

ГАЗОФАЗНЫЙ КАТАЛИТИЧЕСКИЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ
МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА ИЗ БЕНЗОЛА

Досумов.К*, Умбеткалиев А.К., Ергазиева Г.Е.

Казахский Национальный университет им. аль-Фараби «Центр физико химических методов
исследования и анализа»*

Институт органического катализа и электрохимии, г.Алматы, Казахстан,

ergazieva_g@mail.ru, dossumov50@mail.ru

Резюме

Газофазным каталитическим методом исследовано окисление бензола до малеинового ангидрида на модифицированных ванадийсодержащих катализаторах, нанесенных на диоксид титана анатазной структуры. Катализаторы изучены методами – электронной микроскопии (ЭМ), инфракрасной спектроскопии (ИКС) и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) определены природа активных центров и кислотные характеристики катализаторов. Найдены оптимальные условия ($W=15000 \text{ ч}^{-1}$, $C_{\text{бенз.}}=24,9 \text{ г/м}^3$ и $T_p=643\text{K}$) проведения газофазного метода окисления бензола в малеиновый ангидрид с выходом 73% при конверсии бензола 94% с селективностью 77,6%.

Ключевые слова: бензол, окисление, малеиновый ангидрид, ванадийсодержащий катализатор

1. ВВЕДЕНИЕ

Парциальное окисление углеводородов является основным способом получения промышленно важных кислородсодержащих продуктов, таких как органические кислоты и их ангидриды, оксиды олефинов и др. Примером таких реакций может служить парциальное окисление бензола до малеинового ангидрида [1]. Исследования данного процесса ведется уже давно, но интерес к нему не ослаб и работы в этой области катализа сохраняют свою актуальность. Благодаря наличию двойной связи малеиновый ангидрид обладает повышенной реакционной способностью, легко вступает в реакции присоединения, поликонденсации, что делает его важным продуктам в различных процессах органической химии [2].

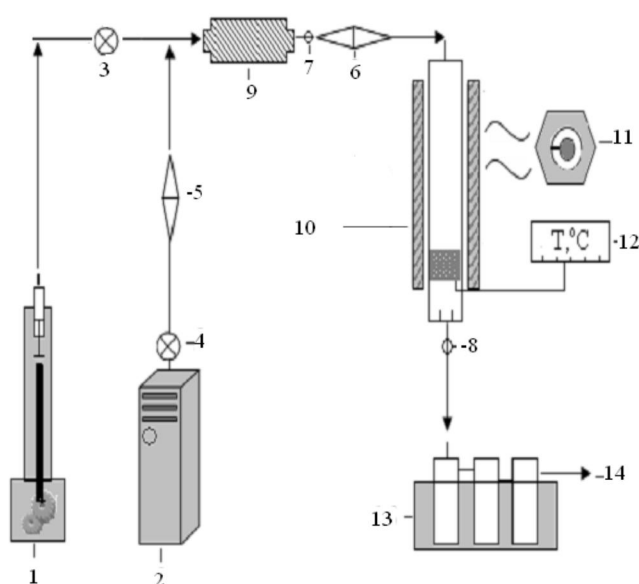
Малеиновый ангидрид (МА) применяется практически во всех отраслях промышленной химии. Основной областью потребления малеинового ангидрида является производство полимерных материалов. Из них в первую очередь следует указать на ненасыщенные полиэферы и получаемые на их основе армированные пластики, ценность армированных пластиков заключается в их дешевизне и простоте изготовления из них пластиковых изделий. По механическим свойствам армированные пластики конкурируют с металлом и успешно заменяют их в качестве конструкционных материалов. Также, важным преимуществом армированных пластиков является высокая коррозионная стойкость по сравнению с металлом.

Окисление бензола проводится при 623 – 723K на неподвижном ванадий-молибденовом катализаторе с временем контакта 0,4-0,95 с⁻¹. Концентрация бензола в воздухе составляет около 1,4 об.%. Бензол окисляется практически полностью с выходом малеинового ангидрида до ~68% [3].

В течение последних 15 лет были разработаны в опытно-промышленном масштабе процессы получения малеинового ангидрида окислением фурфурола, бутиленовой фракции, полученной после первой стадии дегидрирования бутана, а также пипериленовой фракции, являющейся побочным продуктом процесса производства изопрена дегидрированием изопентана. По сравнению с окислением бензола, эти процессы менее селективные, при этом образуется большое количество побочных продуктов [4, 5].

2. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В данной работе исследован каталитический метод парциального окисления бензола кислородом воздуха на проточной установке. Схема проточной установки представлена на рисунке 1. Для исследования активности синтезированных катализаторов в определенную зону реактора загружается порция катализатора в количестве 4 мл насыпного объема. Для равномерного распределения сырья по поверхности катализатора свободные верхняя и нижняя части реактора заполняются частицами кварца.



