

**ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АЛЛИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ
С КАТАЛИЗАТОРАМИ НА ОСНОВЕ СЕРЕБРА И ОКСИДА ЦИНКА,
НАНЕСЁННЫХ НА SiO₂**

А. А. МУРАДЯН и С. Д. АРСЕНТЬЕВ

Институт химической физики им. А.Б. Налбандяна НАН Республики Армения
Армения, 0014, Ереван, ул. П. Севака, 5/2
E-mail: avetiq.muradyan.1955@mail.ru.

В интервале температур 523-773 К изучено взаимодействие аллильных радикалов с катализаторами на основе серебра и оксида цинка, нанесенных на диоксид кремния. Показано, что увеличение количества нанесенного на аэросил ZnO приводит к повышению времени захвата радикалов и времени восстановления поверхности ZnO. Увеличение количества серебра, нанесённого на SiO₂, приводит к уменьшению удельной поверхности и образованию ассоциатов металлического серебра на поверхности, которые могут, возможно, прочно удерживать кислород в кластере и компенсировать его из газовой фазы после взаимодействия с аллильными радикалами.

Рис. 4, табл. 3, библиографические ссылки 27.

Гетерогенный катализ находит широкое применение в химической промышленности [1,2]. При осуществлении многих процессов каталитическое превращение химических соединений различного строения протекает с участием радикалов как на поверхности катализатора, так и в газовой фазе после их десорбции с поверхности [3, 13]. Выявление элементарных реакций образования и гибели радикалов на поверхности, установление характера изменения поверхности в ходе этих процессов может помочь в выборе эффективных катализаторов и условий проведения каталитических превращений.

В работах [3,6,8,14-17] установлены закономерности гибели органических радикалов на различных поверхностях в зависимости от структуры радикала, прочности Me-O связи, кислотности, пористости и удельной поверхности катализаторов. Так, в [15] показано, что в интервале температур 334-613 К вероятность захвата радикалов увеличивается с увеличением пористости и удельной поверхности SiO₂, который

часто используется в качестве носителя. В работах [16,18,19] изучен распад диаллила и гибель аллильных радикалов на поверхностях ZnO и 40% Ag на пемзе. Показано, что гибель радикалов уменьшается по мере восстановления поверхности, причём одновременно с восстановлением поверхность сама генерирует радикалы.

Настоящее исследование преследовало цель изучить взаимодействие аллильных радикалов с ZnO и Ag, нанесёнными на SiO₂ с разной пористостью и удельной поверхностью в зависимости от количества активного компонента.

Экспериментальная часть

Исследование взаимодействия аллильных радикалов и нераспавшегося диаллила с катализаторами проводили на струевой вакуумной установке, схематически представленной на рис. 1.

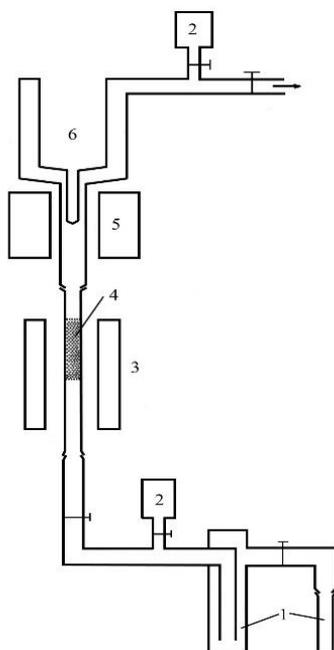


Рис. 1. 1 – система подачи диаллила, 2 – вакуумная лампа, 3 – печь, 4 – катализатор, 5 – резонатор спектрометра ЭПР, 6 – сосуд Дьюара.

За поведением активных частиц следили с применением кинетического метода замораживания радикалов в комбинации со спектрометрией ЭПР [20, 21]. Диаллил предварительно очищался от кислорода многократной перегонкой под вакуумом при 77 K с помощью ловушек (1) (рис.1) Затем при давлении 6.65 Па, измеряемом вакуумной лампой ЛТ-2 (2), поступал в кварцевой реактор (4), помещенный в печь (3), с заданной температурой и далее в узел вымораживания (5).

