

УДК 542.924:547.279.3:547.279.1

Каталитическая переработка диметилдисульфида в диметилсульфид

А. В. МАШКИНА

*Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН,
Проспект Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090 (Россия)**E-mail: amash@catalysis.ru*

(Поступила 11.04.11)

Аннотация

Исследованы закономерности превращения диметилдисульфида в среде гелия в присутствии твердых катализаторов, различающихся кислотно-основными свойствами. Катализаторы, содержащие на поверхности преимущественно бренstedовские кислотные центры или сильные основные центры, обладают низкой активностью. Под действием слабых льюисовских кислотных центров диметилсульфид образуется с низкой скоростью, но с увеличением силы этих центров скорость образования диметилсульфида растет. Для проявления катализатором высокой активности в образовании диметилсульфида необходимо наличие на его поверхности как сильных льюисовских и бренstedовских кислотных центров, так и основных центров умеренной силы. Результаты кинетических исследований свидетельствуют о том, что до 200 °С реализуется параллельная схема реакции, а при более высокой температуре – последовательная. Порядок реакции в зависимости от концентрации субстрата изменяется от первого до нулевого. Скорость образования диметилсульфида увеличивается с ростом температуры, кажущаяся энергия активации составляет (55 ± 1) кДж/моль. Селективность образования диметилсульфида при полной конверсии субстрата достигает 50–60 %.

Ключевые слова: катализаторы, диметилдисульфид, диметилсульфид

ВВЕДЕНИЕ

Масштабы добычи и переработки меркаптансодержащих газоконденсатов, нефтей и нефтепродуктов неуклонно возрастают. Ввиду того что при их добыче, переработке, транспортировке и хранении возникает ряд экологических и технологических проблем, данные продукты подвергают демеркаптанизации, в последнее время с использованием окислительных методов [1]. Утилизация огромного количества образующихся при окислении низших диалкилдисульфидов ($R = C_1-C_4$) представляет собой непростую задачу. При их сжигании выделяются сероводород, диоксид серы, карбонильные и другие соединения, сильно загрязняющие атмосферу.

Предпринимаются попытки использовать неразрушенные дисульфиды. Так, выделен-

ный из смеси диметилдисульфид (ДМДС) предлагают использовать в качестве одоранта природного газа, ингибитора коксообразования при пиролизе углеводородного сырья и как осерняющий агент для катализаторов гидроочистки [2]. В то же время полученный при сероочистке ДМДС можно использовать в качестве доступного и дешевого сырья для синтеза востребованных тиосоединений, в частности диметилсульфида (ДМС). Последний находит широкое применение, например для получения диметилсульфоксида – растворителя в ряде производств, лекарственного препарата, экстрагента металлов и ароматических углеводородов.

Имеются сведения об образовании ДМС при разложении ДМДС в присутствии твердых катализаторов. Превращение ДМДС в среде водорода при 180–260 °С в присут-

ствии нанесенных на носители сульфидов Pd, Rh, Ru, Ni, Co, Mo, W, Ni(Co)Mo приводит к его гидрогенолизу с образованием главным образом метантиола (МТ); в качестве побочного продукта образуется ДМС с выходом не более 5 мол. % [3–5]. При небольшом содержании H_2 в N_2 (2 : 1) выход ДМС повышается до 7–11 мол. % [6]. Более значительное увеличение выхода ДМС наблюдается при проведении реакции в инертной среде при 350 °С в присутствии цеолита, Al_2O_3 , чистого или модифицированного оксидами Mo, K, Na [7]. Реакция синтеза ДМС путем разложения ДМДС под действием твердых катализаторов до конца не исследована.