Обозначения: 1-дозатор подачи бензола; 2- компрессор воздуха; 3,4- краны; 5,6- реометры; 7,8- пробоотборники; 9- смеситель; 10- реактор с электрообогревом; 11- регулятор температуры; 12-прибор измерения температуры; 13- барботеры; 14- выброс газов.

Рис. 1. Схема проточной установки парциального окисления бензола.

После загрузки катализатора производится тщательная проверка герметичности установки. При проведении исследовании бензол подается из дозатора (1) в смеситель (9). Окислитель-кислород воздуха поступает также в смеситель из компрессора воздуха (2). Смесь бензола и воздуха подается в реактор (длина=42 см, диаметр=1,8 см) с электрическим обогревом (10). Сырье, проходя через слой испытуемого катализатора, подвергается переработке, и в виде парогазовой смеси продуктов реакции поступает в барботеры (13) и охлаждается. Продукты реакции анализировались хроматографическим методом. Температура измерялась до и после

катализатора с помощью хромель-алюминевого термопар, одна из которых размещалась непосредственно в слое катализатора, в кармашке реактора. Точность поддержания температуры составляла $\pm 5\text{K}$. Регулировка температуры реактора осуществлялась прибором КСП-3 (11). Отбор проб проводился до и после катализатора. Процесс превращения бензола изучали в интервале температур 523-723K, при варьировании объемной скорости 3500-20000 ч⁻¹. Регенерация отработанного катализатора проводилась в токе воздуха при 683K (60 минут). На одной навеске катализатора проводили серию опытов, а затем проводились опыты на воспроизводимость. Анализ бензола, малеинового ангидрида, малеиновой кислоты, хинона, фенола проводился на хроматографе Кристалл-2000М с пламенно-ионизационным детектором в колонке длиной 50 м, диаметр колонки 0,20 мм, заполненной сорбентом DB-1 № 128-1052.

Газофазное окисление бензола изучено на модифицированных ванадий содержащих катализаторах. Катализаторы получены методом смешивания носителя и активной фазы по влагоемкости. Одно-, двух-, трехкомпонентные оксидные V-, V-Mo/ TiO₂ катализаторы готовились путем смешивания растворов метаванадата аммония, метаванадата и парамолибдата аммония и солей модифицирующих добавок с порошкообразным оксидом титана с последующей сушкой при 383K и прокаливанием при 673K в течении 6 часов. Фосфорсодержащие катализаторы готовились путем добавления ортофосфорной кислоты в раствор солей ванадия и молибдена смешением их с порошкообразным TiO₂.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для установления взаимосвязи структуры и состояния активных центров модифицированных ванадиевых катализаторов с их активностью и селективностью в процессе парциального окисления бензола было проведено систематическое исследование физико-химических характеристик с применением комплекса современных методов.

В окислительных процессах немаловажную роль играет поверхность носителей и катализаторов [6, 7].

Полученные данные показывают (таблица 1), что удельной поверхностью TiO₂ без добавок равна 6,52 м²/г. Сравнение активности катализаторов в реакции окисления бензола до малеинового ангидрида с их удельной поверхностью показали, что активность катализаторов не зависит от величины поверхности [8].

Таблица 1. Характеристика использованных носителей и катализаторов.

Носители и катализаторы		S, м ² /г
1	TiO ₂ (анатаз)	6,52
2	20%V ₂ O ₅ /TiO ₂	7,1
3	20%V ₂ O ₅ -5%MoO ₃ /TiO ₂	7,9
4	20%V ₂ O ₅ -5%MoO ₃ -2%Sb ₂ O ₃ /TiO ₂	6,7
5	20%V ₂ O ₅ -5%MoO ₃ -2%P ₂ O ₅ /TiO ₂	9,6

Вероятнее всего, активность в большей степени определяется природой модифицирующих добавок, структурой и состоянием активных центров. Для выявления этого катализаторы были исследованы физико-химическими методами: ЭМ, ЭПР и ИКС.

Методом электронной микроскопии исследовано влияние модифицирующих добавок (оксидов Mo, Sb и P) в составе ванадий содержащих катализаторов на степень взаимодействия компонентов катализатора между собой. Катализатор $20\%V_2O_5/TiO_2$ исследовали методом съемки на просвет в суспензионном препарате с применением микродифракции.