При постоянном давлении 6.65 Па смесь диаллила и кислорода в соотношении 50:1 поступала в кварцевый реактор ($l = 40$ мм и $d = 8$ мм). Верхняя часть реактора была заполнена катализатором рис.1 (4), а в нижней части было оставлено незаполненное пространство, в котором происходил распад диаллила. Частично распавшийся в свободном объёме при $T > 553$ К диаллил служил источником аллильных радикалов, поскольку равновесие реакции гомогенного распада диаллила



при температурах $T > 500$ К смещено в сторону образования аллильных радикалов, и равновесное количество аллильных радикалов (C_3H_5) более чем в 100 раз превосходит количество аллилпероксидных радикалов ($C_3H_5O_2$) [22,23]. В холодных частях за зоной реакции и в узле вымораживания равновесие реакции (1) смещается в сторону образования аллилпероксидных радикалов, которые и фиксируются методом ЭПР.

Все исследования проводили при условии линейной зависимости количества вымораживаемых радикалов от времени эксперимента. Количество радикалов определяли через 10 мин накопления в узле вымораживания. Сравнение концентраций вымороженных радикалов осуществляли методом интегрирования линий ЭПР спектров.

Нанесённые катализаторы готовили пропиткой синтетического SiO_2 аэросила марки "А-300" ($S_{уд} = 210$ м²/г, средний диаметр пор $d_{пор} = 15$ Å) и синтетического силикагеля SiO_2 (К), осаждённого через коагель ($S_{уд} = 20$ м²/г, $d_{ср.пор.} = 1000$ Å) [24] соответствующими растворами $Zn(NO_3)_2$ и $Ag(NO_3)$. После пропитки образцы сушили при температуре 723 К в течение 8 ч в потоке инертного газа.

Порошки катализаторов перед использованием прессовали для предотвращения уноса из реактора и отбирали фракцию объемом частиц ≈ 0.006 см³.

В табл. 1 приводятся параметры использованных катализаторов.

За состоянием катализаторов до и после взаимодействия с радикалами следили по спектрам ЭПР, полученным на спектрометре "Varian E-4" и с помощью рентгенофазового анализа ДРОН-05.

Параметры исследованных катализаторов

Катализатор	Активный элемент	Удельная поверхность, m^2/g	Средний диаметр пор, Å
А	аэросил "А-300"	210	15
(А)-К ₁	0.1% ZnO	208	15
(А)-К ₂	1% ZnO	200	
(А)-К ₃	10% ZnO	152	
К	синтет. силикагель	20	1000
(К)-К ₄	10% ZnO	16	
(А)-Ag1	0.5% Ag/A		
(А)-Ag2	3% Ag/A		
(А)-Ag3	15% Ag/A		

Результаты и их обсуждение

Предварительно все образцы катализаторов на основе ZnO вакуумировались в течение 1 ч при 723 К. На рис. 2 приводятся спектры ЭПР аллильных радикалов (а), образовавшихся в реакторе в отсутствие катализатора в бескислородной среде и аллилпероксидных (б) радикалов, образующихся в присутствии кислорода.

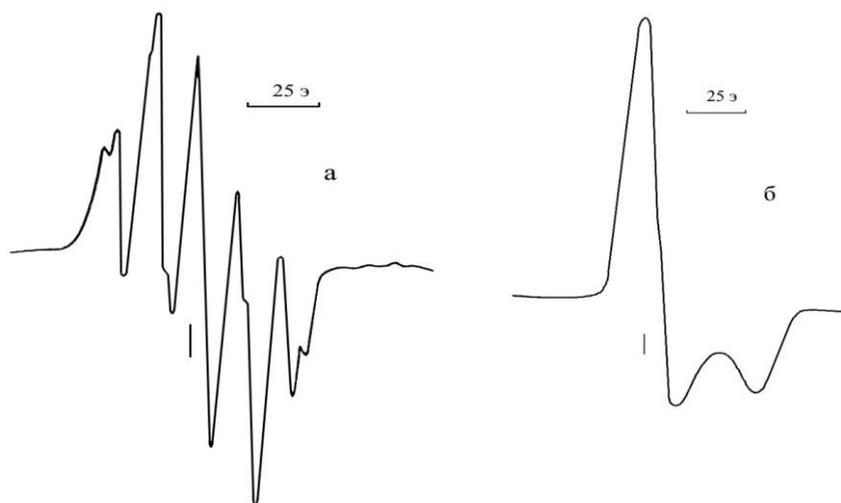


Рис. 2. Спектры ЭПР вымороженных аллильных (а) радикалов, образовавшихся в реакторе, в отсутствие катализатора, в бескислородной среде и аллилпероксидных (б) радикалов, образующихся в присутствии кислорода. Штрихом указана метка $g = 2.0036$.

