

УДК 548:544.022:548.4

**РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ В УСЛОВИЯХ *IN SITU* ПРОЦЕССА ВОССТАНОВЛЕНИЯ ВОДОРОДОМ NiMoO<sub>4</sub>—SiO<sub>2</sub>****О.А. Булавченко<sup>1,2</sup>, А.А. Смирнов<sup>1</sup>, С.А. Хромова<sup>1,2</sup>, З.С. Винокуров<sup>1,2</sup>, А.В. Ищенко<sup>1,2</sup>, В.А. Яковлев<sup>1</sup>, С.В. Цыбуля<sup>1,2</sup>**<sup>1</sup>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: isizy@catalysis.ru

<sup>2</sup>Новосибирский национальный исследовательский государственный университет, Россия

Статья поступила 14 сентября 2015 г.

Интерес к восстановлению NiMoO<sub>4</sub>—SiO<sub>2</sub> связан с перспективностью его использования в качестве катализаторов процессов гидродеоксигенации и гидрообессеривания. В работе с помощью *in situ* рентгеновской дифракции изучены фазовые превращения, протекающие при восстановлении водородом NiMoO<sub>4</sub>—SiO<sub>2</sub> в диапазоне температур 30—700 °С. Показано, что восстановление α-NiMoO<sub>4</sub> происходит в две стадии. На первой стадии при 400—500 °С формируется промежуточное состояние, представляющее собой смешанный оксид (Ni,Mo,□)O и Ni<sub>1-x</sub>Mo<sub>x</sub>. На второй стадии, выше 650 °С, образуются два твердых раствора на основе структур Mo и Ni. Методом Ритвельда уточнена структура интермедиатного состояния. Показано, что смешанный Ni—Mo оксид образуется на основе структуры NiO, в котором присутствует некоторое количество катионных вакансий.

DOI: 10.15372/JSC20160515

**Ключевые слова:** смешанные оксиды, *in situ* рентгенография, восстановление.**ВВЕДЕНИЕ**

Молибдат никеля NiMoO<sub>4</sub> широко используется в промышленности как катализатор и предшественник в процессах гидрообессеривания, гидродеазотирования, паровой конверсии CO, парового реформинга [ 1, 2 ]. Для реакций гидрообессеривания NiMoO<sub>4</sub> предварительно активируется путем восстановления в среде H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>S. При атмосферном давлении NiMoO<sub>4</sub> может существовать в двух модификациях: низкотемпературной α-NiMoO<sub>4</sub> и высокотемпературной β-NiMoO<sub>4</sub>. Переход из α в β форму происходит при нагреве до температуры 600—620 °С, обратное превращение наблюдается при 60 °С. В зависимости от условий приготовления (температуры, соотношения Mo/Ni в системе) при комнатной температуре может сохраниться высокотемпературная β-модификация [ 3, 4 ]. Некоторые авторы полагают, что нанесение молибдата никеля на оксидный носитель ведет к стабилизации β-модификации [ 5 ]. Активность катализаторов в активированном состоянии зависит от структуры фазы-предшественника (молибдата никеля) [ 6—8 ]: активность в гидрообессеривании больше для α модификации, чем для β в восстановленном состоянии [ 8 ].

Для реакций гидродеоксигенации могут использоваться катализаторы, нанесенные на оксиды SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub> [ 9—12 ]. Оксид γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> часто применяется в качестве носителя для реакций гидрообессеривания и гидрирования [ 8 ]. Известно, что биметаллические Ni—Mo катализаторы, полученные восстановлением оксидных предшественников металлов, проявляют актив-

ность в процессах гидрооблагораживания бионефти и ее модельных соединений [ 13, 14 ]. При формировании активного компонента катализатора небольшие добавки  $\text{SiO}_2$  позволяют увеличить удельную поверхность и избежать спекания металлических частиц после восстановления оксида. Активация  $\text{NiMoO}_4\text{—SiO}_2$  катализаторов гидрооблагораживания бионефти происходит путем восстановления водородом, в зависимости от температуры формируются различные состояния активного компонента и, соответственно, изменяются каталитические свойства. Процесс восстановления молибдатов никеля не до конца изучен, даже при исследовании восстановления однофазного образца есть противоречивые данные о стадийности и присутствии различных промежуточных состояний [ 15 ].