Исследование $20\%V_2O_5/TiO_2$ катализатора показало, что ванадий находится в виде оксидов V_2O_5 Shcherbinaite, syn. (JCPDS, 9-385) и V_2O_3 Korelianite, syn. (JCPDS, 34-187). На ЭМ снимках встречается фаза соединения титана с оксидом ванадия $V_2Ti_3O_9$ в модификации Kuzylkumite (JCPDS, 35-486), микродифракционная картина которой представлена в виде колец из полупрозрачных частиц размером 25-40 нм. Размеры частиц анатаза (JCPDS, 21-1272) (рисунок 2) составляют от 50 до 150 нм.

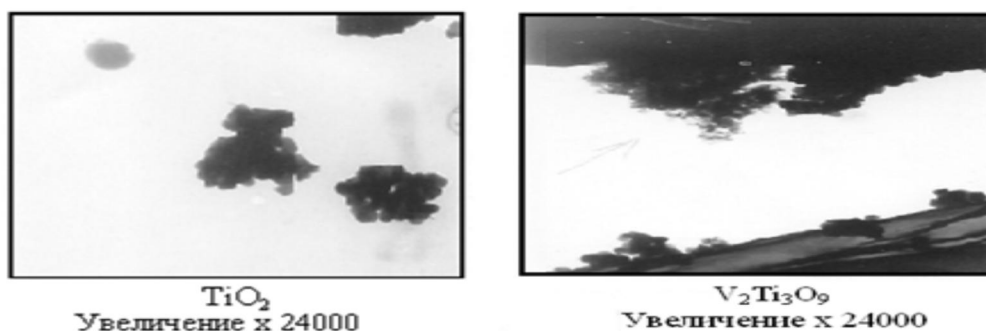


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки $20\%V_2O_5/TiO_2$ катализатора.

Многокомпонентные катализаторы исследовались методом реплик с применением микродифракции. Носитель вытравливался в концентрированной HF в течение суток. Углеродная реплика напылялась в установке ВУП-5. Введение 5% оксида молибдена в состав $20\%V_2O_5/TiO_2$ катализатора обуславливает рост концентрации ионов ванадия пониженной валентности с образованием химических соединений таких, как $MoV_2O_{7.5}$ (JCPDS, 18-850) и $Mo_4V_6O_{25}$ (JCPDS, 34-560) [9-11]. На рисунке 3 фаза $Mo_4V_6O_{25}$, при малых увеличениях, показана в виде агрегатов полупрозрачных частиц.

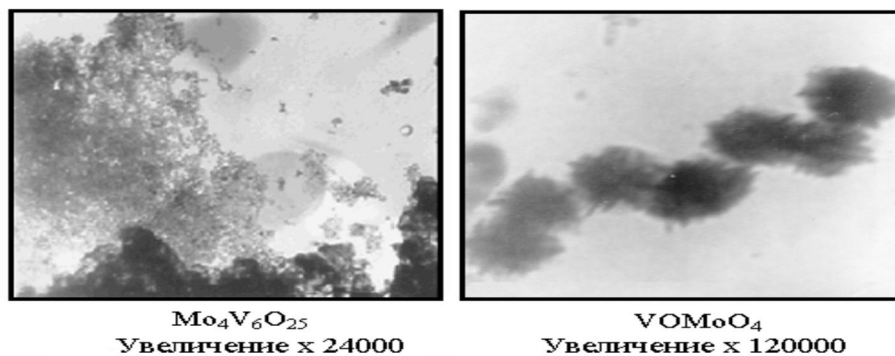


Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки $20\%V_2O_5-5\%MoO_3/TiO_2$ катализатора.

На рисунке также показаны скопления сферического типа, составленные удлинёнными кристалликами, достигающими в поперечнике 10 нм, микродифракционную картину, от которой можно отнести к VOMoO_4 (JCPDS, 18-1454), возможно в смеси с V_7O_{13} (JCPDS, 18-1454).

Введение 2% сурьмы в состав $20\%\text{V}_2\text{O}_5\text{-}5\%\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ катализатора приводит к изменению фазового состава катализатора с образованием различных соединений сурьмы с ванадием и молибденом. Кроме оксидов V_2O_5 , VO_2 и V_3O_7 появляется оксид V_6O_{13} (JCPDS, 27-1318). Сурьма образует с ванадием химические соединения в виде Sb_2VO_5 (JCPDS, 33-122), где ванадий находится в виде иона V^{4+} и SbV_8 (JCPDS, 10-199). В составе катализатора имеются соединения между оксидами ванадия и молибдена. Оксид сурьмы находится в виде Sb_2O_5 (JCPDS, 33-110) и Sb_6O_{13} (JCPDS, 33-161).

Исследование $20\%\text{V}_2\text{O}_5\text{-}5\%\text{MoO}_3\text{-}2\%\text{P}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ катализатора методом ЭМ показало активное взаимодействие компонентов катализатора между собой.