Изучение влияния температуры на процесс взаимодействия аллильных радикалов с катализатором (А)-К₁ (см. табл. 2) проводилось в интервале 523-773 К. Полученные данные приведены в табл. 2, из которой видно, что при росте температуры происходит увеличение количества вымороженных радикалов. Увеличение количества ZnO на аэросиле (А) до 1% (катализатор (А)-К₂) приводит к гибели образующихся радикалов в изученном интервале температур 523-773К. При этом регистрируемое количество радикалов увеличивается с ростом температуры от 523 до 663К, хотя их абсолютные количества ниже, чем в первом случае. Дальнейшее повышение температуры приводит к уменьшению количества вымороженных радикалов, и при 753К радикалы в узле вымораживания не регистрируются.

Таблица 2

Изменение относительной интенсивности сигнала ЭПР вымороженных радикалов C₃H₅O₂ в зависимости от температуры при взаимодействии радикалов C₃H₅ и непрореагировавшего диаллила (P = 6.65 Па) с различными катализаторами

Т, К	Интенсивность сигнала ЭПР вымороженных радикалов C ₃ H ₅ O ₂ , отн. ед.				
	(А)-К ₁	(А)-К ₂	(А)-К ₂ восст.	(А)-К ₃	(А)-К ₃ восст.
523	2.5	1.5	4.5	1	9.5
553	5	2.5	9	2.5	11
563	7				
573					23
603	14	10	16.5	7	
623	24	19	22	9	37
663	34	29	31.5	16	49
693				10	
723	52	15	41	1	5
773	180	1	49	0.1	1

Образцы (А)-К₂восст. и (А)-К₃восст. получены при частичном восстановлении катализаторов (А)-К₂ и (А)-К₃ в реакции взаимодействия с диаллилом и аллильными радикалами.

Выдержка образца (А)-К₂восст. при 773К в течение 1 ч в потоке реагирующей смеси приводила к частичному восстановлению образца и появлению радикалов после катализатора (в узле вымораживания) с интенсивностью 49 от. ед. (табл.2). При последующем понижении температуры наблюдалось повышение количества вымороженных радикалов по сравнению с регистрируемым при использовании окисленной

формы (А)-К₂, а в низкотемпературной области даже больше, чем с частично восстановленной формы (А)-К₁.

Эксперименты показали, что в изученном интервале температур при использовании (А)-К₃ в газовую фазу десорбируется ещё меньше радикалов, чем в предыдущих случаях (табл. 2). Выдержка образца (А)-К₃ в потоке аллильных радикалов и непрореагировавшего диаллила при 773 К в течение 1 ч приводила к частичному восстановлению поверхности. В результате этого при повторном взаимодействии аллильных радикалов с катализатором (А)-К₃восст. в температурном интервале 523-723 К в узле вымораживания накапливалось больше радикалов, чем при использовании окисленной формы (А)-К₃ (табл. 2). Повторное реокисление (А)-К₃ в атмосфере кислорода (660 Torr) в течение 1 ч с последующим вакуумированием при 723 К в течение 30 мин при 10⁻² Torr и взаимодействием со смесью диаллила и аллильных радикалов при 663 К показало сохранение максимальной интенсивности сигнала замороженных аллильных радикалов для окисленной формы (А)-К₃ 16 отн. ед. (табл.2).