Целью настоящей работы являлось исследование фазовых превращений и интермедиатных состояний, образующихся при восстановлении  $\text{NiMoO}_4\text{—SiO}_2$  в среде водорода, *in situ* с использованием рентгеновской дифракции.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Приготовление катализатора.** В стеклянную емкость помещали навески основного карбоната никеля ( $\text{NiCO}_3 \cdot \text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) и молибдата аммония ( $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), масса которых была рассчитана из предполагаемого конечного соотношения Ni/Mo как 1:1, затем к смеси приливался раствор аммиака. В процессе перемешивания на магнитной мешалке к полученной суспензии добавлялся промышленный этилсиликат-32.  $\text{NiMoO}_x\text{—SiO}_2$  система была получена в результате последующей фильтрации, сушки и прокаливания образовавшегося золь-геля при 500 °С. Содержание  $\text{SiO}_2$  в образце составило 2 мас. %.

**Просвечивающая электронная микроскопия.** Для изучения морфологии и микроструктуры образца использовали просвечивающий электронный микроскоп JEM2010 с разрешением по линиям 1,4 Å и ускоряющим напряжением 200 кВ. Для анализа снимков ПЭМВР использовали численный Фурье анализ. Рентгеновский микроанализ (EDX) элементного состава образцов проводили с применением энерго-дисперсионного спектрометра EDX с Si(Li) детектором с разрешением по энергиям 130 эВ.

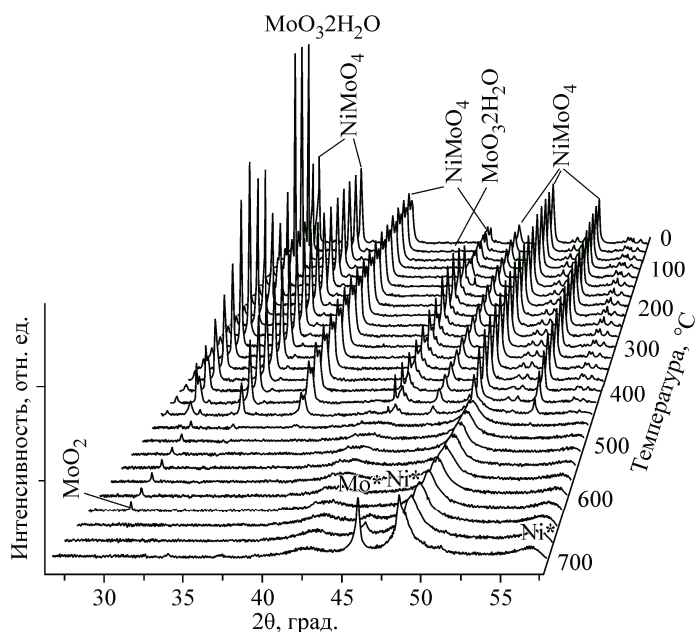
**Рентгеновская дифракция. *In situ*.** Исследования проводили, используя синхротронное излучение, в Сибирском центре синхротронного и терагерцового излучения на прецизионном рентгеновском дифрактометре, смонтированном на канале вывода накопителя электронов ВЭПП-3. Дифрактометр включает в себя монохроматор, систему коллимации и позиционно-чувствительный детектор. Кристалл-монохроматор Ge(111) однократного отражения позволял отклонять монохроматический пучок в вертикальной плоскости вверх на ~30°, обеспечивая степень монохроматизации излучения  $\lambda\Delta/\lambda \sim (2\div 3) \cdot 10^{-4}$ . Рабочая длина волны излучения составляла  $\lambda = 1,7308 \text{ \AA}$ . Дифрактометр оснащен высокотемпературной камерой-реактором XRC-900 производства Anton Paar (Австрия). Образец загружали в открытый держатель, позволяющий реакционной смеси проходить через объем образца, и помещали в камеру-реактор. Камеру располагали на дифрактометре таким образом, чтобы монохроматический пучок синхротронного излучения падал на поверхность образца под углом ~15°. Рентгенограммы катализатора были зарегистрированы в диапазоне углов 2θ—60°, время накопления 1 мин. Скорость подъема температуры в процессе восстановления в водороде 5°/мин. Скорости потока газов поддерживали 70 мл/мин.