В настоящей работе с целью выявления условий получения ДМС с повышенным выходом исследованы закономерности гетерогенно-каталитического превращения ДМДС в среде гелия.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использованы реактивы квалификации “ч.”. В качестве катализаторов применяли готовые соединения: $\gamma-Al_2O_3$ ($S_{уд} = 275 \text{ м}^2/\text{г}$), цеолиты NaX ($S_{уд} = 800 \text{ м}^2/\text{г}$) и HZSM-5, Si/Al = 17 ($S_{уд} = 500 \text{ м}^2/\text{г}$). Перед измерением активности эти катализаторы прокаливали в токе сухого воздуха при 400–500 °С в течение 5 ч. Нанесенные катализаторы готовили методом пропитки носителей – $\gamma-Al_2O_3$ и SiO_2 ($S_{уд} = 310 \text{ м}^2/\text{г}$) – по влагоемкости водными растворами различных соединений: H_2SO_4 , H_3PO_4 , $H_4SiW_{12}O_{40}$, HSiW, K_2WO_4 , NaOH, $Cr(NO_3)_3$, $Co(CH_3CO_2)_2$. Образцы сушили на воздухе при комнатной температуре в течение 12 ч, затем в течение 5 ч при 110–120 °С и подвергали термообработке в течение 5 ч. Нанесенные на носитель HSiW, H_3PO_4 прокаливали в среде He при 300 °С, K_2WO_4 – при 400 °С; остальные образцы прокаливали в токе воздуха при 500 °С. Содержание кислот на носителях составляло, мас. %: HSiW 25, H_3PO_4 30, H_2SO_4 10, K_2WO_4 20, Na 0.02 и 1.7.

Каталитические опыты проводили в проточной установке при атмосферном давлении. В термостатированный сатуратор, заполненный ДМДС, подавали гелий, затем газ направляли в обогреваемый реактор с катализатором с размером зерен 0.25–0.5 мм. Через

30 мин после начала подачи смеси в реактор отбирали пробу исходной смеси и продуктов реакции для анализа. По умолчанию начальная концентрация ДМДС составляла (1.6 ± 0.2) об. %.

Продукты реакции идентифицировали на хромато-масс-спектрометре Saturn2000 фирмы Varian (США) с ионной ловушкой, на кварцевой капиллярной колонке (3 м × 25 мм, НЖФ CP-Sil 8 CB) с программированием температуры от 50 до 250 °С; температура испарителя 300 °С. Количественный анализ выполнен на хроматографе ЛХМ-8МД с катализатором (колонка 2 м × 3 мм, заполненная сорбентом Porapak Q + R (1 : 1), газ-носитель – гелий). Погрешность измерения ± 5 отн. %.

За время контакта принимали отношение объема катализатора к скорости газового потока (в $\text{см}^3/\text{с}$) при комнатной температуре и атмосферном давлении. На основании анализа рассчитывали степень конверсии ДМДС (X), выходы продуктов реакции, селективность (S) по отношению выхода продукта к степени конверсии ДМДС, скорость превращения ДМДС и скорость образования ДМС ($w_{\text{ДМДС}}$ и $w_{\text{ДМС}}$ соответственно, в ммоль/ч в расчете на 1 г катализатора).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Первоначально были проведены опыты без катализатора при $T = 190\text{--}350$ °С и скорости гелия 1 л/ч в реакторе вместимостью 3 мл, заполненном битым стеклом. Степень конверсии ДМДС составляла менее 2 %; в продуктах реакции обнаружены МТ с выходом 0.3–1.5 мол. % и следы метана. В присутствии катализаторов при разложении ДМДС наблюдался значительный выход ДМС, образовывались и другие серосодержащие продукты – МТ, H_2S , CS_2 ; с выходом 1–6 мол. % выделялись углеводороды $C_1\text{--}C_2$.

Для каждого катализатора проводили опыты при постоянных температуре и концентрации субстрата и различных временах контакта. По кинетическим кривым определяли время контакта, при котором степень конверсии составляла 60 %, и рассчитывали селективности образования серосодержащих продуктов и скорость образования ДМС, с помощью которой характеризовали активность катализатора (табл. 1).

