

УДК 541.128:547.313

***ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ ВОДЫ В НИКЕЛЕВОМ ПРЕКУРСОРЕ И
РАСТВОРИТЕЛЯХ НА ПРОЦЕСС ДИМЕРИЗАЦИИ ПРОПИЛЕНА В
ПРИСУТСТВИИ НАНОРАЗМЕРНЫХ ЧАСТИЦ, ФОРМИРУЕМЫХ НА
ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ NI(II) И АЛЮМИНИЙОРГАНИЧЕСКИХ
СОЕДИНЕНИЙ***

Суслов Д.С.

д.х.н., доцент,

ФГБОУ ВО «Иркутский государственный университет»,

Россия, г. Иркутск,

Быков М.В.

к.х.н., с.н.с.,

ФГБОУ ВО «Иркутский государственный университет»,

Россия, г. Иркутск

Пахомова М.В.

к.х.н., н.с.,

ФГБОУ ВО «Иркутский государственный университет»,

Россия, г. Иркутск

Ткач В.С.

д.х.н., профессор,

ФГБОУ ВО «Иркутский государственный университет»,

Россия, г. Иркутск

Аннотация

В публикации представлены результаты исследований каталитической димеризации пропилена, изучены зависимости частоты, числа оборотов и интегральной селективности каталитических систем на основе

$\text{Ni}(\text{acac})_2/50\text{Al}^i\text{Bu}_2\text{Cl}$ в процессах низкомолекулярной олигомеризации пропилена от концентрации воды в толуоле или октане, а также содержания кристаллизационной воды в образцах бис(ацетилацетонато)никеля. Установлены закономерности влияния воды на процессы функционирования комплексных никелевых систем циглеровского типа в олигомеризации пропилена; предложены основные реакции, описывающие роль воды на стадии формирования и функционирования каталитически активных гидридных комплексов никеля. Предложены условия процесса (каталитическая система: $\text{Ni}(\text{acac})_2/(0.5-18)\text{H}_2\text{O}/50\text{Al}^i\text{Bu}_2\text{Cl}$, $n_{\text{Ni}}=50$ мкмоль, растворитель — *n*-октан (25 мл), 10°C), позволяющие при дополнительном введении микроколичеств H_2O в реакционную среду получать катализаторы по производительности $> 4 \cdot 10^4$ $\text{МОЛЬ}_{\text{пропилен}}/\text{МОЛЬ}_{\text{Ni}}$

Ключевые слова: никель, пропилен, олигомеризация, алюминийорганические соединения, наноразмерный катализ.

INFLUENCE OF WATER IN NICKEL PRECURSORS AND SOLVENTS ON THE PROPYLENE DIMERIZATION IN THE PRESENCE OF NANOSIZED PARTICLES, FORMED USING COMPLEX NI (II) AND ORGANOALUMINUM COMPOUNDS

Suslov D.S.

ScD., Ass.prof,

Irkutsk State University,

Russia, Irkutsk

Bykov M.V.

PhD, Sen. Researcher,

Irkutsk State University,

Russia, Irkutsk

Pakhomova M.V.

PhD, Researcher,

Irkutsk State University,

Russia, Irkutsk

Tkach V.S.

ScD., Ass.prof,

Irkutsk State University,

Russia, Irkutsk

Abstract

The publication presents the results of studies of catalytic dimerization of propylene, dependencies of the TOF, TON and integral selectivity of catalytic systems based on Ni(acac)₂/50AlⁱBu₂Cl in the processes of oligomerization of propylene and the concentration of water in samples of *bis*(acetylacetonate)nickel. The regularities of the effect of water on the functioning processes of complex Ziegler-type nickel systems in propylene oligomerization are established. The main reactions describing the role of water at the stage of formation and functioning of catalytically active nickel hydride complexes are proposed. Proposed process conditions (catalytic system: Ni(acac)₂/(0.5–18)H₂O/50AlⁱBu₂Cl, $n_{Ni} = 50 \mu\text{mol}$, solvent — n-octane (25 ml), 10°C), which allow to obtain TON > 4·10⁴ mol propylene / mol Ni

Keywords: nickel, propylene, oligomerization, organoaluminum compounds, nanoscale catalysis.