Фосфор стабилизирует ванадий в четырехвалентном состоянии за счет образования соединений в виде $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ (JCPDS, 34-1040), $\text{VO}(\text{PO}_3)_2$ (JCPDS, 33-1443) и $\text{V}_8\text{P}_{12,98}$ (JCPDS, 30-1428). На микродифракционной картине показаны смеси $(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$ (JCPDS, 34-1040) с $\text{Mo}_3\text{O}_8\cdot\text{H}_2\text{O}$ (JCPDS, 21-574, рисунок 4) и $\text{VO}(\text{PO}_3)_2$ (JCPDS, 33-1443) и $\text{V}_8\text{P}_{12,98}$ (JCPDS, 30-1428).

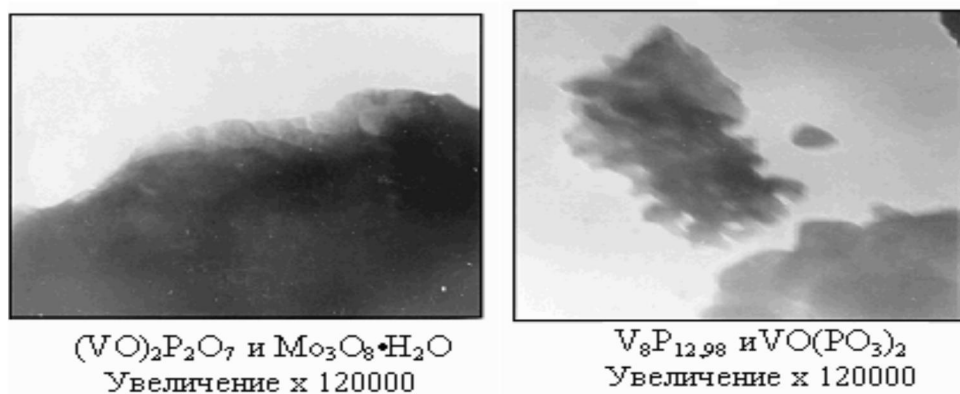


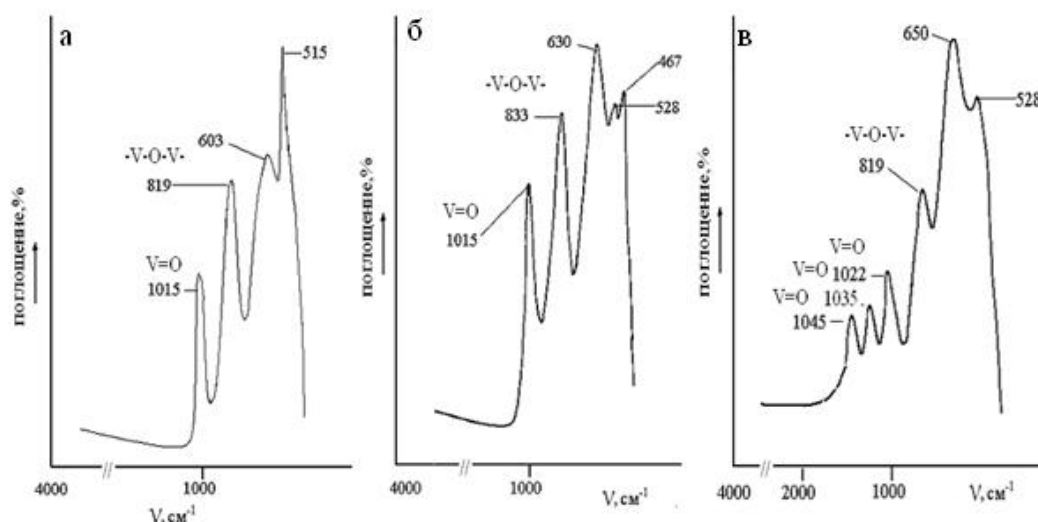
Рис. 4. Электронно-микроскопические снимки $20\%\text{V}_2\text{O}_5\text{-}5\%\text{MoO}_3\text{-}2\%\text{P}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ катализатора.

Таким образом, полученные данные показывают, что введение модифицирующих добавок оксидов (Mo, Sb и P) приводит к образованию активных фаз ($(\text{VO})_2\text{P}_2\text{O}_7$; $\text{VO}(\text{PO}_3)_2$; VO_2), где ванадий находится в четырех валентном состоянии, а также увеличивают дисперсность катализатора.