ТАБЛИЦА 1

Активность катализаторов в образовании диметилсульфида из диметилдисульфида и селективность по серосодержащим продуктам

Катализаторы	T, °C	$w_{\text{ДМС}}$, ммоль/(ч · г _{кат})	Селективность, %			
			(CH ₃) ₂ S	CH ₃ SH	H ₂ S	CS ₂
K ₂ WO ₄ /SiO ₂	190	0.002	1.5	74	5	14
	250	0.09	3.2	68	10	12
NaX	190	0.013	0.6	69	11	15
	250	0.22	6.0	50	10	24
NaX + H ₂ S	250	0.43	9.0	51	6	27
HSiW/SiO ₂	190	0.05	28	31	20	17
Cr/SiO ₂	250	0.04	12	38	20	22
HZSM-5	190	2.50	44	24	20	10
	250	7.90	36	42	18	6
γ-Al ₂ O ₃	190	0.92	46	24	12	15
	250	3.28	40	29	11	18
γ-Al ₂ O ₃ + H ₂ S	250	6.10	50	24	14	20
0.02 Na/γ-Al ₂ O ₃	250	1.71	30	45	15	9
H ₂ SO ₄ /γ-Al ₂ O ₃	250	0.08	14	42	15	26
Cr/γ-Al ₂ O ₃	190	0.04	8	68	7	14
	250	0.67	17	45	16	20
Cr/γ-Al ₂ O ₃ + H ₂ S	250	6.43	34	32	10	18
Co/γ-Al ₂ O ₃	250	1.29	28	47	10	14
Co/γ-Al ₂ O ₃ + H ₂ S	250	9.03	43	34	10	11

Использованные катализаторы – цеолиты, нанесенные кислоты, основания и оксиды – различались по кислотно-основным свойствам их поверхности. Кислотно-основные свойства данных катализаторов исследовали ранее методом ИКС по адсорбции молекул-зондов [8]; данные по величинам силы и концентрации приведены в работах [8–12]. Сила льюисовских кислотных центров (ЛКЦ) определялась по теплоте адсорбции СО ($Q_{\text{СО}}$); основных центров (ОЦ) – по средству дейтерия CDCl₃ к ОЦ (РА°), которое составляет для ОЦ умеренной силы 800–900 кДж/моль; бренстедовских кислотных центров (БКЦ) – по средству протона к пиридину (РА^к), которое для сильных БКЦ составляет 1170–1200 кДж/моль.

Исследованные в данной работе катализаторы различались типом, силой и концентрацией кислотных и основных центров на их поверхности (табл. 2).

В катализаторе K₂WO₄/SiO₂ отсутствуют БКЦ, содержатся слабые ЛКЦ и сильные ОЦ. В его присутствии образование ДМС при 190

и 250 °C происходило с малой скоростью; основным продуктом реакции был МТ. На поверхности цеолита NaX также нет БКЦ, имеются слабые ЛКЦ и менее сильные ОЦ. В реакции образования ДМС при 190 °C NaX проявлял крайне низкие активность и селективность, которые несколько возрастали при повышении температуры до 250 °C. В то же время скорость образования ДМС на NaX превышала скорость образования в случае использования нанесенного щелочного катализатора. В ходе реакции цеолит NaX способствовал снижению начальной активности при 190 °C за 3 ч почти в 3 раза, а при 250 °C – почти в 10 раз. Если катализаторы K₂WO₄/SiO₂ и цеолит NaX обработать смесью H₂S + H₂ при 400 °C в течение 1 ч, то на поверхности появляется некоторое количество сильных БКЦ ($C = 0.01–0.03$ мкмоль/м²), и это приводит к увеличению активности и селективности катализаторов.