1 ВВЕДЕНИЕ

На территории Иркутской области на сегодняшний день отсутствует переработка природного газа. Не говоря о том, что попутный нефтяной газ сжигается на факельных установках. В связи с отсутствием газотранспортной инфраструктуры перспективным является внедрение современных установок по преобразованию попутных газов в жидкость или целевые продукты. Месторождения углеводородов Иркутской области богаты этаном и пропаном, которые могут быть легко превращены в этилен и пропилен обычным пиролизом. Современные каталитические технологии олигомеризации низших олефинов позволяют получать из них в одну стадию жидкие разветвленные ненасыщенные углеводороды С₆-С₉, которые в последующем могут быть закачены в нефтепровод. Кроме того ди- и тримеры низших олефинов в индивидуальном виде являются ценными товарными продуктами, например, 2,3-диметилбутены и др. Разветвленные ненасыщенные углеводороды С₆-С₉ (после гидрирования) могут быть также использованы в качестве добавок для увеличения октанового числа топлива (2,3-диметилбутан имеет октановое число 94.3).

Процессы олиго- и полимеризации ненасыщенных углеводородов с практической точки зрения относятся к группе наиболее важных. В частности, в 2010 г. более 50% всех производимых в мире полимеров приходилось на полиолефины [1]. После внедрения процесса радикальной полимеризации этилена под высоким давлением [2] последовал существенный рост отрасли синтеза полиолефинов, связанный с внедрением фундаментальных разработок металлокомплексных катализаторов Циглера [3], Натта [4], компании Philips [5], металлоценовых катализаторов [6]. В свою очередь, родственные процессы олигомеризации низших олефинов и других ненасыщенных углеводородов, получившие значительное развитие после открытия Циглером

Дневник науки | www.dnevniknauki.ru | СМН ЭЛ № ФС 77-68405 ISSN 2541-8327

«никель-эффекта» [3, 7], представляют важнейшие реакции для синтеза интермедиатов для химической промышленности. Основные направления их практического применения включают синтезы сомономеров для производства полиолефинов, добавок к моторным топливам, исходных веществ для синтеза ПАВ и пластификаторов [8–11]. Предполагается, что мировой рост индустрии олигомеризации олефинов в ближайшие годы составит не менее 3% [9].

Уже на первых этапах промышленного внедрения процессов олигомеризации низших олефинов было выделено два типа никелевых катализаторов: нейтральные и катионные. Первый тип — однокомпонентные нейтральные арильные комплексы никеля, лежит в основе крупнотоннажного SHOP-процесса олигомеризации этилена. Второй тип катализаторов, представленный комбинацией комплексов никеля (II) и алюминийалкилгалогенидов, реализован в промышленных процессах димеризации пропилена и бутена-1 Dimersol® и его новейшей бифазной модификации Difasol®, предлагаемой в лицензионном портфолио Французского института нефти [8, 9, 12–14]. Кроме того, процессы региоселективной димеризации пропилена в диметилбутены внедрены в производство компаниями Sumitomo и BP Chemicals.

Ранее было показано, что каталитические системы на основе комплексных соединений никеля в сочетании с соединениями алюминия и бора являются активными катализаторами димеризации пропилена [15–18]. Позднее были представлены результаты [19], обосновывающие участие наноразмерных частиц никеля, формируемых при взаимодействии компонентов систем состава $Ni(acac)_2/AlR_2Cl$ ($R = Et, i-Bu$), в процессах стабилизации комплексов никеля, каталитически активных в олигомеризации пропилена. В данной публикации представлены результаты исследований каталитической димеризации пропилена в присутствии наноразмерных частиц, формируемых на основе систем состава $Ni(acac)_2/50Al^iBu_2Cl$, зависимость частоты (*TOF*) и числа (*TON*)

Дневник науки | www.dnevnika.ru | СМН ЭЛ № ФС 77-68405 ISSN 2541-8327

оборотов катализатора в процессах низкомолекулярной олигомеризации пропилена от концентрации воды в толуоле или октане, а также содержания кристаллизационной воды в образцах *bis*(ацетилацетонато)никеля.