Катализаторы $20\%\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$, $2\text{-}20\%\text{V}_2\text{O}_5\text{-}5\%\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ и $20\%\text{V}_2\text{O}_5\text{-}5\%\text{MoO}_3\text{-}2\%\text{P}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ также были исследованы методом ИК-спектроскопии. В ИК-спектрах в области $500\text{-}1050\text{ см}^{-1}$ полосы поглощения (п.п.) обнаружены валентные и деформационные колебания, различающихся интенсивностями.

На рисунке 5а представлен ИК-спектр $20\%\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ катализатора, где присутствуют полосы поглощения (п.п.) 1015 , 819 , 603 и 515 см^{-1} . Согласно [12] п.п. 1015 см^{-1} соответствует V=O , а п.п. 819 см^{-1} , вероятнее всего принадлежит мостиковой связи -V-O-V- . Полосы поглощения 603 и 515 см^{-1} можно приписать к деформационным колебаниям оксида ванадия.

Введение молибдена в состав $20\%V_2O_5/TiO_2$ катализатора (рисунок 5б), приводит к небольшому сдвигу п.п 819 см^{-1} (для $20\%V_2O_5/TiO_2$) до 833 см^{-1} , что характеризует о возбужденном состоянии мостиковой связи [13].



Обозначения: 1- $20\%V_2O_5/TiO_2$; 2- $20\%V_2O_5-5\%MoO_3/TiO_2$; 3- $20\%V_2O_5-5\%MoO_3-2\%P_2O_5/TiO_2$

Рис. 5. ИК-спектры катализаторов.

Полосы поглощения 819 и 603 см^{-1} , обнаруженные в ИК-спектре $20\%V_2O_5/TiO_2$ катализатора, сдвигаются до 833 и 630 см^{-1} , что свидетельствует о влиянии молибдена на структурное состояние ванадиевого катализатора. Полоса поглощения при 515 см^{-1} с введением молибдена в состав ванадиевого катализатора расщепляется на две п.п. 528 и 467 см^{-1} , при этом интенсивность значительно снижается. Общая интенсивность всех п.п. в ИК-спектр $20\%V_2O_5/TiO_2$ катализатора с введением молибдена уменьшается.

На ИК-спектрах ванадий-молибденового катализатора, модифицированного фосфором наблюдается расщепление п.п. 1015 см^{-1} ($V=O$) на три компоненты: 1045 , 1035 и 1022 см^{-1} (рисунок 5в). Наблюдаемое расщепление полосы можно объяснить существованием нескольких видов ионов ванадия, отличающихся длиной связи $V=O$. Согласно [14] п.п. 1045 см^{-1} соответствует колебаниям $V=O$ связи в ванадиевых бронзах.

Также методом ИК-спектроскопии изучены кислотные характеристики синтезированных катализаторов ($20\%V_2O_5/TiO_2$; $20\%V_2O_5-5\%MoO_3/TiO_2$; $20\%V_2O_5-5\%MoO_3-2\%P_2O_5/TiO_2$). В качестве молекулы-зонда был использован аммиак. Адсорбцию аммиака изучали при различных температурах ($298, 473, 643\text{ K}$). Следует отметить, что при 643 K адсорбционная способность всех катализаторов по отношению к аммиаку увеличивалась и тем самым интенсивность всех п.п. адсорбированного NH_3 при 643 K выше, чем при 298 и 473 K . На всех катализаторах присутствуют как льюисовские (л.к.ц) так и бренстедовские кислотные центры (б.к.ц) (таблица 2).

Таблица 2. ИК- спектроскопическое исследование адсорбции NH_3 на ванадийсодержащих катализаторах при 643К.

Катализатор	П.п. (см^{-1}) адсорбированного аммиака	
	Л.к.ц.	Б.к.ц.
20% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$	3380, 1610	3110, 1700, 1450
20% V_2O_5 -5% $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$	3340, 1600,	3100, 1500
20% V_2O_5 -5% MoO_3 -2% $\text{P}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$	3370, 3450, 3160	1710, 625, 1545, 1050

С усложнением состава катализатора увеличивается интенсивность и количества кислотных центров. Введение оксида фосфора в состав 20% V_2O_5 -5% MoO_3 - / TiO_2 , катализатора увеличивает количество л.к.ц. и б.к.ц. повышая кислотный характер катализатора.

Таким образом, согласно полученным результатам, аммиак, адсорбированный на модифицированных ванадийсодержащих катализаторах может существовать в виде двух основных форм: координационно-связанного $\delta_{\text{as}}(\text{NH}_3)$ с л.к.ц. (1610 см^{-1}) и в виде иона NH_4^+ на б.к.ц. ($1420\text{-}1450\text{ см}^{-1}$) [16, 17]. Концентрация первой формы адсорбции аммиака растет с увеличением содержания ванадия и степени восстановленности катализатора. На ванадийсодержащем катализаторе модифицированный фосфором, в отличие от других ванадиевых катализаторов количество л.к.ц. и б.к.ц. превалирует и тем самым повышает кислотный характер катализатора.