Катализатор H₃PO₄/SiO₂, не имеющий ЛКЦ и содержащий только слабые БКЦ и слабые ОЦ, совершенно неактивен в обра-

ТАБЛИЦА 2

Кислотно-основные свойства катализаторов [8–12]

Катализаторы	БКЦ		ЛКЦ		ОЦ	
	РА ^к , кДж/моль	С, мкмоль/м ²	Q _{CO} , кДж/моль	С, мкмоль/м ²	РА ^о , кДж/моль	С, мкмоль/м ²
K ₂ WO ₄ /SiO ₂	1170–1190	0	19	2.1	830–930	2.4
NaX	<1200	0	20	3.0	800–900	0.5
H ₃ PO ₄ /SiO ₂	~1300	1.2	0	0	<800	н/д
HSiW/SiO ₂	<1200	1.0	0	0	800–900	н/д
Cr/SiO ₂	<1200	0.25	28	0.4	800–900	2.0
HZSM-5	1170–1180	0.33	33–37	0.16	800–900	1.1
			42–54	0.013		
γ-Al ₂ O ₃	1170–1270	0.03	32–34	2.2	800–900	4.0
			41–56	0.2		
0.02 Na/γ-Al ₂ O ₃	<1200	0	27–32	4.2	850–915	2.2
			920–960	0.8		
Cr/γ-Al ₂ O ₃	1245–1270	0.15	36	2.4	900	2.8
γ-Al ₂ O ₃ + H ₂ SO ₄	1170–1180	0.1	37–48	0.5	0	0

Примечание. н/д – нет данных.

зовании ДМС. На поверхности нанесенной гетерополикислоты 12-го ряда (HSiW/SiO₂) ЛКЦ также отсутствуют, содержатся слабые ОЦ, но имеется значительное количество сильных БКЦ. В присутствии этого катализатора при 190 °С разложение ДМДС протекало с образованием примерно равных количеств МТ и ДМС и в несколько меньшем количестве – H₂S. Скорость образования ДМС и его селективность были низкими. После опыта на поверхности катализатора обнаружены сера и углерод. Вероятно, под влиянием сильных БКЦ протекал процесс образования полимерных соединений типа (CH₂S_n) [13], которые откладывались на поверхности. Повышение температуры опыта до 250 °С приводило к значительному разрушению гетерополикислоты. Катализатор Cr/SiO₂, содержащий сильные БКЦ, слабые ЛКЦ и ОЦ средней силы, в образовании ДМС демонстрировал невысокую активность. Значительно большую активность в образовании ДМС проявлял цеолит HZSM-5 в водородной форме, содержащий сильные БКЦ, сильные ЛКЦ и ОЦ умеренной силы.

На поверхности прокаленного при 500 °С γ-Al₂O₃ имеется небольшое количество сильных БКЦ, содержатся сильные ЛКЦ и ОЦ умеренной силы. Катализатор активен в об-

разовании ДМС. После обработки γ-Al₂O₃ смесью H₂S + H₂ при 400 °С в течение 1 ч на поверхности увеличивается количество сильных БКЦ (С = 0.08 мкмоль/м²), при этом сила ЛКЦ и ОЦ не изменяется, но несколько снижается их концентрация. По сравнению с исходным γ-Al₂O₃ его активность увеличивается. Введение в γ-Al₂O₃ 0.02 мас. % Na приводит к подавлению БКЦ, уменьшению силы ЛКЦ и некоторому повышению основности поверхности. Скорость образования ДМС почти вдвое ниже, чем на чистом γ-Al₂O₃. Добавка к γ-Al₂O₃ серной кислоты приводит к увеличению концентрации сильных БКЦ, повышению силы ЛКЦ и подавлению ОЦ; активность этого катализатора низкая.

Активность в образовании ДМС проявляют оксиды переходных металлов, нанесенные на γ-Al₂O₃. Их активность возрастает при сульфидировании смесью сероводорода с водородом при 400 °С. Кислотно-основные свойства таких катализаторов мало изучены, но известно [14], что образующиеся при осернении сульфиды металлов частично восстанавливаются, и на поверхности появляются координационно-ненасыщенные катионы – сильные акцепторные центры. Кроме того, в результате обработки этих катализаторов H₂S

при повышенной температуре возрастает концентрация сильных БКЦ на поверхности.