2 РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате проведения экспериментальных исследований был обнаружен достаточно неожиданный экспериментальный эффект, связанный с существенным изменением активности катализатора в зависимости от способа приготовления исходного комплекса никеля. Каталитическая система $Ni(acac)_2/50Al^iBu_2Cl$ на основе предварительно сублимированного образца $Ni(acac)_2$ обладала очень низкой или вообще не была активна в димеризации пропилена (рис. 1). При этом, по литературным данным [20] в системе на основе $Ni(acac)_2/5AlEt_3$ (также на основе на основе предварительно сублимированного образца $Ni(acac)_2$) наночастицы не были зафиксированы, что согласуется с обсуждаемыми в этом параграфе данными по олигомеризации пропилена. Также было обнаружено, что при использовании в качестве прекурсора $Ni(acac)_2 \cdot 3H_2O$ (образец комплекса был приготовлен по стандартной методике, в соответствии с которой суспензию гидроксида никеля в водной среде обрабатываю ацетилацетоном, а затем подвергают вакуумной сушке) каталитическая система проявляет очень низкую каталитическую активность ($TOF < 20 \text{ мин}^{-1}$) (рис. 2). При дополнительной азеотропной сушке образца $Ni(acac)_2 \cdot 3H_2O$ перекристаллизацией из абсолютного бензола с последующей термической обработкой в вакууме при $100^\circ C$ активность каталитической системы возрастает более чем в 5 раз, а производительность (TON) возрастает до $4 \cdot 10^4$ моль пропилена на моль никеля, так как система проявляет каталитическую активность в течение более 5 часов. При этом в случае использования $AlEt_2Cl$ (очевидно худший стабилизатор коллоидных

Дневник науки | www.dnevnika.ru | СМН ЭЛ № ФС 77-68405 ISSN 2541-8327

частиц, чем диизобутилалюминийхлорид) в качестве сокатализатора столь значительно эффекта увеличения производительности катализатора не наблюдалось. Последующее хранение образца $\text{Ni}(\text{acac})_2$ на воздухе, напротив, приводит к существенному падению активности каталитической системы (рис. 2).

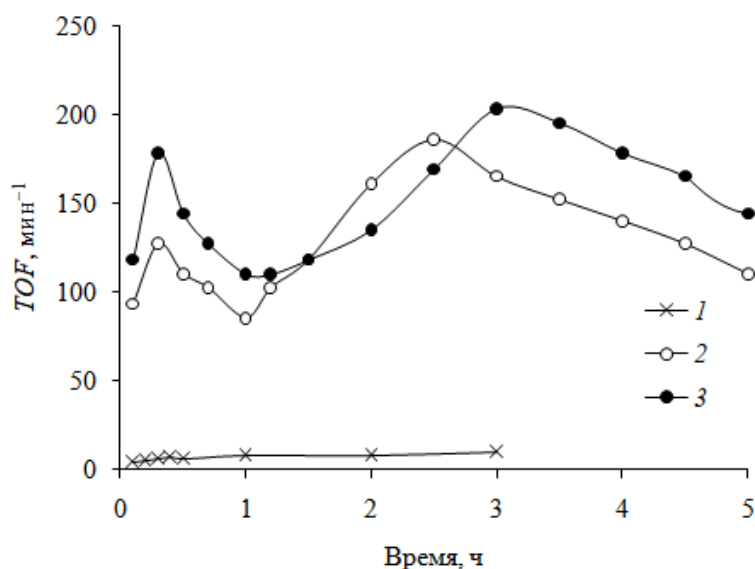


Рисунок 1 – Зависимость конверсии пропилена в продукты реакции от суммарного содержания воды в реакционной смеси при использовании в качестве прекурсора сублимированного образца $\text{Ni}(\text{acac})_2$ для каталитической системы $\text{Ni}(\text{acac})_2/50\text{Al}^i\text{Bu}_2\text{Cl}$ ($n_{\text{Ni}} = 50$ мкмоль, $V_0 = 25$ мл, n -октан, 10°C): $[\text{H}_2\text{O}]_0/[\text{Ni}]_0 = 0.5$ (1), $[\text{H}_2\text{O}]_0/[\text{Ni}]_0 = 6$ (2), $[\text{H}_2\text{O}]_0/[\text{Ni}]_0 = 18$ (3)