***Ex situ*.** Съемка выполнена на дифрактометре Bruker D8 Advance (Германия), в диапазоне углов 20—85° с шагом по  $2\theta = 0,05^\circ$  и временем накопления 3 с в каждой точке, с применением линейного детектора LynxEye. Использовали монохроматизированное  $\text{CuK}_\alpha$ -излучение ( $\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ ).

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

**Исходный образец.** В исходном состоянии катализатора  $\text{NiMoO}_4\text{—SiO}_2$  присутствует фаза  $\alpha\text{-NiMoO}_4$  [ 16 ], а также небольшое количество  $\text{MoO}_3(\text{H}_2\text{O})_2$  [ 17 ]. Оксид  $\text{MoO}_3(\text{H}_2\text{O})_2$  представляет собой крупнокристаллическую примесь, текстурированную в направлении [010], в зависи-

Рис. 1. Серия рентгенограмм  $\text{NiMoO}_4\text{—SiO}_2$ , записанных в режиме *in situ* при нагреве со скоростью  $5^\circ/\text{мин}$  в атмосфере  $\text{H}_2$  ( $\lambda = 1,7308 \text{ \AA}$ )



мости от нанесения образца она может по-разному проявляться на дифракционной картине. Оксид кремния  $\text{SiO}_2$  находится в рентгеноаморфном состоянии.

**Исследования процесса восстановления.** На рис. 1 приведена серия дифракционных картин, записанных при восстановлении водородом катализатора  $\text{NiMoO}_4\text{—SiO}_2$  до температуры  $700^\circ\text{C}$ . Видно, что в диапазоне температур  $30\text{—}400^\circ\text{C}$  в образце сохраняются фазы  $\alpha\text{-NiMoO}_4$  и  $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . При  $450\text{—}500^\circ\text{C}$  интенсивность рефлексов исходных оксидов уменьшается, и на дифракционной картине появляются пики  $\text{MoO}_2$ , а также широкие пики, расположенные при  $42$  и  $50^\circ$  по  $2\theta$ . В интервале температур  $500\text{—}600^\circ\text{C}$  не происходит изменений дифракционного профиля образца. С увеличением температуры до  $650^\circ\text{C}$  исчезают широкие пики промежуточного состояния и появляются рефлексы твердых растворов на основе структур  $\text{Mo}$  и  $\text{Ni}$ , интенсивность которых растет. Параметры решетки металлов, образованных при восстановлении, были измерены при комнатной температуре и составили для  $\text{Ni}$   $3,616 \text{ \AA}$  и для  $\text{Mo}$   $3,132 \text{ \AA}$ . Полученные значения отличаются от литературных данных (для  $\text{Ni}$   $a = 3,523 \text{ \AA}$  и для  $\text{Mo}$  —  $3,147 \text{ \AA}$  [ 18 ]), что свидетельствует об образовании твердых растворов  $\text{Ni}_x\text{Mo}_y$  (на рис. 1 и далее встречаются обозначения  $\text{Ni}^*$ ,  $\text{Mo}^*$  — твердые растворы на основе структур  $\text{Ni}$  и  $\text{Mo}$ ).

Согласно правилу Вегарда, параметры элементарной ячейки твердого раствора замещения являются линейными функциями мольных долей компонентов. Поскольку  $\text{Ni}$  и  $\text{Mo}$  имеют различные кристаллические решетки (объемно- и гранцентрированные), то для корректного определения составов твердых растворов  $\text{Ni}_{1-x}\text{Mo}_x$  необходимо применять график зависимости приведенного параметра элементарной решетки от состава. Приведенный параметр рассчитывается как кубический корень из объема элементарной решетки, разделенный на число формульных единиц  $a^* = (a^3/N)^{1/3}$ . График зависимости приведенного параметра от содержания  $x$  в  $\text{Ni}_{1-x}\text{Mo}_x$  был построен, основываясь на значениях от известных соединений  $\text{Ni}$ ,  $\text{Mo}$  [ 18 ],  $\text{Mo}_{0,09}\text{Ni}_{0,91}$ ,  $\text{Mo}_{0,36}\text{Ni}_{0,64}$  и  $\text{Mo}_{0,984}\text{Ni}_{0,016}$  [ 19 ] (рис. 2). Из рис. 2 видно, что параметр решетки для  $\text{Ni}^*$ , равный  $3,616 \text{ \AA}$ , соответствует составу  $\text{Ni}_{0,8}\text{Mo}_{0,2}$ , для  $\text{Mo}^*$  —  $\text{Mo}_{0,95}\text{Ni}_{0,05}$ .