На основании полученных данных о влиянии кислотно-основных свойств катализаторов на их активность можно заключить, что для протекания реакции образования ДМС из ДМДС с высокой скоростью необходимо, чтобы на поверхности катализатора одновременно присутствовали сильные БКЦ, сильные ЛКЦ и ОЦ средней силы. Учитывая это, а также сведения о свойствах органических дисульфидов [13] и данные по адсорбции [15, 16], можно предположить, что превращение ДМДС протекает по следующей схеме. При взаимодействии ДМДС с твердым катализатором формируется донорно-акцепторная связь между одним атомом серы дисульфида и акцепторным центром поверхности. Комплексообразование приводит к разрыву сла-

ТАБЛИЦА 3

Селективность образования ДМС из чистого ДМДС и его смеси с метанолом ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $T = 350^\circ\text{C}$, молярное соотношение метанол/ДМДС = 2 : 1)

Исходное сырье	Селективность образования ДМС, %						
	Степень конверсии ДМДС, %						
	30	45	60	75	84	92	100
Чистый ДМДС	21	28	35	46	50	53	54
ДМДС + метанол	95	96	95	94	97	94	96

бой связи S–S в дисульфиде и к возникновению на поверхности метантиогрупп (CH_3S). Вследствие координации второго атома серы дисульфида с ЛКЦ и атома углерода метильной группы с ОЦ разрывается связь C–S, выделяется сера и образуется CH_3 -группа. Группы CH_3S и CH_3 испытывают различные

ТАБЛИЦА 4

Влияние температуры и времени контакта на конверсию диметилдисульфида и выход продуктов в присутствии сульфидированного катализатора 10 % Co/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$

T, °C	Время контакта, с	X, %	Выход, мол. %			
			CH_3SH	$(\text{CH}_3)_2\text{S}$	CS_2	H_2S
160	0.8	45	9	26	5	5
	2.0	63	13	36	6	6
	4.1	87	17	50	9	9
180	0.5	58	12	29	7	9
	0.9	84	17	42	10	13
	2.1	99	20	49	12	16
200	0.34	39	13	15	7	3
	0.48	72	16	34	11	10
	0.86	91	14	46	14	15
220	0.13	38	13	14	5	2
	0.32	84	17	39	13	10
	0.45	98	12	48	16	20
250	0.07	55	18	20	8	7
	0.20	85	16	43	11	15
	0.37	99	14	54	14	18
270	0.06	51	21	15	9	4
	0.10	69	26	27	10	6
	0.23	90	27	41	9	14
300	0.02	45	21	11	7	4
	0.05	69	25	25	10	8
	0.09	95	21	48	13	13
330	0.03	70	20	27	11	6
	0.04	83	24	34	14	10
	0.05	98	20	46	15	20
350	0.016	40	20	11	7	1
	0.03	83	25	33	15	8
	0.046	100	22	46	15	17

превращения, приводящие к образованию МТ, H_2S , CS_2 , метана, тиоформальдегида и смол. Образование ДМС может происходить в результате конденсации двух CH_3S -групп, сопровождающейся выделением серы. Однако более вероятный механизм получения ДМС – взаимодействие CH_3S - и CH_3 -групп по механизму, аналогичному для образования диметилового эфира при дегидратации метанола [17]. Некоторым подтверждением участия поверхностных CH_3 -групп в образовании ДМС служат результаты опытов по превращению ДМДС в присутствии метанола, который легко метоксилирует поверхность твердых кислотных катализаторов [18]. Нами установлено, что на оксиде алюминия ДМДС в присутствии метанола испытывает превращение с образованием в основном ДМС; в качестве побочного серосодержащего продукта образуется в незначительных количествах

МТ; селективность образования ДМС в определенных условиях достигает 95–97 % (табл. 3).