Прохождение регистрируемых количеств аллильных радикалов через максимум при 663 К на (А)-К₂ и (А)-К₃ (табл. 2), в отличие от замедления на (А)-К₁, можно объяснить наличием большого количества ZnO в случае (А)-К₂ и (А)-К₃. Появление максимума на частично восстановленном (А)-К₃восст. (табл. 2) показывает, что поверхность в этом случае в отличие от (А)-К₂восст., обработанном в идентичных условиях, из-за большого количества ZnO восстанавливается в меньшей степени.

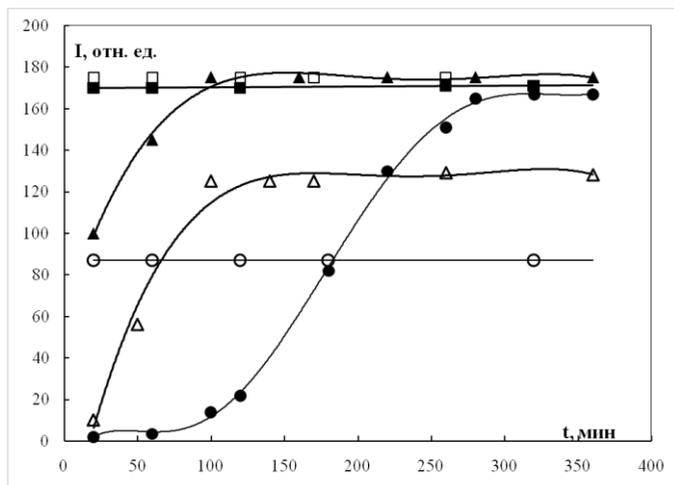


Рис. 3. Изменение относительного количества вымороженных радикалов C₃H₅ при их взаимодействии с поверхностями: □ – аэросилА, ○ – силикагельК, ● – (А)-К₃, △ – (К)-К₄, ▲ – (А)-К₂, ■ – (А)-К₁. Т=773К, Р=6.65 Па, время накопления радикалов – 10 мин.

На рис. 3 представлена зависимость относительного количества вымороженных аллильных радикалов от времени эксперимента при взаи-

модействии аллильных радикалов с поверхностями А, К, (А)-К₁, (А)-К₂, (А)-К₃ и К-К₄ при $T = 773 \text{ K}$ и $P = 6.65 \text{ Па}$. Как видно из рисунка, по ходу эксперимента изменения количества радикалов на образцах А и К в идентичных условиях не наблюдается, хотя количество выходящих радикалов с образца А в два раза больше, что объясняется, как в [15], гибелью радикалов в порах на пористом образце К.

Как видно из рис. 3, взаимодействие радикалов C_3H_5 и нераспавшегося диаллила с (А)-К₃ в течение двух часов при 773 K уменьшается, а на 280 мин полностью прекращается (получается стационарная концентрация радикалов). Таким образом, можно считать, что вначале происходит сильное взаимодействие радикалов C_3H_5 с кислородом кристаллической решётки ZnO , приводящее к частичному восстановлению поверхности. Методом ЭПР на таком образце регистрируется спектр Zn^+ и углерода. Последний, в свою очередь, может блокировать центры поверхности, ответственные за гибель радикалов.

В случае катализатора (К)-К₄ частичное восстановление ZnO происходит очень быстро. Это можно объяснить малой удельной поверхностью (К)-К₄ и большим диаметром пор, увеличивающим время контакта реагирующей смеси (радикалов и нераспавшегося диаллила) с поверхностью [15]. Как видно из рисунка, в этом случае уже через 30 мин уменьшается захват радикалов поверхностью. Растёт количество вымороженных радикалов со временем эксперимента, а через 120 мин достигается их стационарная концентрация. При этом происходит восстановление и обугливание ZnO . Различие в стационарной концентрации, полученной на восстановленных (А)-К₃ и (К)-К₄, указывает, что на сильнопористом катализаторе (К)-К₄ часть радикалов захватывается. Нанесение $10\% ZnO$ на К (катализатор (К)-К₄) приводит к уменьшению пористости и удельной поверхности, снижая тем самым захват радикалов поверхностью восстановленного(К)-К₄ относительно К (рис. 3).

Окисление поверхности (А)-К₃ и (К)-К₄ при атмосферном давлении кислорода и $T = 773 \text{ K}$, вакуумирование при той же температуре до 10^{-2} Торр , подача реагирующей смеси (при $T = 773 \text{ K}$) приводили к полному захвату радикалов.