При использовании экстракта $\text{Ni}(\text{acac})_2$ в n -октане стабильность системы $\text{Ni}(\text{acac})_2/50\text{Al}^i\text{Bu}_2\text{Cl}$ невысока, в данном случае формирование каталитически активных частиц начинается из гомогенной фазы и активность каталитической системы снижается до нулевых значений в течение часа. Кинетическая кривая 1 (рис. 3), полученная в процессе димеризации пропилена в абсолютном толуоле ($C_{\text{H}_2\text{O}}=1.6$ ммоль/л) характеризуется периодом разработки катализатора. При дополнительном введении H_2O в каталитическую систему время индукционного периода уменьшается в 5 раз. Однако в отличие от случая

Дневник науки | www.dnevniknauki.ru | СМЭЛ № ФС 77-68405 ISSN 2541-8327

реализации обсуждаемой реакции в *n*-октане *TON* катализатора достигает 10^4 молей пропилена на моль никеля. Необходимо отметить, что использование других протонодоноров (MeOH, *i*PrOH, *n*BuOH) приводит к аналогичному промотирующему эффекту.

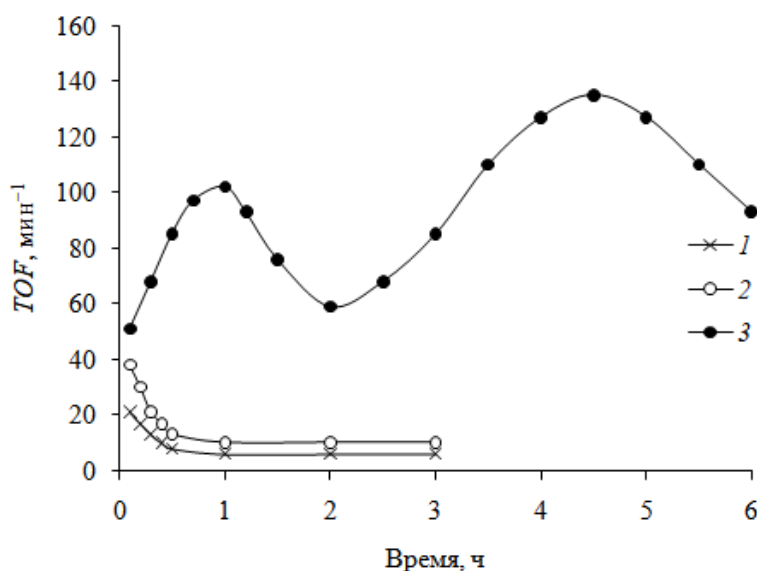


Рисунок 2 – Зависимость конверсии пропилена в продукты реакции от содержания воды в образце $\text{Ni}(\text{acac})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ для каталитической системы $\text{Ni}(\text{acac})_2/50\text{Al}^i\text{Bu}_2\text{Cl}$ ($n_{\text{Ni}} = 50$ мкмоль, $V_0 = 25$ мл, *n*-октан, 10°C): $n = 3$ (1), $n_{\text{исх.}} = 0.5$ (образец хранился на воздухе более 1 года) (2), $n = 0.5$ (3)

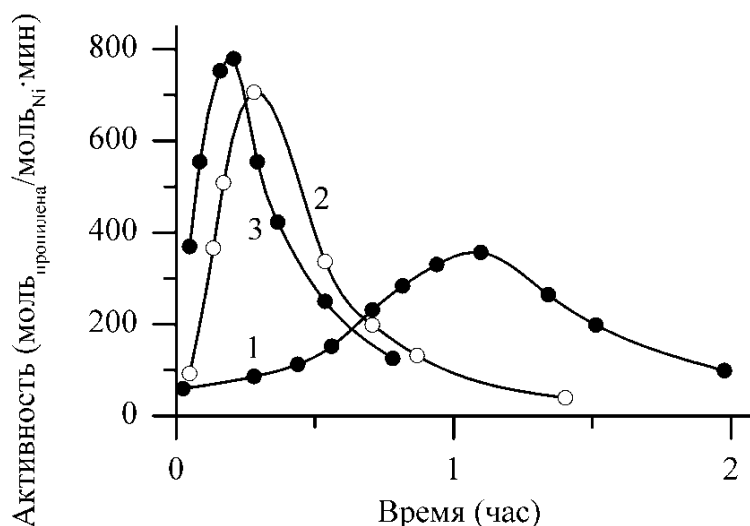


Рисунок 3 – Зависимость конверсии пропилена в продукты реакции от суммарного содержания воды в реакционной смеси при использовании в качестве прекурсора сублимированного образца $\text{Ni}(\text{acac})_2$ для каталитической системы $\text{Ni}(\text{acac})_2/50\text{Al}(i\text{-Bu})_2\text{Cl}$ (условия реакции: $C_{\text{Ni}} = 1 \cdot 10^{-3}$ моль/л, 10°C , $V_0 = 25$ мл: растворитель — толуол) $[\text{H}_2\text{O}]_0/[\text{Ni}]_0 = 1.6$ (1); 5 (2); 16 (3)).