Видно, что с увеличением конверсии субстрата селективность по ДМС в опытах с чистым ДМДС возрастает и составляет 54 % при $X = 100\%$, а в присутствии метанола она практически не изменяется и равна 95–97 %. Высокая селективность образования ДМС, вероятно, обусловлена тем, что метанол, преимущественно адсорбируясь на активных центрах, препятствует глубокому разложению ДМДС. Подробно результаты опытов по каталитическому превращению ДМДС в присутствии метанола будут опубликованы в отдельной статье, а детальное изучение механизма реакции будет предметом дальнейших исследований.

Превращение ДМДС в разных условиях исследовано в присутствии сульфидированного катализатора 10 % $\text{Co}/\text{Al}_2\text{O}_3$ при температурах 150–350 °С, концентраций ДМДС 0.8–14 об. % и времени контакта 0.02–4.0 с. Результаты опытов приведены в табл. 4 и на рис. 1–4.

При постоянных температуре и начальной концентрации ДМДС (1.6 ± 0.2) об. % увеличение времени контакта приводило к росту сте-

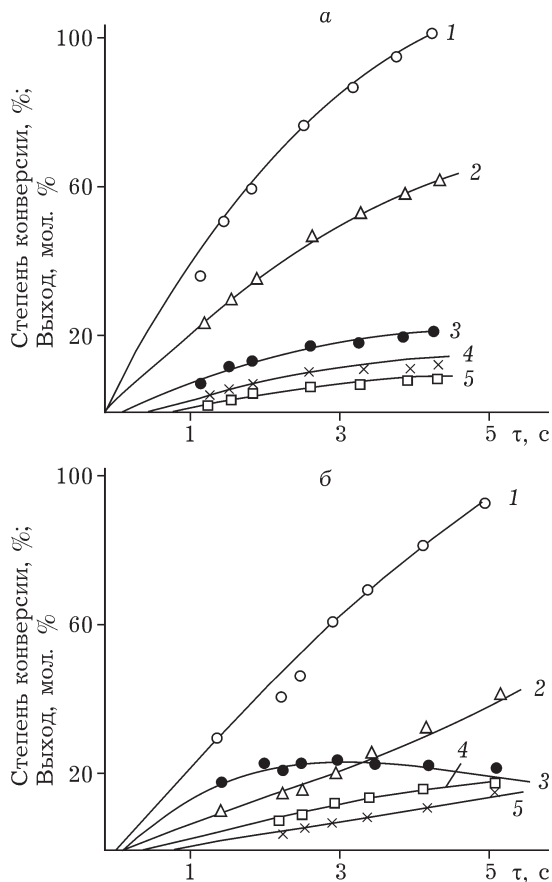


Рис. 1. Влияние времени контакта на степень конверсии ДМДС (1) и выход ДМС (2), МТ (3), H_2S (4), CS_2 (5). Температура, °С: 150 (а) и 320 (б).

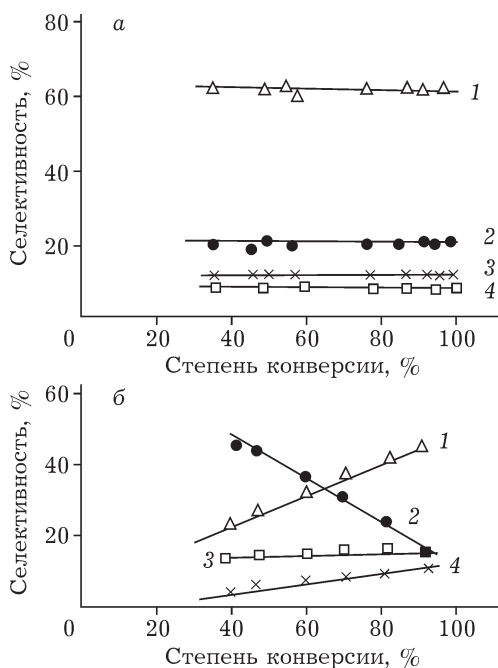


Рис. 2. Селективность образования ДМС (1), МТ (2), H_2S (3), CS_2 (4) при различных степенях конверсии ДМДС. Температура, °С: 150 (а), 320 (б).