Уменьшение количества ZnO , нанесённого на аэросил с 10% до 1% , приводит к сокращению времени восстановления поверхности (А)-К₂ до 90 мин . Данные, полученные на (А)-К₁($0,1\% ZnO$), практически совпадают с данными, полученными на А (чистый аэросил).

На рис. 4 представлена температурная зависимость накопления радикалов при взаимодействии радикалов и непрореагировавшего диаллила с носителями А, К и катализаторами(А)-К₃ и (К)-К₄ (образцы предварительно частично восстанавливались аллильными радикалами и диаллилом в течение 5 и 3 ч, соответственно при 773 K).

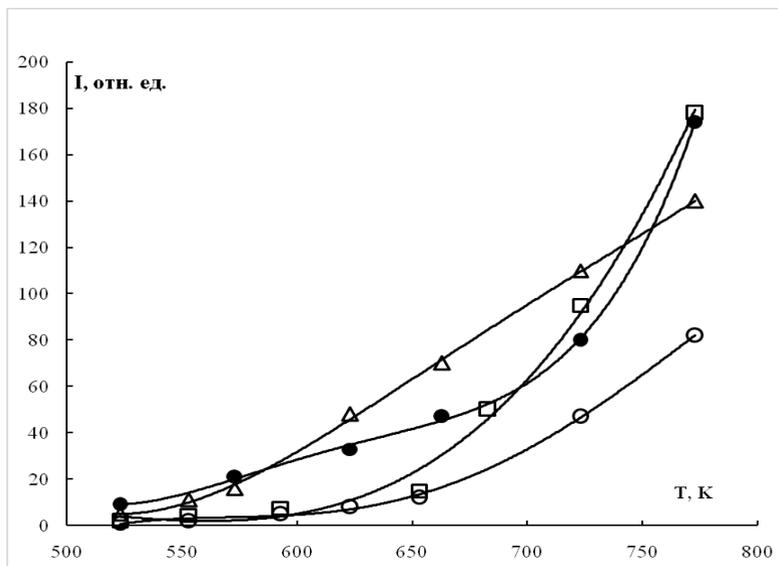


Рис. 4. Зависимость количества вымороженных радикалов температуры при взаимодействии радикалов C_3H_5 с непрореагировавшим диаллилом на поверхностях: \square – аэросил-А, \circ – силикагель-К, \bullet – (А)-К₃, Δ – (К)-К₄. P=6.65 Па.

Сравнение количества вымороженных радикалов, полученных при низких температурах в идентичных условиях эксперимента, при помещении на пути радикалов и непрореагировавшего диаллила носителей А и К, а также восстановленных (А)-К₃ и (К)-К₄, соответственно, показало, что в узле вымораживания фиксируется больше радикалов в случае (А)-К₃ и (К)-К₄. Это явление можно объяснить уменьшением вероятности захвата радикалов частично восстановленными поверхностями и тем, что восстановленные катализаторы в этих условиях генерируют добавочные количества радикалов за счёт распада непрореагировавшего диаллила [25].

Из рис. 4 следует также, что в изученном интервале температур (523-773 К) захват аллильных радикалов на силикагеле (К) происходит интенсивнее, чем на аэросиле (А). Это объясняется сильной гибелью радикалов в порах, и поэтому количество генерируемых радикалов в идентичных условиях на К меньше, чем в случае А.

В следующей серии экспериментов изучалось взаимодействие аллильных радикалов и непрореагировавшего диаллила с разным количеством серебра, нанесённом на аэросил (А). Количества вымороженных радикалов $C_3H_5O_2$ после взаимодействия радикалов C_3H_5 и диаллила с поверхностями (А)-Ag1 (0.5% Ag), (А)-Ag2 (3% Ag) и (А)-Ag3 (15% Ag) при температурах 423 и 773 К и давлении 0.1 Торр приведены в табл. 3.