Далее было изучено влияние ионов молибдена и ванадия на каталитическую активность катализатора и влияние модифицирующих добавок на концентрацию ионов.

Для этого были изучены 3 образца ванадий-молибденовых катализаторов с различными добавками (таблица 3) и 2 образца из составляющих их элементов – V_2O_5 и MoO_3 по отдельности (рисунок 6).

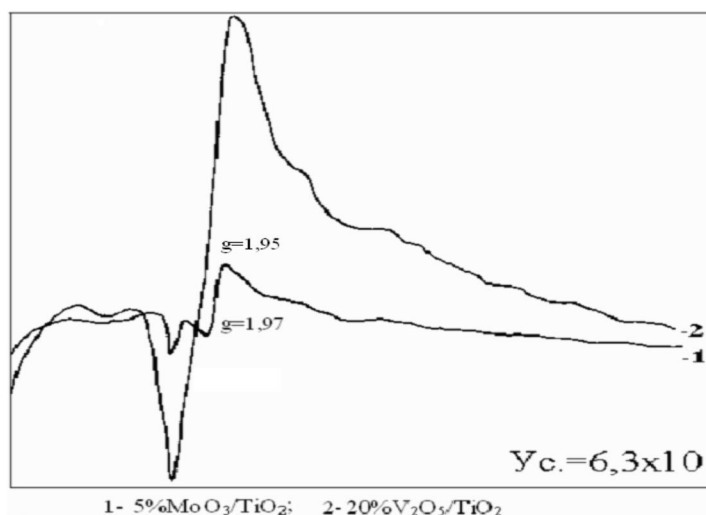


Рис. 6. ЭПР спектры катализаторов.

ЭПР-сигналы образцов №3, №4, №5 наиболее соответствует по форме ЭПР сигналу №1- 20% $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2$ (рисунок 6), что может объяснить увеличение ЭПР-сигнала этих сложных

катализаторов увеличением числа парамагнитных ионов ванадия (V^{4+}) по сравнению с диамагнитными (V^{5+}) в процессе восстановления $V^{5+} \rightarrow V^{4+}$ [18].

ЭПР- сигналы ванадий-молибденовых катализаторов имели большую ширину ($\Delta H \sim 1000$ гаусс), но присутствующая в каждом из них относительно узкий сигнал с $\Delta H \sim 150-160$ гаусс и g-фактором 1,95 имела интенсивность явно зависящую от типа легирующего элемента. Согласно литературным данным [19, 20], сигнал с g-фактором равным 1,95 отнесен к иону V^{4+} в конфигурации ванадила.

В таблице 3 приведены ЭПР данные и видно, что интенсивность сигнала $g=1,95$ образцов катализаторов резко отличаются между собой. Содержание ионов V^{4+} в катализаторах оценивали относительно интенсивности сигнала g-фактора 20% V_2O_5 /TiO₂ катализатора.

Таблица 3. Параметры ЭПР-сигналов ванадий содержащих катализаторов.

№	Катализаторы	g-фактор	ΔH (гаусс)	Относительная интенсивность (в % от №1)	
1	20% V_2O_5 /TiO ₂	1,95	154	68	1,0
2	5%MoO ₃ /TiO ₂	1,97	147	45	0,7
3	20% V_2O_5 -5% MoO ₃ /TiO ₂	1,95	150	100	1,5
4	20% V_2O_5 -5% MoO ₃ -2%Sb ₂ O ₃ / TiO ₂	1,95	150	788	11,6
5	20% V_2O_5 -5% MoO ₃ -2%P ₂ O ₅ / TiO ₂	1,95	160	3339	49,1

Интенсивность сигналов g-фактора ванадий-молибденовых, а также модифицированных катализаторов сравнивали с интенсивностью сигнала g-фактора образца 20% V_2O_5 /TiO₂, имеющего наименьшую величину и принятую нами за единицу. Изменчивость интенсивности ЭПР-сигнала с g-фактором 1,95 для системы V-Мо может быть обусловлена изменением содержания ионов V^{4+} возникающих в результате образования твердых растворов в системе ванадий-молибден. Из таблицы заметно, что наиболее эффективным в этом процессе является фосфор, который увеличивает интенсивность ЭПР-сигнала, а следовательно и количество парамагнитных центров, примерно, в 30 раз.