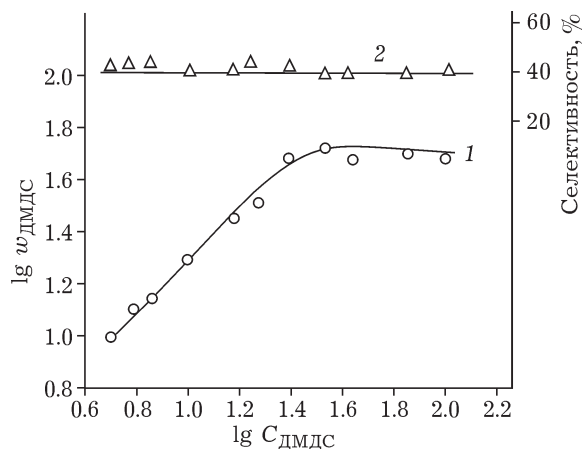


Рис. 3. Зависимости скорости превращения ДМДС (1) и селективности образования ДМС (2) от концентрации ДМДС.

пени конверсии и выходов ДМС, CS_2 , H_2S и углеводородов; напротив, выход МТ при температуре выше 200°C снижался (см. табл. 4, см. рис. 1). Селективности образования всех продуктов (см. рис. 2) при температурах $150\text{--}190^\circ\text{C}$ не зависели от степени конверсии, что позволяет предположить их образование по независимым направлениям из ДМДС. При температуре выше 200°C с ростом конверсии селективность по CS_2 не изменялась, но наблюдалось падение селективности по МТ и ее рост по ДМС и H_2S . Вероятно, CS_2 образуется непосредственно из дисульфида, а ДМС и H_2S получаются (по крайней мере, частично) при конденсации МТ, образовавшегося при разложении ДМДС.

Для определения влияния концентрации ДМС на скорость реакции проводили опыты

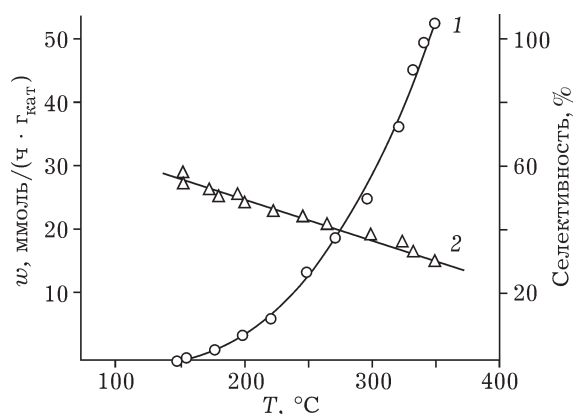


Рис. 4. Влияние температуры реакции на скорость образования ДМС (1) и его селективность (2).

при 250°C и варьировании начальных концентраций ДМДС в пределах $0.8\text{--}14$ об. %. При $X = 50\%$ рассчитывали текущую концентрацию ДМДС, скорость его общего превращения и селективность по ДМС (см. рис. 3). Видно, что при варьировании концентрации ДМДС селективность по ДМС не изменяется. С увеличением концентрации ДМДС от 0.5 до 3.3 об. % скорость реакции линейно возрастает (первый порядок), при большей концентрации скорость не изменялась (нулевой порядок), вероятно, из-за торможения процесса дисульфидом. Скорость общего превращения ДМДС при $X = 70\%$ и начальной концентрации дисульфида около 1.6 об. % увеличивалась с ростом температуры (см. рис. 4). Селективность образования ДМС при полной конверсии субстрата составляет $50\text{--}60\%$. Кажущаяся энергия активации, определенная из логарифмической зависимости скорости реакции от обратной температуры, составила (55 ± 0.1) кДж/моль.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В инертной среде при $150\text{--}350^\circ\text{C}$ под действием твердых катализаторов ДМДС разлагается с образованием ДМС, МТ, CS_2 , H_2S , метана и этилена. Катализаторы, содержащие на поверхности преимущественно БКЦ или сильные ОЦ, проявляют низкую активность в образовании ДМС. Скорость реакции и селективность по ДМС существенно увеличиваются при одновременном присутствии на поверхности катализатора сильных БКЦ, сильных ЛКЦ и ОЦ умеренной силы. Из кинетических данных следует, что при температурах ниже 200°C изменение степени конверсии ДМДС не влияет на селективность образования продуктов реакции, т. е. они образуются по независимым путям из ДМДС. При более высокой температуре селективность по ДМС растет при увеличении конверсии, реакция протекает по последовательной схеме, и ДМС в основном образуется в результате конденсации МТ. В интервале текущей концентрации субстрата $0.5\text{--}3.3$ об. % реакция протекает по первому порядку, а при большей концентрации – по нулевому. Селективность по ДМС не зависит от concentra-