**Количества вымороженных радикалов $C_3H_5O_2$
после взаимодействия смеси радикалов C_3H_5 и диаллила
с поверхностями различных катализаторов**

Катализатор	Температура реактора, К	Интенсивность сигнала ЭПР радикалов $C_3H_5O_2$, отн. ед.
(A)-Ag1	523	80
(A)-Ag2	523	56
(A)-Ag3	523	46
(A)-Ag1	773	360
(A)-Ag2	773	174
(A)-Ag3	773	97

Как видно из табл. 3, увеличение количества нанесённого серебра в идентичных условиях эксперимента приводит к уменьшению количества вымороженных радикалов как при 523 К, так и при 723 К. Во всех случаях окисление восстановленных катализаторов при 773 К в атмосфере воздуха в течение 1 ч с вакуумированием при этой температуре до 10^{-2} Torr в течение 30 мин и подачей диаллила в реактор при 723 К в начальный момент приводит к уменьшению количества вымороженных радикалов. При увеличении времени взаимодействия количество вымороженных радикалов увеличивается и достигает стационарного значения, приведенного в табл. 3. В этом случае также происходит взаимодействие радикалов C_3H_5 кислородом оксида серебра, восстанавливая его до металлического состояния, в котором отсутствует гибель радикалов [16]. Увеличение количества серебра, по-видимому, приводит к уменьшению удельной поверхности и образованию крупных ассоциатов металлического серебра на поверхности, которые могут, возможно, прочно удерживать кислород в кластере и компенсировать его из газовой фазы после его взаимодействия с аллильными радикалами.

Сравнение количества радикалов, выходящих с катализаторов с подложкой «А-300», образующихся при распаде диаллила при $T = 523$ К с различным содержанием Ag и ZnO, показывает (по данным табл. 2 и 3), что на серебряных катализаторах их количество в 4-8 раз больше.

В высокотемпературной области – 773 К (табл. 2 и табл. 3), количество радикалов, выходящих в объём с (A)-Ag3, близко к значениям, полученным на катализаторах ZnO. Однако для (A)-Ag1 и (A)-Ag2 в низкотемпературной области – 523 К, образование радикалов резко увеличивается с понижением количества нанесённого серебра, что, по-видимому, связано с большой удельной поверхностью и дисперсностью последнего.

Из данных табл. 2 следует также, что при $T = 663 \text{ K}$ происходит интенсивное взаимодействие аллильных радикалов с кислородом кристаллической решётки ZnO , приводящее к его частичному восстановлению до Zn^+ .

Ранее при окислении пропилена при низком давлении (0.1 Torr) на ZnO было показано, что образование радикалов C_3H_5 начинается при температурах выше 653 K [8]. Было показано, что повышение температуры до 783 K приводит к снижению скорости десорбции аллильных радикалов с поверхности ZnO , а дальнейшее увеличение температуры – к уменьшению их количества. Сопоставление этих данных и данных настоящей работы показывает, что, действительно, при 653 K , когда имеется малая вероятность захвата радикалов C_3H_5 поверхностью ZnO , в газовой фазе при окислении пропилена обнаруживаются радикалы C_3H_5 , а дальнейшее повышение температуры приводит к уменьшению интенсивности захвата радикалов C_3H_5 поверхностью.

При окислении пропилена при атмосферном давлении на ZnO [26] в интервале температур $753\text{-}813 \text{ K}$ обнаруживались незначительные количества десорбирующихся аллильных радикалов и продукта их рекомбинации – диаллила, что, по мнению авторов работы, можно объяснить интенсивным захватом радикалов C_3H_5 кислородом кристаллической решётки ZnO . Вышеуказанное наблюдается при взаимодействии $\text{C}_3\text{H}_5\text{Cl}$ (источник аллильных радикалов) с катализаторами на основе ZnO , MnO_2 , а также с $3\% \text{ MoO}_3/\text{MgO}$. В богатой кислородом смеси на окисленных формах катализаторов образовывались, в основном, кислородсодержащие продукты, а по мере уменьшения доли кислорода в смеси происходило частичное восстановление катализаторов, обнаруживалась десорбция аллильных радикалов в объём с образованием продуктов рекомбинации (диаллил) и диспропорционирования (C_3H_4 и C_3H_6) аллильных радикалов.