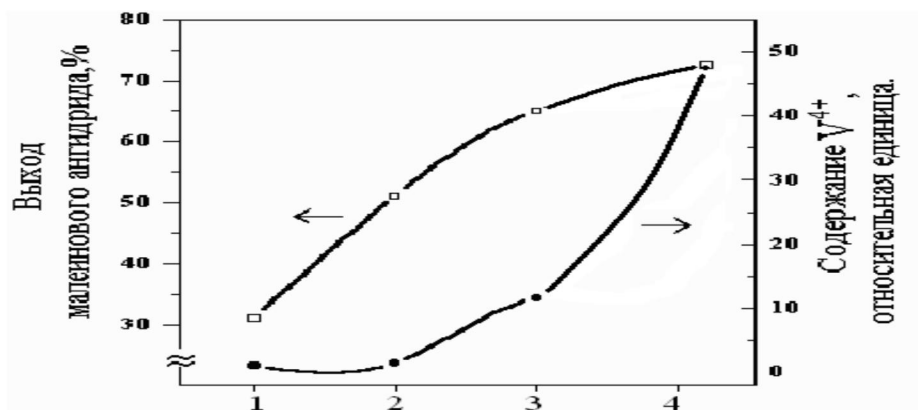
Для этого катализатора 20% V_2O_5 -5% MoO₃-2%P₂O₅/ TiO₂ наблюдается и самая высокая каталитическая активность .

Сопоставление полученных нами интенсивностей ЭПР сигналов иона V^{4+} с активностью катализаторов показывает, что между этими величинами наблюдается симбатная зависимость (рисунок 7).

По мере увеличения содержания ионов V^{4+} в составе ванадиевого катализатора с модифицирующими добавками повышается выход малеинового ангидрида в реакции парциального окисления бензола [21]. Наибольший выход малеинового ангидрида (73%) наблюдается на катализаторе, содержащем фосфор, при условиях реакции: $W=15000 \text{ ч}^{-1}$, $C_{\text{бенз}}=24,9 \text{ г/м}^3$ и $T=643\text{K}$.

Таким образом, методом ЭПР установлено, что активным началом превращения бензола в малеиновый ангидрид на ванадиевых катализаторах является ион V^{4+} в конфигурации ванадила. Введение модифицирующих добавок (оксиды Mo, Sb и P) в состав ванадийевого

катализатора способствует увеличению содержания иона V^{4+} на катализаторе и тем самым увеличивает выход малеинового ангидрида.



Обозначения: 1-20% V_2O_5 /TiO₂; 2-20% V_2O_5 -5%MoO₃/TiO₂; 3-20% V_2O_5 -5%MoO₃-2%Sb₂O₃/TiO₂; 4-20% V_2O_5 -5%MoO₃-2%P₂O₅/TiO₂.

Рис. 7. Влияние добавок (MoO_3 , Sb_2O_3 , и P_2O_5) на активность 20% V_2O_5 /TiO₂ катализатора в реакции окисления бензола в малеиновый ангидрид.

ВЫВОДЫ:

Разработан газофазный каталитический метод получения малеинового ангидрида парциальным окислением бензола. Найдены оптимальные условия проведения процесса - $T=643K$, $W=15$ тыс. $ч^{-1}$ и $C_{бенз.}=24,9$ г/м³. Получен эффективный модифицированный фосфором ванадий-молибденовый катализатор, нанесенный на оксид титана анатазной структуры обеспечивающий избирательное окисление бензола до малеинового ангидрида с выходом 73%, с селективностью 77,6% при конверсии бензола 94%. Комплексом физико-химических исследований (ЭМ, ИКС и ЭПР) определены природа активных центров и кислотные характеристики катализаторов. Методом ЭМ установлено, что активными фазами в катализаторах являются V_6O_{13} и $V_2Ti_3O_3$, в которых ванадий находится в состоянии иона V^{4+} и методом ЭПР выявлено, что ионы V^{4+} является центрами превращения бензола в малеиновый ангидрид. При последовательном введении сначала молибдена, затем фосфора в состав ванадиевого катализатора содержание ионов V^{4+} возрастает и тем самым выход малеинового ангидрида и селективность катализатора повышается. Наибольший рост содержания ионов V^{4+} в катализаторе приводит модификатор - оксид фосфора, в тоже время он выполняет стабилизирующую роль ионов V^{4+} . ИК-спектроскопическое исследование ванадий-молибденовых катализаторов показали, что п.п. в области 1015 и 819 $см^{-1}$ принадлежат к валентным колебаниям, соответственно, $V=O$ и $V-O$, а п.п. в области 647-630 $см^{-1}$ к деформационным валентным колебаниям. Методом ИКС адсорбированного аммиака на поверхности синтезированного катализатора определены существование как льюисовских, так и бренстедовских кислотных центров. Введение оксида фосфора в состав ванадий-молибденового катализатора увеличивает содержание как л.к.ц., так и б.к.ц., что положительно влияет на выход целевого продукта - малеинового ангидрида.