**Промежуточное состояние.** Восстановление водородом  $\alpha\text{-NiMoO}_4$  довольно широко рассмотрено в литературе [ 1, 20—24 ], однако нет единого мнения о последовательности фазовых превращений, составе промежуточного состояния. По данным различных авторов, на первой стадии  $300\text{—}600^\circ\text{C}$   $\text{NiMoO}_4$  восстанавливается до  $\text{Ni}$  и  $\text{MoO}_2$  [ 24 ],  $\text{Ni}$ ,  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{Ni}_4\text{Mo}$  [ 1 ],  $\text{Ni}$  и  $\text{Mo}_2\text{O}_3$  [ 25 ],  $\text{Ni—Mo}$  сплава и  $\text{MoO}_2$  [ 22, 23 ] смешанного оксида  $\text{NiMoO}_x$  [ 15 ]. Вторая стадия протекает в интервале температур  $600\text{—}800^\circ\text{C}$  и заключается в формировании разных металлических соединений:  $\text{Mo}$ ,  $\text{Ni—Mo}$  сплавов, интерметаллидов  $\text{Ni}_3\text{Mo}$ ,  $\text{Ni}_4\text{Mo}$  [ 1, 15 ]. Отличия

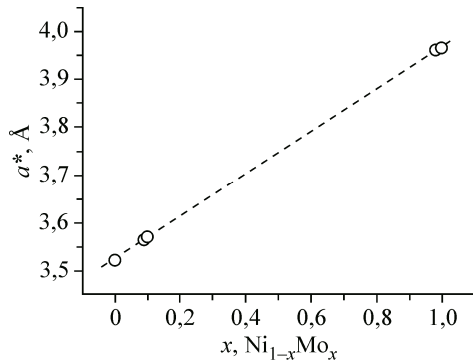


Рис. 2. Зависимость приведенного параметра элементарной ячейки  $a^*$  от  $x$  в  $Ni_{1-x}Mo_x$

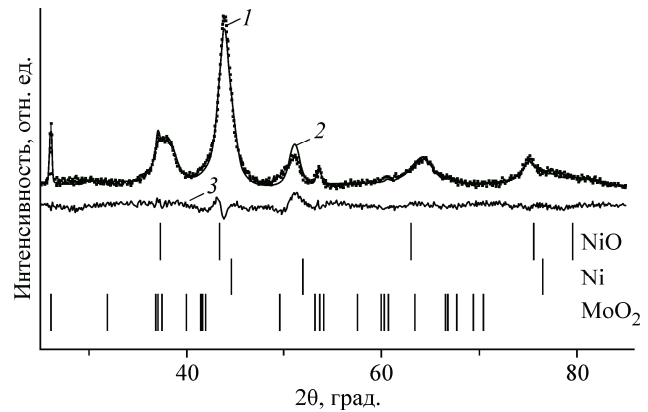


Рис. 3. Рентгенограмма  $NiMoO_4—SiO_2$ , восстановленного при  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , 1 ч.

Штрих-диаграммами обозначены положения пиков для Ni, NiO и  $MoO_2$ . Экспериментальная рентгенограмма (линия 1), расчетный профиль (линия 2), разностная кривая (линия 3).

Длина волны  $\lambda = 1,5418\text{ \AA}$

результатов исследований, вероятно, связаны с режимами восстановления, а также, возможно, с неоднозначной трактовкой дифракционных данных для промежуточного состояния из-за уширения пиков и перекрытия линий возможных соединений.