Большой реакционной способностью кислорода кристаллической решётки по отношению к аллильным и метильным радикалам [27] объясняется неэффективность процессов окислительной димеризации метана на ZnO , в отличие от ZnO , промотированного щелочными металлами [19], на котором вероятность захвата аллильных радикалов не большая.

В заключение отметим следующее. Установлено, что взаимодействие аллильных радикалов, при низком давлении (6.65 Pa) и температурном интервале $523\text{-}773 \text{ K}$ с ZnO и Ag , нанесенном на SiO_2 , в зависимости от увеличения количества активного компонента вероятность захвата радикалов увеличивается. Показано, что начиная с 663 K происходит интенсивное взаимодействие аллильных радикалов с решеточным кислородом, приводящее к восстановлению ZnO . На пористом SiO_2 восстановление ZnO происходит очень быстро, что можно объяснить большим диаметром пор, увеличивающем время контакта реагирующей

смеси (радикалов и непрореагировавшего диаллила) с поверхностью. Увеличение количества серебра на SiO_2 , по-видимому, приводит к уменьшению удельной поверхности и образованию крупных ассоциатов металлического серебра на поверхности, которые могут, возможно, прочно удерживать кислород в кластере и компенсировать его из газовой фазы после взаимодействия с аллильными радикалами.

**ԱՐԾԱԹԻ ԵՎ ՅԻՆԿԻ ՕՔՍԻԴԻ ՆԻՄՔՈՎ SiO_2 ՎՐԱ ՆՍՏԵՅՎԱԾ
ԿԱՏԱԼԻԶԱՏՈՐՆԵՐԻ ՆԵՏ ԱԼԻԼ ՌԱԴԻԿԱԼՆԵՐԻ ՓՈԽԱԶԶԴԵՅՈՒԹՅԱՆ
ՌԻՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒՄԸ**

Ա. Ա. ՄՈՒՐԱԴՅԱՆ և Ս. Դ. ԱՐՍԵՆՏԵՎ

Ջերմաստիճանային 523–773 K միջակայքում ուսումնասիրվել է ալիլ ռադիկալների փոխազդեցությունը արծաթի և ցինկի օքսիդի հիմքով սխիցիլոմի դիօքսիդի վրա նստեցված կատալիզատորների հետ: Ցույց է տրվել, որ աէրոսիլի վրա նստեցված ZnO քանակի ավելացումը բերում է ալիլ ռադիկալների կլանման և ZnO մակերեսի վերականգման ժամանակի մեծացմանը: SiO_2 վրա արծաթի քանակի մեծացումը բերում է տեսակարար մակերեսի փոքրացմանը և մակերեսի վրա արծաթի ասոցիատների առաջացմանը, որոնք, հնարավոր է, կարող են ամուր պահել թթվածինը կլաստերում և ալիլ ռադիկալների հետ փոխազդեցությունից հետո այն փոխհատուցել գազային ֆազից:

**STUDY OF THE INTERACTION OF ALLYL RADICALS WITH ZINC OXIDE
AND SILVER CATALYSTS SUPPORTED ON SiO_2**

A. A. MURADYAN and S. D. ARSENTEV

A.B. Nalbandyan Institute of Chemical Physics NAS RA
5/2, P. Sevak Str., Yerevan, 0014, Armenia
E-mail: avetiq.muradyan.1955@mail.ru