ЛИТЕРАТУРА

1. Крылов О.В., Матышак В.А. (1995) Промежуточные соединения и механизмы гетерогенных каталитических реакций. Окислительные реакции с участием молекулярного кислорода и серы. Успехи химии, 64, с. 177-197.
2. Resources and Production Oil Realities of Kazakhstan (2008). Аналитический журнал – PETROLEUM, 50 (2), с. 14-16.
3. Молдавский Б.Л., Кернос Ю.Д. (1976) Малеиновый ангидрид и малеиновая кислота. с. 216.
4. Теддер Дж., Нехватал А., Джуэбб А. (1977) Промышленная органическая химия. с. 700.
5. Zazhigalov V.A., Haber J., Stoch J., Bacherikova I.V., Komashko G.A., Pyatnitska A.I. (2002) N-butane oxidation on V-P-O catalyst. Influence of alkali and alkaline –earth metal ions as additions. Appl. Catal. A: General. 134 (2), с. 225-237.
6. Давыдов А.А., Шепотько М.Л. (1990) Природа центров поверхности оксидных катализаторов и формы адсорбции толуола. Теорет. и эксперим. химия. 6, с. 710-715.
7. Андерсон Р. (1972) Экспериментальные исследования катализа. с. 480.
8. Ергазиева Г.Е. (2010) Модифицированный ванадиевый катализатор для синтеза малеинового ангидрида из бензола. Автореф. дис. канд. хим. наук. Алматы, 2010, с.21
9. Волков В.А., Андрейков Е.И., Гаврилов В.Ю. (2007) Ванадий-титановые оксидные катализаторы, полученные золь-гель методом, Всероссийская конференция с международным участием. Каталитические технологии защиты окружающей среды для промышленности и транспорта, 11-14 декабря 2007, Санкт-Петербург, с. 162-165.
10. Bogutskaya L.V., Palchevskaya T.A., Belousov V.M. (1993) One-stage liquid-phase hydrogenation of maleic anhydride. Catalysis in Heterocyclic Chemistry (Zinatne), 1993, с. 8-9.
11. Pierini B.T., Lombardo E. A. (2005) Cr, Mo and W used as VPO promoters in the partial oxidation of n-butane to maleic anhydride. Catal. Today, 107, с. 323-329.
12. Давыдов А.А. (1993) Изучение ванадийоксидных образований на носителях методами оптической спектроскопии. Кинетика и катализ том 34, № 6, с. 1056-1067.
13. Паукштис Е.А. (1992) Инфракрасная спектроскопия в гетерогенном кислотном катализе. С. 253.
14. Давыдов А.А. (1993) Изучение состояния катионов переходных металлов на поверхности катализаторов методом ИК-спектроскопии адсорбированных молекул-тестов (CO, NO). IX ионы ванадия на поверхности ванадийсодержащих катализаторов. Кинетика и катализ том 34, №2, с. 333-340.
15. Плюснина И.И. (1967) Инфракрасные спектры силикатов. С. 35 .
16. Давыдов А.А., Буднева А.А. (1988) Изучение поверхности ванадийсодержащих катализаторов по ИК-спектрам адсорбированного аммиака. Теоретическая и экспериментальная химия 2, с. 240-244.
17. Попова Г.Я., Андрушкевич Т.В. (2005) Механизм образования карбоновых кислот на оксидных ванадийсодержащих катализаторах. Кинетика и катализ том 46 № 2, с. 233-242.
18. Михеева Э.П., Качуровская Н.А., Жидомиров Г.М. (2002) Кластерные модели нанесенного катализатора VO_x/TiO_2 . Кинетика и катализ том 43, №2, с. 245-255.

Journal of International Scientific Publications:
Materials, Methods & Technologies, Volume 6, Part 3

19. Саввин С.Б., Дедкова В.П. (2008) Комплексообразование ванадия (IV) с органическими реагентами на твердой фазе волокнистых ионообменников по данным спектроскопии отражения и ЭПР. Журнал неорганической химии том 58, №5, с. 830-836.
20. Боровков В.Ю., Михеева Э.П., Жидомиров Г.М., Лапина О.Б. (2003) Теоритическое и экспериментальное изучение природы каталитической активности VO_x/TiO_2 . Кинетика и катализ том 44, №5, с.774-782.
21. Досумов К., Ергазиева Г.Е., Умбеткалиев А.К. (2011) Катализатор селективного окисления бензола в малеиновый ангидрид. Промышленность Казхстана 4 (67), с.89