ции субстрата. С увеличением температуры скорость образования ДМС растет, а селективность несколько снижается. При полной конверсии субстрата селективность по ДМС составляет 50–60 %.

Полученные результаты открывают перспективу создания нового процесса получения ДМС из доступного сырья – продуктов дегеркаптонизации серосодержащих углеводородных смесей.

Автор благодарит инженера Л. Н. Хайрулину за участие в выполнении экспериментальной работы

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Мазгаров А.М., Вильданов А.Ф. // Нефтехимия. 1999. Т. 39, № 5. С. 371–378.
- 2 Шарипов А. Х. // Химия и технология топлив и масел. 2002. № 4. С. 50–54.
- 3 Машкина А. В., Хайрулина Л. Н. // Нефтехимия. 2004. Т. 44, № 1. С. 57–62.
- 4 Машкина А. В., Хайрулина Л. Н. // Кинетика и катализ. 2005. Т. 46, № 6. С. 921–926.
- 5 Машкина А. В., Хайрулина Л. Н. // Кинетика и катализ. 2007. Т. 48, № 1. С. 132–138.
- 6 Cadot E., Lakroix E., Breyse M., Arretz E. // J. Catal. 1996. Vol. 164, No. 1. P. 490–492.
- 7 Машкина А. В., Яковлева В. Н., Сахалтуева Л. Г., Хайрулина Л. Н. // Нефтехимия. 2001. Т. 41, № 1. С. 54–60.
- 8 Паукштис Е. А. Инфракрасная спектроскопия в гетерогенном кислотном-основном катализе. Новосибирск: Наука, 1992. 254 с.
- 9 Машкина А. В. Катализ реакций органических соединений серы. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005. 296 с.
- 10 Desyatov I. V., Paukshtis E. A., Mashkina A. V. // React. Kinet. Catal. Lett. 1993. Vol. 51, No. 1. P. 45–50.
- 11 Криворучко О. П., Ануфриенко В. Ф., Паукштис Е. А., Ларина Т. В., Бургина Е. Б., Яшник С. А., Исмагилов З. Р., Пармон В. Н. // Докл. АН. 2001. Т. 398, № 8. С. 356–360.
- 12 Мальшева Л. В., Шмачкова В. Г., Паукштис Е. А., Козаренко Н. С. // Кинетика и катализ. 1991. Т. 32, № 4. С. 940–945.
- 13 Оаз С. Химия органических соединений серы / Под ред. Е. Н. Прилежаевой. М.: Химия, 1975. 512 с.
- 14 Pecorard T. A., Chianelli R. R. // J. Catal. 1988. Vol. 67, No. 2. P. 430–445.
- 15 Halevi B., Vohs J. M. // J. Phys. Chem. B. 2005. Vol. 109, No. 50. P. 23976–23982.
- 16 Kang D. H., Friend C. M. // Langmuir. 2004. Vol. 20, No. 26. P. 11443–11449.
- 17 Казанский В. Б. // Усп. химии. 1988. Т. 57, № 12. С. 1937–1962.
- 18 Крылов О. В., Матышак В. А. // Усп. химии. 1994. Т. 63, № 7. С. 585–600.