодержащих групп и наличием в образце наряду с сульфогруппами значительного количества полисульфидов, интеркалированной серы и т.д. Полученные на поверхности этого образца кислотные центры имеют два температурных максимума разложения: — 320 и $420\text{ }^\circ\text{C}$. Высокотемпературные центры более устойчивы, чем нанесенная H_2SO_4 , что позволяет отнести их к сульфогруппам. Общий вид температурных зависимостей изменения массы и выделения CO при температуре более $600\text{ }^\circ\text{C}$ близок к соответствующим кривым для КАУ- H_2O_2 , что свидетельствует о незначительном влиянии нанесенной серы на процесс окисления поверхности под действием пероксида водорода.

Концентрация сульфогрупп для КАУ-ПМС/ SO_3 по данным ТПДИК составляет 0.89 ммоль/г. Наблюдается также значительное общее выделение CO и CO_2 , что указывает на интенсивное окисление поверхности КАУ как во время модифицирования (обработка олеумом), так и при разложении сульфогрупп. Зафиксированное в интервале $200\text{—}400\text{ }^\circ\text{C}$ уменьшение потери массы для КАУ-ПМС/ SO_3 , по сравнению с КАУ-ПМС, является следствием стадии сульфирования, сопрово-

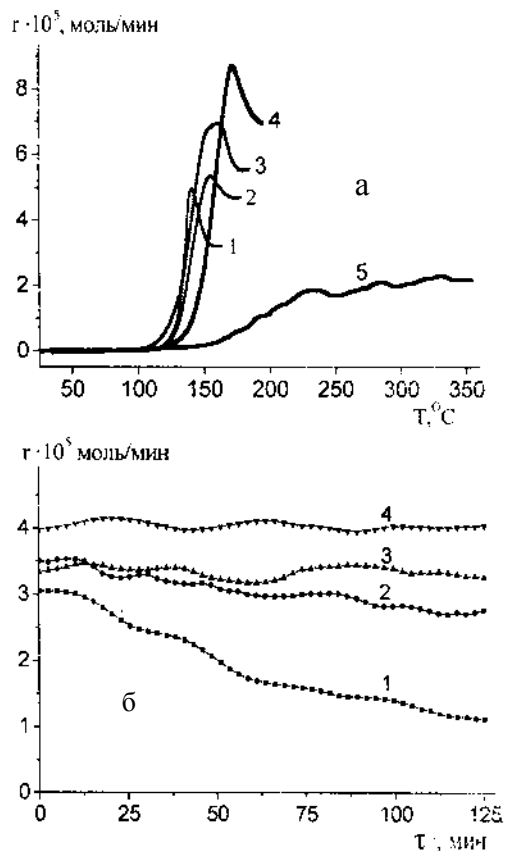


Рис. 2. Зависимости скорости образования пропилена от температуры (а): 1 — для КАУ/ $H_7[P(W_2O_7)_6]$; 2 — КАУ-ПМС/ SO_3 ; 3 — КАУ/ $S-H_2O_2$; 4 — КАУ/ H_2SO_4 ; 5 — КАУ- HNO_3 и от времени (б): 1 — для КАУ/ H_2SO_4 ; 2 — КАУ/ $S-H_2O_2$; 3 — КАУ-ПМС/ SO_3 (140 °C); 4 — КАУ/ $H_7[P(W_2O_7)_6]$ (130 °C).

ждающей переходом в раствор наименьших молекул полимера. Согласно данным ТПДИК, предварительное нанесение α -метилстирола с последующей полимеризацией и сульфированием ведет к получению термически устойчивых кислотных групп ($T_{\text{макс}}(SO_2) = 300\text{—}400$ °C). Для образцов КАУ/ $S-H_2O_2$ и КАУ-ПМС/ SO_3 потери массы, $c(SO_2)$ и $c(CO_2)$ в интервале 200—500 °C согласуются с предложенными схемами (1) и (2) разложения кислотных центров.