Природа стабилизации обсуждаемых каталитических систем имеет, безусловно, сложный характер. Для ее характеристики необходимо учесть следующие факты. В октане и толуоле, которые использовались в качестве растворителей и очищались по стандартной методике с последующим абсолютированием кипячением и отгонкой над металлическим натрием, количество воды, определенное по методу Фишера, равнялось $\sim 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л. Это количество воды соизмеримо концентрации $\text{Ni}(\text{acac})_2$ в опытах по димеризации пропилена. При взаимодействии компонентов систем типа $\text{Ni}(\text{acac})_2/50\text{Al}(i\text{-Bu})_2\text{Cl}$ в *n*-октане в процессе димеризации пропилена происходит десорбция комплексов $\text{Ni}(\text{II})$ из осадка в реакционном сосуде в реакционный объем, восстановление до $\text{Ni}(0)$ и образование $\text{Ni}(0)_{\text{наноразм}}$. При взаимодействии $\text{Ni}(0)_{\text{наноразм}}$ с избыточным количеством AlR_2Cl на поверхности $\text{Ni}(0)_{\text{наноразм}}$ протекают многочисленные окислительно-восстановительные циклы, в результате которых исходный AlR_2Cl трансформируется в AlRCl_2 и,

возможно, частично в $AlCl_3$. В углеводородных растворителях при низких концентрациях ($3 \cdot 10^{-3}$ моль/л) вода образует комплексы типа $AlRCl_2 \cdot H_2O$, устойчивые в алифатических растворителях до $90^\circ C$ (что возможно обуславливает более высокую производительность обсуждаемых каталитических систем в *n*-октане). В ароматических углеводородах, напротив, комплексы $AlRCl_2 \cdot H_2O$, быстро переходят в алюмоксаны. По мере трансформирования AlR_2Cl в $AlRCl_2$ и $AlCl_3$ сокатализатор теряет свою восстановительную функцию и превращается в более сильную кислоту Льюиса. Степень диссоциации H_2O в молекулярных комплексах $AlRCl_2 \cdot H_2O$ возрастает и начинается этап формирования координационно-ненасыщенных гидридных комплексов никеля в результате окислительного присоединения воды и образования стабильных структур типа $[Ni^{(0)}_{\text{наноразм.}} - H]^+ [AlX_4]^-$ (где $X = Cl, OH$). По аналогии с данными в [20, 21] можно предположить, что стабилизация наночастиц никеля реализуется путем адсорбции O,O-хелатносвязанного ацетилацетонатного лиганда из структур типа $AlR_2(acac)$. Дополнительная стабилизация также возможна путем образования поверхностных соединений типа $[Ni]-Al$ за счет донорно-дативного взаимодействия $Ni(0)$ с кислотой Льюиса или образования кластерных соединений.

Таким образом при проведении реакции олигомеризации пропилена необходим тщательный контроль за содержанием влаги в образце каталитического предшественника, одним из перспективных подходов является использование образцов сублимированного бис(ацетилацетонато)никеля в сочетании с дозированными количествами воды. Введение H_2O , как компонента каталитических систем типа $Ni(acac)_2/AlR_2Cl$, существенно увеличивает активность катализаторов, а использование *n*-октана в качестве растворителя позволяет получать стабильные (более 5 ч) каталитические системы. Наиболее перспективным представляется поиск новых более удобных практической с точки зрения никелевых прекурсоров, не требующих особых

Дневник науки | www.dnevniknauki.ru | СМН ЭЛ № ФС 77-68405 ISSN 2541-8327

условий хранения, а также последующая гетерогенизация этих образцов с учетом гетерогенного (наноразмерного) характера катализа реализуемого в каталитических системах типа каталитических систем типа $Ni(acac)_2/AlR_2Cl$.