Рассмотрим более подробно промежуточное состояние, существующее при температурах  $500—650\text{ }^\circ\text{C}$  при восстановлении  $NiMoO_4—SiO_2$ . Для этого образец был восстановлен при  $600\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 1 ч, его дифракционная картина приведена на рис. 3. Видно, что на рентгенограмме, помимо рефлексов  $MoO_2$ , присутствуют широкие пики, расположенные при  $2\theta = 38,1, 43,8, 50,9, 64,1, 75,0^\circ$  ( $d = 2,37, 2,07, 1,79, 1,45, 1,27\text{ \AA}$ ), положения данных рефлексов отличаются от табличных значений для Ni и NiO. Экспериментальные пики, находящиеся при  $2\theta = 43,8, 50,9, 75,0^\circ$ , смещены в сторону меньших углов относительно Ni, а пики при  $2\theta = 38,1, 43,8, 64,1^\circ$  сдвинуты в сторону дальних углов по сравнению с NiO. Внедрение Mo в решетку Ni приводит к увеличению параметра решетки (см. таблицу), что соответствует смещению рефлексов в сторону меньших углов. Ионные радиусы  $Mo^{3+}, Mo^{4+}, Mo^{5+}, Mo^{6+}$ , в октаэдрическом окружении равные  $0,69, 0,65, 0,61$  и  $0,59\text{ \AA}$  соответственно, меньше, чем ионный радиус  $Ni^{2+}$   $0,69$ , т.е. внедрение Mo в решетку NiO ведет к уменьшению параметра ячейки и сдвигу рефлексов в дальнюю область. Можно предположить, что в восстановленном при  $600\text{ }^\circ\text{C}$  катализаторе присутствует NiO — подобная фаза, допированная ионами Mo —  $(Ni,Mo,\square)O$ , и  $Ni_{1-x}Mo_x$  — твердый раствор на основе структуры Ni.

Расчетный профиль рентгенограммы, полученный методом Ритвельда, приведен на рис. 3. В таблице представлены результаты уточнения структурных параметров. Для расчета была использована модель, состоящая из фаз  $MoO_2$ ,  $(Ni,Mo,\square)O$ ,  $Ni_{1-x}Mo_x$ . Состав твердого раствора

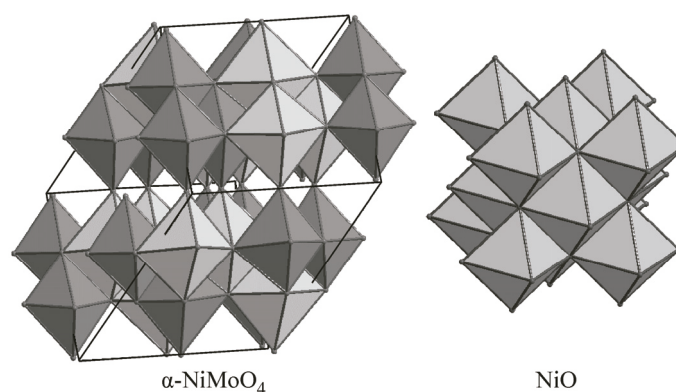
Фазовый состав, параметры решетки, содержание фаз, полученное при уточнении дифракционного профиля методом Ритвельда образца  $NiMoO_4—SiO_2$ , восстановленного при  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , 1 ч

Фаза	Пр. гр. симм.	Параметры решетки, $\text{\AA}$	Мас.%
$MoO_2$	$P4_2mnm$	$a = b = 4,836, c = 2,811$	3
$(Ni_{0,2}, Mo_{0,4})O$	$Fm3m$	$a = 4,107$	65
$Ni_{0,88}Mo_{0,12}$	$Fm3m$	$a = 3,581$	32

Примечание. Тепловые факторы и координаты атомов не уточнялись. R-фактор составил 6,2 %. Используются координаты атомов из [27].

Рис. 4. Структуры  $\alpha$ -NiMoO<sub>4</sub>, NiO.

Светло-серые октаэдры — Ni в кислородном октаэдрическом окружении, темно-серые — Mo



$Ni_{1-x}Mo_x$  был определен из значения параметра ячейки (см. рис. 2) и соответствует  $Ni_{0,88}Mo_{0,12}$ . Значение параметра решетки для  $(Ni,Mo,\square)O$ , равное 4,107(1) Å, меньше табличного значения 4,176 Å [26] для NiO, что указывает на дефектность оксида. При уточнении дифракционного профиля количество Mo в составе  $(Ni,Mo,\square)O$  варьировалось от 0 до 90 %, при этом *R*-фактор изменялся незначительно в пределах 6,5—6,2 %. Наименьшее значение *R*-фактора 6,2 % было достигнуто при следующем составе смешанного оксида —  $(Ni_{0,2},Mo_{0,4})O$ , количественный анализ показал присутствие (вес.%) для MoO<sub>2</sub> 3, Ni<sub>0,2</sub>Mo<sub>0,4</sub>O 65, Ni<sub>0,88</sub>Mo<sub>0,12</sub> 32.