Для каталитических исследований были отобраны образцы КАУ/ $S-H_2O_2$, КАУ-ПМС/ SO_3 и КАУ/ H_2SO_4 как имеющие наибольшую концентрацию (до 1 ммоль/г) S-содержащих кислотных центров. Активность этих образцов сравнивалась с активностью КАУ- HNO_3 (содержит около 1.5 ммоль/г карбоксильных групп) и КАУ/

($H_7[P(W_2O_7)_6]$) (концентрация нанесенной фосфорновольфрамовой кислоты в пересчете на WO_3 составляет 1.3 ммоль/г). Нанесение $H_7[P(W_2O_7)_6]$ на поверхность КАУ не приводит к существенным изменениям в температурных зависимостях до 550—600 °C по сравнению с исходным КАУ. При более высоких температурах происходит окисление поверхности КАУ фосфорновольфрамовой кислотой с выделением CO и CO_2 .

На рис. 2, а приведены температурные зависимости скорости дегидратации изопропилового спирта на модифицированном КАУ. Для всех образцов (кроме КАУ- HNO_3) наблюдается 100 %-е превращение спирта в пропилен. Для КАУ/ $H_7[P(W_2O_7)_6]$, КАУ-ПМС/ SO_3 , КАУ/ $S-H_2O_2$ и КАУ/ H_2SO_4 температура 100 %-го превращения спирта в пропилен ($T_{100\%}$) находится в интервале 150—170 °C (табл. 2). Ряд каталитической активности модифицированного КАУ в дегидратации спирта имеет вид: КАУ/ $H_7[P(W_2O_7)_6]$ > КАУ-ПМС/ SO_3 > КАУ/ $S-H_2O_2$ > КАУ/ H_2SO_4 >> КАУ- HNO_3 . Следует отметить, что образец КАУ- HNO_3 , содержащий большое количество карбоксильных групп, имеет очень низкую активность, что связано с невысокой кислотностью карбоксильных групп по сравнению с сульфогруппами и другими S-содержащими кислотными центрами.

Каталитическая активность для образцов с нанесенной серной кислотой существенно изменяется в пределах нескольких циклов “нагрев-охлаждение” ($T_{100\%}$ увеличивается на 5—10 °C), что свидетельствует о дезактивации (разрушении) этих кислотных центров в реакционной среде. Поэтому, кроме каталитической активности, была также изучена термостабильность образцов. Критерием термостабильности было изменение скорости во время работы, когда реализуется 50—80 %-е превращение изопропанола. На рис. 2, б показаны зависимости скорости образования пропилена от времени при постоянной температуре. Видно, что каталитическая активность остается постоянной для КАУ-ПМС/ SO_3 и КАУ/ $H_7[P(W_2O_7)_6]$, в случае КАУ/ $S-H_2O_2$ незначительно уменьшается, а для КАУ/ H_2SO_4 за 2 ч уменьшается почти в 3 раза.

Активность полученных S-содержащих каталитических систем была исследована в реакции синтеза МТАЭ. Как видно из приведенных данных (рис. 3), максимальный выход МТАЭ наблюдается при температурах 110—130 °C для КАУ/ $H_7[P(W_2O_7)_6]$, КАУ-ПМС/ SO_3 и КАУ/ $S-H_2O_2$. В

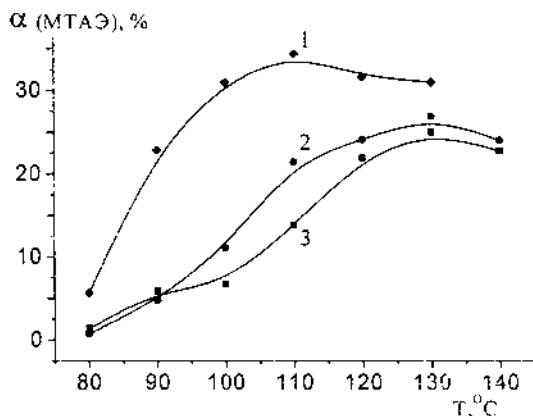


Рис. 3. Зависимость выхода МТАЭ от температуры: 1 — для КАУ/Н₇[P(W₂O₇)₆]; 2 — КАУ-ПМС/SO₃; 3 — КАУ/S-H₂O₂.