3 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Применявшиеся в качестве растворителей вещества подвергались предварительной очистке и обезвоживанию. *Аргон* очищали от влаги и кислорода последовательным пропусканием через колонки, заполненные пятиокисью фосфора, гранулированной щелочью, молекулярными ситами СаА и порошком меди, нагретым до 200°C [22]. Всю стеклянную посуду сушили в течение 3 часов при температуре 150°C и охлаждали в токе аргона. *Толуол, октан* [23] очищали от примесей серосодержащих веществ встряхиванием с серной кислотой до тех пор, пока новая порция кислоты не оставалась бесцветной, промывали водой, раствором бикарбоната натрия и снова водой, сушили над пятиокисью фосфора, затем кипятили над металлическим натрием в присутствии бензофенона и перегоняли в токе аргона. Хранили в бутылках над натрием или в запаянных ампулах.

Методика димеризации пропилена. В реакционный термостатируемый сосуд (типа «утка») в атмосфере субстрата загружали последовательно растворитель, навеску комплекса никеля и при необходимости другие соединения. Затем насыщали раствор пропиленом, добавляли сокатализатор – раствор алюминийорганического соединения а шприцом. Сосуд закрывали пробкой, помещали в качалку и при интенсивном встряхивании пропускали пропилен. Количество прореагировавшего пропилена измеряли с помощью цифрового датчика скорости потока Matheson, а также контролировали дополнительно волюметрически. По окончании опыта катализатор разлагали водой, отделяли органический слой, который затем сушили над хлористым

кальцием, продукты олигомеризации анализировали с помощью ГЖХ. Хромато-масс-спектрометрия образцов проводилась на приборе Shimadzu QR2010 Ultra (капиллярная колонка GSBP-5MS). Количественный состав продуктов реакций определяли с помощью газожидкостного хроматографа Кристалл-5000 (капиллярная колонка ВРХ-5, 30 м.) методом внутреннего стандарта.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Иркутской области, проект № 17-43-380010.

4 СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Kaminsky, W. Discovery of Methylaluminoxane as Cocatalyst for Olefin Polymerization / W. Kaminsky // *Macromolecules*. — 2012. — V. 45, N. 8. — P. 3289–3297.
2. Пат. 471590 Great Britain. Improvements in or relating to the Polymerization of Ethylene / E.W. Fawcett, R.U. Gibson, M.W. Perrin, J.G. Paton, E.G. Williams. — [8 с.].
3. Das Mülheimer Normaldruck-Polyäthylen-Verfahren / K. Ziegler, E. Holzkamp, H. Breil, H. Martin // *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* — 1955. — V. 67, N. 19–20. — P. 541–547.
4. Crystalline high polymers of α -olefins / G. Natta, P. Pino, P. Corradini, F. Danusso, E. Mantica, G. Mazzanti, G. Moraglio // *J. Am. Chem. Soc.* — 1955. — V. 77, N. 6. — P. 1708–1710.
5. Marlex Catalyst Systems / A. Clark, J.P. Hogan, R.L. Banks, W.C. Lanning // *Ind. Eng. Chem.* — 1956. — V. 48, N. 7. — P. 1152–1155.
6. “Living Polymers” on Polymerization with Extremely Productive Ziegler Catalysts / H. Sinn, W. Kaminsky, H.-J. Vollmer, R. Woldt // *Angew. Chemie*