Из кристаллохимического рассмотрения структур видно, что структуры  $\alpha$ -NiMoO<sub>4</sub> и NiO близки (рис. 4).  $\alpha$ -NiMoO<sub>4</sub> базируется на искаженной кубической гранецентрированной плотнейшей упаковке анионов, характерной для структурного типа NaCl, где два типа катионов (Ni, Mo) распределены по октаэдрическим позициям, в ней существуют как заполненные, так и пустые октаэдры. Структура NiO принадлежит типу NaCl, все октаэдры заполнены атомами Ni. Можно предположить, что при восстановлении из структуры  $\alpha$ -NiMoO<sub>4</sub> выходят атомы Ni с образованием металла на поверхности оксида. При восстановлении уходит кислород, оставшийся Mo начинает заполнять октаэдрические пустоты в составе "родительской" структуры, которая затем перестраивается до некоторого смешанного оксида  $(Ni,Mo,\square)O$  со структурой NiO. Условие электронейтральности, вероятно, обеспечивается наличием катионных вакансий.

Данные электронной микроскопии в целом подтверждают результаты рентгенофазового анализа. На рис. 5 видно, что образец представляет собой агрегаты, в составе которых существуют различные области. Наблюдаются частицы, обогащенные Mo, по всей видимости, оксид MoO<sub>2</sub> (см. рис. 5, а). Также в образце присутствуют металлические частицы с размерами около 10 нм, по данным EDX, они содержат в своем составе Mo, Ni в различных соотношениях от 20:80 до 85:15 (см. рис. 5, б). Кроме того, наблюдаются разупорядоченные блоки оксида — 10 нм (см. рис. 5, в), состоящие из Mo и Ni. В данных блоках можно выделить межплоскостные расстояния 2,41 и 2,09 Å, близкие расстояния наблюдаются и на рентгеновских картинах соединения NiMoO<sub>x</sub>.

На рис. 6 приведены температурные области существования фаз при восстановлении катализатора NiMoO<sub>4</sub>—SiO<sub>2</sub>. Видно, что при температурах до 400 °C не наблюдается изменений в фазовом составе, только при 430 °C происходит появление новых фаз. Процесс исчезновения исходных веществ NiMoO<sub>4</sub> и MoO<sub>3</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub> идет довольно быстро (430—480 °C), в то же время промежуточное состояние стабильно в широком интервале температур 480—640 °C. Таким образом, можно выделить двухступенчатый процесс восстановления катализатора NiMoO<sub>4</sub>—SiO<sub>2</sub> до металлов через образование промежуточного состояния из  $(Ni,Mo,\square)O$  и одновременно твердого раствора  $Ni_{1-x}Mo_x$  на основе структуры Ni. Появление твердого раствора на основе структуры Mo происходит при более высоких температурах (>640 °C) в результате восстановления промежуточной фазы  $(Ni,Mo,\square)O$ .

Оксид MoO<sub>2</sub> присутствует в небольшом количестве в составе промежуточного состояния (3 %) и, вероятно, образуется при восстановлении фазы MoO<sub>3</sub>·2H<sub>2</sub>O, содержащейся в исходном