этом же температурном интервале происходит максимальная конверсия метилового спирта и метилбутенов. Дальнейшее повышение температуры приводит к снижению содержания целевого продукта в катализате за счет реакции разложения эфира, что свидетельствует о приближении системы к термодинамическому равновесию. В случае КАУ/Н₂SO₄ в исследованном интервале температур МТАЭ практически не образуется, наблюдаются лишь его небольшие следовые количества, что связано с быстрой дезактивацией данного образца и вероятным разрушением поверхностного слоя КАУ.

Наиболее активным в этой реакции оказался образец КАУ/Н₇[P(W₂O₇)₆] за счет высокой концентрации и кислотности нанесенной фосфорновольфрамовой кислоты. Ряд каталитической активности для образцов модифицированного КАУ в реакции синтеза МТАЭ соответствует приведенному выше ряду для дегидратации спирта.

Таким образом, показана принципиальная возможность синтеза эффективных низкотемпературных гетерогенно-каталитических систем на основе модифицированного активированного угля. Данные системы проявляют высокую активность

в кислотно-основных каталитических реакциях и характеризуются существенной термической стабильностью.

РЕЗЮМЕ. Синтезовано зразки на основі модифікованого кісточкового активованого вугілля (КАВ) з нанесеними кислотними центрами та досліджено їх каталітичні властивості в реакціях дегідратації ізопропілового спирту та отримання метил-трет-амілового етеру. Показано, що одержані системи містять значну кількість кислотних центрів і мають високу термічну стабільність. Максимуми розкладу кислотних центрів зразків складають 320 та 420 °С і є суттєво нижчими, ніж температури, що відповідають умовам проведення досліджуваних реакцій. Отримані системи на основі КАВ є перспективними низькотемпературними гетерогенними ката-лизаторами реакцій кислотно-основного типу.

SUMMARY. The samples of modified fruit stone activated carbon (KAU) supported with acidic centers were synthesized and their catalytic activity in isopropyl alcohol dehydration and methyl-t-amyl ether synthesis were studied. It is shown that these systems have significant amount of acidic centers and possess high thermal stability. The maximum of decomposition temperatures are 320 and 420 °C that are much lower than temperatures of reaction studied. Obtained systems based on KAU are perspective low temperature heterogenous catalysts of acid-base reactions.

1. Стайлз Э.Б. Носители и нанесенные катализаторы. -М.: Химия, 1991.
2. Танабе К. Катализаторы и каталитические процессы. -М.: Мир, 1993.
3. Hara M., Yoshida T., Takagaki A. et al. // *Angewandte Chem.* -2004. -**43**, № 22. -P. 2955—2958.
4. Toda M., Takagaki A., Okamura M. et al. // *Nature.* -2005. -**438**, №10. -P. 178.
5. Feng Peng, Lei Zhang, Hongjuan Wang et al. // *Carbon.* -2005. -**43**. -P. 2405—2408.
6. Яцимирский В.К., Безуглая Т.Н., Диук В.Е. Гомолюк Л.Н. // *Укр. хим. журн.* -2007. -**73**, № 1-2. -С. 25—31.
7. Диук В.С., Гриценко Л.М., Савицька А.М., Яцимирський В.К. // *Вопросы химии и хим. технологии.* -2008. -№ 2. -С. 96—101.
8. Диук В.С., Задерко О.М., Гриценко Л.М. та інші. // *Укр. хим. журн.* -2009. -**75**, № 11. -С. 43—47.