In the temperature range 523–773 K, the interaction of allyl radicals with zinc oxide and silver catalysts supported on silicon dioxide was studied. It has been shown that an increase in the amount of ZnO deposited on aerosil leads to an increase in the radical capture time and the recovery time of the ZnO surface. An increase in the amount of silver deposited on SiO_2 leads to a decrease in the specific surface area and the formation of metallic silver associates on the surface, which can possibly firmly condense oxygen in the cluster and compensate for it from the gas phase after interaction with allyl radicals.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Крылов О.В. Гетерогенный катализ. М., 2004, Академкнига, 2004, 680 с.
- [2] Романовский Б.В. Основы катализа. М., 2012, 154 с.
- [3] Garibyan T.A., Margolis L.Ya. // Catal. Rev. Sci. Eng., 1989-1990, v.31, p. 35.
- [4] Kardash T., Kramareva N., Sinev M., Tkachenko O., Kuchеров A., Kustov L. // Catalysis Today, 2008, v. 141 (3-4), p. 300.
- [5] Kondratenko E.V., Sinev M.Yu. // Applied Catalysis A: General, 2007, v. 325 (2), p. 353.
- [6] Синёв М.Ю. "Реакции свободных радикалов в процессах каталитического окисления низших алканов", дисс. док. хим. наук, ИХФ им. Н.Н. Семенова РАН, Москва, 2011, 02.00.04 – физическая химия, 314 с.
- [7] Варданян И.А., Арустамян А.М., Мартиросян А.С., Царукян С.В. // Журнал физической химии, 2016, т. 90, №4, с. 522.
- [8] Мурадян А.А., Гарибян Т.А., Налбандян А.Б. // Кинетика и катализ, 1989, т. 30, №4, с. 824.
- [9] Martier W., Lunsford J.H. // J. Am. Chem. Soc., 1981, v. 104, p. 3728.
- [10] Осокина Н.Ю. "Фотохимические реакции аллильных и пероксидных радикалов на активированной поверхности диоксида кремния", Дисс. канд. хим. наук, МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва, 1998, 02.00.15 – хим. кинетика и катализ, 107 с.
- [11] Харламов В.Ф., Фроленкова Л.Ю., Рогожина Т.С. // Журнал технической физики, 2001, т. 71, вып. 10, с. 90.
- [12] Манучарова Л.А., Царукян С.В., Варданян И.А. // Доклады НАН РА, 2009, т. 109, №3, с. 221.
- [13] Малахова И.В. "Образование газофазных радикалов в окислительных превращениях метанола на платиносодержащих катализаторах", Дисс. канд. хим. наук. Новосибирск, 2010, 02.00.04 - физическая химия, 144с.
- [14] Мурадян А.А., Гарибян Т.А., // Хим. физика, 1990, т.9, № 5, с.635.
- [15] Мурадян А.А., Григорян Р.Р., Манукян Н.С., Гарибян Т.А. // Хим. физика, 1991, т.10, №2, с. 227.
- [16] Гарибян Т.А., Григорян Р.Р., Мурадян А.А., Налбандян А.Б. // Кинетика и катализ, 1987, т. 28, №2, с. 732.
- [17] Гарибян Т.А., Минасян В.Т., Григорян Р.Р., Мурадян А.А. // Хим. ж. Армении, 2002, т. 55, №4, с. 8.
- [18] Zidki T., Haenel A., Bar-Ziv R. // Radiation physics and chemistry. 2016, v. 124, p.41.
- [19] Martier W., Lunsford J.H. // J. Am. Chem. Soc., 1981, v. 104, p. 3728.
- [20] Налбандян А.Б., Манташян А.А. Элементарные процессы в медленных газофазных реакциях. Ереван, Изд. АНАрм. ССР, 1975, 258 с.
- [21] "EPR of Free Radicals in Solids: Trends in Methods and Applications I", 2nd ed., Dordrecht, Netherlands, 2014, Springer, 414 p.
- [22] Benson S.W. // J. Amer. Chem. Soc., 1965, v.87, №5, p. 972.
- [23] Ruiz R.P., Bayes K.D., Macpherson M.T., Pilling M.J. // J. Phys. Chem., 1981, v. 85, №12, p. 1622.
- [24] Дзисько В.А., Тарасова Д.В., Борисова М.С., Ейхонова А.С., Вишнякова Г.П., Назаров Р.И., Рыжов С.В. // Хим. промышленность, 1967, №4, с. 284.
- [25] Мурадян А.А., Гарибян Т.А., Налбандян А.Б. // Кинетика и катализ, 1988, т. 29, с. 1492.
- [26] Мурадян А.А. "Изучение кинетики окисления пропилена на оксидных катализаторах методом электронного парамагнитного резонанса", Дисс. канд. хим. наук. Ереван, ИХФ АН Арм. ССР, 1984, 02.00.15- хим кинетика и катализ, 112 с.
- [27] Tang Y., Lunsford J.H. // J. Amer. Chem. Soc., 1991, v.113, p.4741.