- Int. Ed. English. — 1980. — V. 19, N. 5. — P. 390–392.
7. The “Nickel Effect” / K. Fischer, K. Jonas, P. Misbach, R. Stabba, G. Wilke // *Angew. Chemie Int. Ed. English.* — 1973. — V. 12, N. 12. — P. 943–953.
 8. Forestière, A. Oligomerization of Monoolefins by Homogeneous Catalysts / A. Forestière, H. Olivier-Bourbigou, L. Saussine // *Oil Gas Sci. Technol. - Rev. l'IFP.* — 2009. — V. 64, N. 6. — P. 649–667.
 9. Breuil, P.-A.R. Role of Homogeneous Catalysis in Oligomerization of Olefins : Focus on Selected Examples Based on Group 4 to Group 10 Transition Metal Complexes / P.-A.R. Breuil, L. Magna, H. Olivier-Bourbigou // *Catal. Letters.* — 2015. — V. 145, N. 1. — P. 173–192.
 10. Belov, G.P. Processes for the production of higher linear α -olefins / G.P. Belov, P.E. Matkovsky // *Pet. Chem.* — 2010. — V. 50, N. 4. — P. 283–289.
 11. Belov, G.P. Selective dimerization, oligomerization, homopolymerization and copolymerization of olefins with complex organometallic catalysts / G.P. Belov // *Russ. J. Appl. Chem.* — 2008. — V. 81, N. 9. — P. 1655–1666.
 12. Olivier-Bourbigou, H. Ionic liquids as new solvents and catalysts for petrochemical and refining processes / H. Olivier-Bourbigou, V. Lecocq // *Science and Technology in Catalysis.* — , 2003. — V. 145 — P. 55–60.
 13. From monophasic dimersol process to biphasic difasol process / F. Favre, H. Olivier-Bourbigou, A. Forestière, J.A. Chodorge // *DGMK Tagungsbericht.* — , 2004. — N. 3 — P. 153–160.
 14. Multiphase Homogeneous Catalysis / B. Cornils, W.A. Herrmann, I.T. Horváth, W. Leitner, S. Mecking, H. Olivier-Bourbigou, D. Vogt. — Weinheim : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2015. — 892 p.
 15. Изучение механизма взаимодействия алюминийорганических соединений с бис-ацетилацетонатом никеля / В.С. Ткач, Ф.К. Шмидт, В.В. Сараев, А.В. Калабина // *Кинетика и катализ.* — 1974. — Т. 15, № 3. — С. 617–624.
 16. Nature of catalytic effect of Ni(0)-and BF₃OEt₂-based systems in propene

- dimerization / V.S. Tkach, V.A. Gruznykh, N.A. Murasheva, G. Myagmarsuren, S.V. Zinchenko, F.K. Schmidt // *React. Kinet. Catal. Lett.* — 1991. — V. 43, N. 2. — P. 431–437.
17. Formation and nature of catalysts based on nickel(0) phosphine complexes active in lower alkene dimerization and oligomerization / F.K. Schmidt, L.B. Belykh, M. Gomboogiin, Y.Y. Titova // *Kinet. Catal.* — 2010. — V. 51, N. 2. — P. 235–243.
18. Catalysis of dimerization and oligomerization reactions of lower alkenes by systems based on $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2(\text{C}_2\text{H}_4)$ and $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_n\text{Cl}$ ($n = 2$ or 3) / Y.Y. Titova, L.B. Belykh, A. V. Rokhin, O.G. Soroka, F.K. Schmidt // *Kinet. Catal.* — 2014. — V. 55, N. 1. — P. 35–46.
19. К вопросу о роли наноразмерных частиц, формируемых на основе комплексов никеля(II) и алюминийалкилгалогенидов, в катализе реакций ди- и тримеризации этилена / Д.С. Суслов, М.В. Быков, М.В. Пахомова, О.В. Кравченко, А.Ф. Шмидт, В.С. Ткач // *Актуальные проблемы науки Прибайкалья. Выпуск 2.* — 2017. — P. 210–215.
20. Шмидт, Ф.К. Функции алюминийорганических и протонодонорных соединений в процессах формирования и функционирования наноразмерных никелевых катализаторов гидрирования циглеровского типа / Ф.К. Шмидт, Ю.Ю. Титова, Л.Б. Белых // *Кинетика и катализ.* — 2015. — Т. 56, № 5. — С. 582–591.
21. Титова, Ю.Ю. Никелевые катализаторы гидрирования циглеровского типа: влияние содержания воды в никелевом прекурсор на размер и природу образующихся частиц / Ю.Ю. Титова, Л.Б. Белых, Ф.К. Шмидт // *Кинетика и катализ.* — 2016. — Т. 57, № 3. — С. 392–397.
22. Рапопорт, Ф.М. Лабораторные методы получения чистых газов / Ф.М. Рапопорт, А.А. Ильинская. — Москва : Государственное научно-техническое издательство химической литературы, 1963. — 420 с.

23. Armarego, W.L.F. Purification of Laboratory Chemicals / W.L.F. Armarego, L.L.C. Chai. — Oxford : Elsevier Inc., 2009. — 743 p.
24. Джемилев, У.М. Металлокомплексный катализ в органическом синтезе. Алициклические соединения / У.М. Джемилев, Н.Р. Поподько, Е.В. Козлова. — Москва : Химия, 1999. — 648 с.

Оригинальность 70%