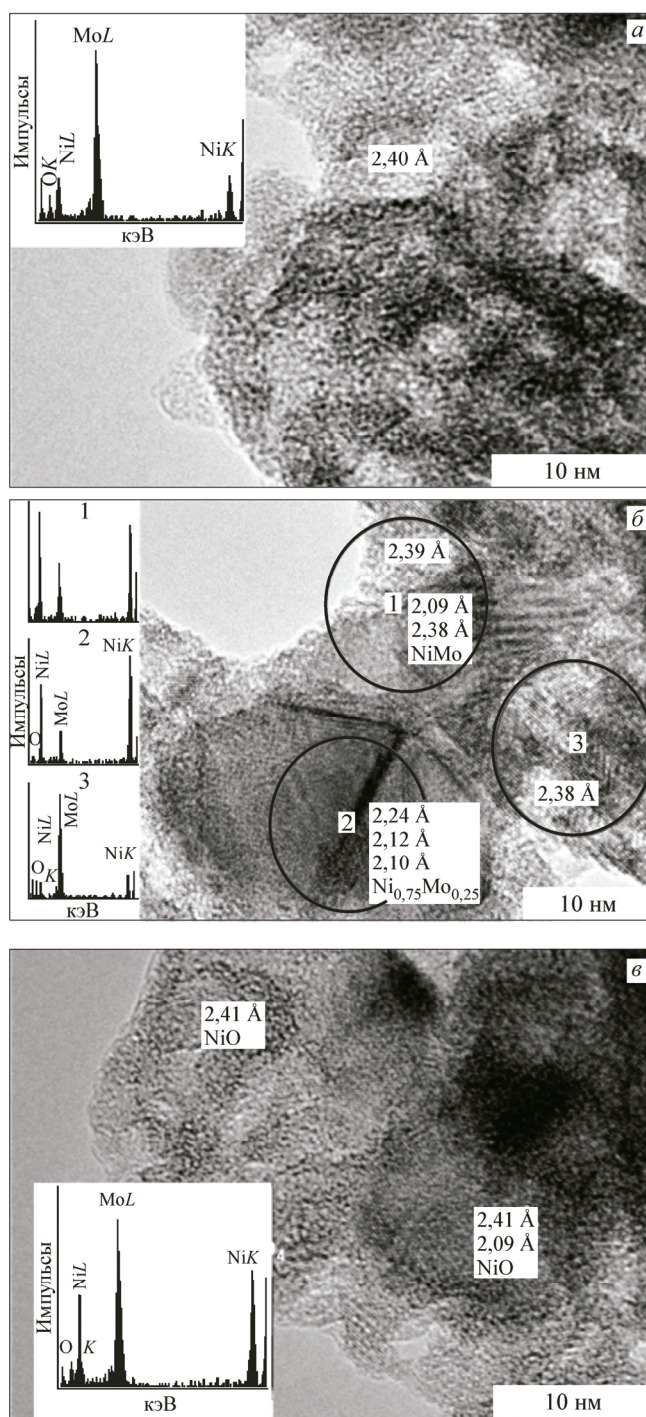


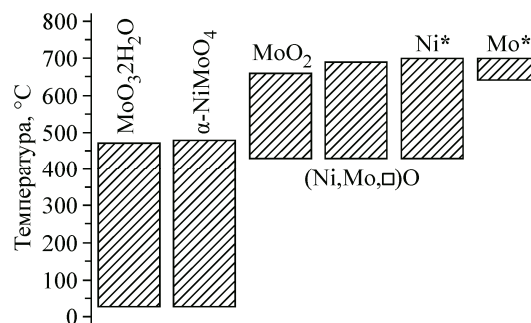
Рис. 5. Электронно-микроскопическое изображение  $\text{NiMoO}_4\text{—SiO}_2$ , восстановленного при  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , 1 ч

соединении в виде примесей. В то же время, согласно [ 15 ],  $\text{MoO}_2$  не восстанавливается до температуры  $700\text{ }^\circ\text{C}$ . Присутствие твердого раствора на основе структуры Ni, по-видимому, катализирует восстановление оксида  $\text{MoO}_2$  до металла при более низких температурах.

Madaira и др. [ 1 ] полагают, что образование металлического  $\text{Ni}_{1-x}\text{Mo}_x$  при низких температурах активизирует молекулярный водород и промотирует быстрое восстановление  $\text{NiMoO}_4$  до  $(\text{Ni},\text{Mo},\square)\text{O}$ , что также наблюдается на нашем эксперименте (см. рис. 6). С другой стороны,

Рис. 6. Температурные области существования фаз при восстановлении  $\text{NiMoO}_4\text{—SiO}_2$

восстановление промежуточного состояния затянуто, образование металлов начинается только при 640 °С, хотя NiO на нанесенном катализаторе на  $\text{SiO}_2$  полностью восстанавливается до Ni уже при температурах до 500 °С [26], т.е. Mo в составе смешанного оксида  $(\text{Ni},\text{Mo},\square)\text{O}$  стабилизирует структуру, препятствуя его восстановлению.



### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С помощью комплекса методов исследовано поведение катализатора  $\text{NiMoO}_4\text{—SiO}_2$  при восстановлении водородом в диапазоне температур 30—700 °С. Показано, что происходит двухступенчатый процесс восстановления  $\alpha\text{-NiMoO}_4$  до металлов. На первой стадии при температурах 400—500 °С оксид  $\alpha\text{-NiMoO}_4$  восстанавливается до промежуточного состояния, представляющего собой  $(\text{Ni},\text{Mo},\square)\text{O}$  и твердый раствор  $\text{Ni}_{1-x}\text{Mo}_x$  на основе структуры Ni. На второй стадии, выше 650 °С, происходит формирование твердых растворов на основе Mo и Ni. Методом Ритвельда уточнена структура промежуточного состояния, существующего при восстановлении водородом  $\alpha\text{-NiMoO}_4$  в диапазоне температур 480—640 °С. Показано, что смешанный оксид  $(\text{Ni},\text{Mo},\square)\text{O}$  формируется на основе структуры NiO, в котором может присутствовать некоторое количество катионных вакансий.

Работа выполнена в рамках проекта базового бюджетного финансирования V.44.1.15.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Madeira L.M., Portela M.F., Mazzocchia C. et al. // Catal. Today. – 1998. – **40**. – P. 229.
- Chen M., Wu J.-L., Liu Y.-M. et al. // J. Solid State Chem. – 2011. – **184**. – P. 3357.
- Плясова Л.М., Иванченко О.А., Андрушкевич М.М. и др. // Кинет. катал. – 1973. – **14**, № 4. – С. 1010.
- Андрушкевич М.М., Буянов Р.А., Плясова Л.М. и др. // Кинет. катал. – 1973. – **14**, № 4. – С. 1015.
- Zavoianu R., Dias C.R., Portela M.F. // Abstract in CHEMPOR 2001 8th Int. Chem. Eng. Conf. – Aveiro, Portugal, 2001. – **1**. – P. 399.
- Mazzocchia C., Aboumrad C., Diagne C. et al. // Catal. Lett. – 1991. – **10**. – P. 181.
- Brito J.L., Barbosa A.L., Albornoz A. et al. // J. Catal. Lett. – 1994. – **26**. – P. 329.
- Brito J.L., Barbosa A.L. // J. Catal. – 1997. – **171**. – P. 467.
- Dias C.R., Zavoianu R., Portela M.F. // Catal. Commun. – 2002. – **3**, N 2. – P. 85.
- Zavoianu R., Dias C.R., Portela M.F. // Catal. Commun. – 2001. – **2**, N 1. – P. 37.
- Tempesti E., Kaddouri A., Mazzocchia C. // Appl. Catal. A: Gen. – 1998. – **166**, N 2. – P. 259.
- Cauzzi D., Deltratti M., Predieri G. et al. // Appl. Catal. A: Gen. – 1999. – **182**, N 1. – P. 125.
- Xu Y., Wang T., Ma L. et al. // Biomass and Bioenergy. – 2009. – **33**, N 8. – P. 1030.
- Duan Y., Wu Y., Zhang Q. et al. // J. Mol. Catal. A: Chem. – 2015. – **398**. – P. 72.
- Rodriges J.A., Kim J.Y., Hanson J.C. et al. // Catal. Lett. – 2002. – **82**, N 1-2. – P. 103.
- Powder Diffraction Files № 330948.
- Powder Diffraction Files № 01-07-01513.
- Powder Diffraction Files № 04-0850, № 42-1120.
- Inorganic Crystal Structure Database, № 105048, № 105045, № 105049.
- Abdel-Dayem H.M. // Ind. Eng. Chem. Res. – 2007. – **46**. – P. 2466.
- Brito J.L., Laine J., Pratt K.C. // J. Mater. Sci. – 1989. – **24**. – P. 425.
- Tsurov M.A., Afanasiev P.V., Lunin V.V. // Appl. Catal. A. – 1993. – **105**. – P. 205.
- Kipnis M.A., Agievskii D.A. // Kinet. Katal. – 1981. – **22**. – P. 1252.
- Vagin A.I., Burmistrova N.V., Erofeev V.I. // React. Kinet. Catal. Lett. – 1985. – **28**. – P. 47.
- Ismailov T.S., Talipov G.Sh., Inoyatov N.Sh. // Abstract in Catalytic Processing of Hydrocarbon Feedstocks, No. 5. – Tashkent, 1971. – P. 91.
- Powder Diffraction Files № 47-1049.
- Inorganic Crystal Structure Database, № 99714, № 28910, № 105048.
- Смирнов А.А., Хромова С.А., Булавченко О.А. и др. // Кинет. катал. – 2014. – **55**, № 1. – С. 72.