

УДК 544.478.41

## ПРЕВРАЩЕНИЕ ПРОПАНА В ПРИСУТВИИ АЭРОГЕЛЯ НА ОСНОВЕ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ

© 2019 г. Е. Б. Маркова<sup>1,2,3,\*</sup>, А. Г. Чередниченко<sup>1</sup>, В. Н. Симонов<sup>3,4</sup>, Ю. М. Серов<sup>1</sup>,  
М. В. Одинцова<sup>1</sup>, А. С. Лядов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Российский университет дружбы народов (РУДН), Москва, Россия

<sup>2</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

<sup>3</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Москва, Россия

<sup>4</sup>Национальный исследовательский ядерный университет “МИФИ”, Москва, Россия

\*E-mail: ebmarkova@gmail.com

Поступила в редакцию 18.07.2018 г.

После доработки 23.07.2018 г.

Принята к публикации 26.07.2018 г.

Изучены особенности превращения пропана с целью селективного получения олефинов в присутствии нановолокнистых аэрогельных материалов. Показано влияние модификации аэрогелевого оксида алюминия оксидами титана и кремния на каталитическую активность и селективность в отношении олефинов в превращении пропана при атмосферном давлении. Методом низкотемпературной адсорбции азота показано, что данные катализаторы обладают развитой удельной поверхностью – около 300 м<sup>2</sup>/г, а с помощью адсорбции паров воды при температуре 293 К установлено, что материалы этого типа содержат от 0.2 до 0.6 ммоль/г кислотных центров. Методом РФА и ПЭМ показано, что синтезированные материалы представляют собой аморфный аэрогель с переплетенными волокнами толщиной ~6 нм.

**Ключевые слова:** превращение пропана, этилен, пропилен, оксид алюминия, оксид титана, оксид кремния.

**DOI:** 10.1134/S0028242119010106

### ВВЕДЕНИЕ

Легкие олефины (этилен и пропилен) являются важнейшими полупродуктами для основного органического синтеза и производства полимеров [1]. В промышленном масштабе эти продукты получают в основном пиролизом прямогонного бензина [2]. В настоящее время в мире наблюдается увеличение доли добываемого пропана в составе природного газа и попутного нефтяного газа, что делает его привлекательным сырьем для получения легких олефинов. Каталитическое превращение пропана может протекать по двум направлениям:

– дегидрирование пропана с образованием пропилена:



– крекинг пропана с образованием этилена и метана:



В настоящее время эффективными катализаторами крекинга углеводородов (УВ) считаются системы на основе ультрастабильных цеолитов, в

которых стабилизации подвергают цеолит в катион-декационированной форме при температуре 500–550°C и парциальном давлении паров воды ниже 0.8 атмосфер [3, 4]. Недостатком указанного способа является низкий модуль получаемого цеолита и, соответственно, его невысокие термостабильные и каталитические свойства. Так превращение пропана было исследовано в присутствии катализаторов на основе модифицированного цеолита ZSM-5. Было показано, что в присутствии этих систем можно достичь селективности в отношении олефинов 62% [5, 7]. В целом оксидные каталитические системы являются эффективными катализаторами в конверсии пропана с целью получения олефинов. В работе [8] изучены особенности превращения пропана в присутствии ванадата и ванадата самария, синтезированных твердофазным методом синтеза. Показано, что SmVO<sub>3</sub> катализирует преимущественно процесс крекинга пропана с образованием метана и этилена, а SmVO<sub>4</sub> в равной степени ускоряет как крекинг, так и дегидрирование пропана.

Использование контактных систем, в которых реакционная смесь принудительно транспорти-

руется через поры катализатора и для высокотемпературных процессов реакция в основном идет в диффузионной области, приводит к увеличению скорости процесса [9, 10], что позволяет существенно снизить протекание побочных процессов — осмоления и зауглероживания катализаторов. Для уменьшения диффузионных ограничений можно использовать волокнистые материалы, в том числе и на основе нанонитей различного происхождения.

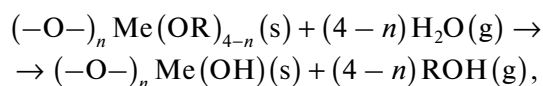
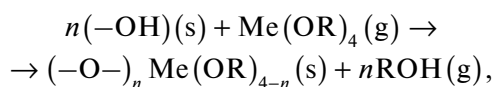
Наряду с оксидом алюминия в конверсии пропана используются, и другие оксиды и/или их смеси. Наиболее широко используемыми в этой реакции являются оксиды титана и кремния. Таким образом, представлялось интересным получить каталитически активные композитные материалы аэрогелевого типа на основе нановолокнистого оксида алюминия, модифицированного титаном и кремнием в процессе превращения пропана, а также исследовать особенности этого процесса в присутствии синтезированных каталитических систем.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нановолокнистый аэрогель был получен путем окисления влажным воздухом металлического алюминия, диффундирующего через слой ртутной амальгамы на поверхности алюминиевой пластины в специально изготовленном реакторе [11]. Алюминиевые пластины размером  $100 \times 100 \times 1$  мм, произведенные ООО “Лаб-3” по ТУ 6-00-00205133-63-97 (чистоты 99.999%), после образования на их поверхности слоя ртутной амальгамы помещали в камеру реактора и выдерживали при  $20^\circ\text{P}$  и 70%-й влажности в течение 5 ч. В этих условиях средняя скорость роста нановолокнистого аэрогеля оксида алюминия составляла  $1 \text{ см ч}^{-1}$ . Оксид алюминия, полученный таким способом, содержит 40–43 мас. % воды и имеет аморфную структуру. Плотность свежеприготовленного нановолокнистого аэрогеля на основе оксида алюминия составляет  $0.004 \text{ г/см}^3$ .

Далее, полученные образцы оксида алюминия пропитывали 24 ч при  $373 \text{ K}$  изопророксидом титана(IV) и триэтоксихлорсиланом. Допант и основной оксид алюминия брали в равных объемных соотношениях.

В основе данного синтеза лежит способность, как изопророксида титана(IV), так и триэтоксихлорсилана, к гидролизу. На поверхности исходного нановолокнистого аэрогеля находятся OH-группы, способные вступать в реакцию гидролиза с указанными выше реагентами, образуя соответствующие оксиды [12]:



где s — поверхность, g — газовая фаза.

Данный способ позволяет нанести как оксид титана, так и оксид кремния в количестве 5 мас. % и не сопровождается переходом оксидов титана и кремния в кристаллическую фазу с последующим восстановлением до нуль-валентного состояния.

Для определения морфологии синтезированных катализаторов были получены микрофотографии методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на микроскопе JEM 2100, 200 кВ, JEOL (Япония). Для этого образцы помещали на подложку, смоченную спиртом, без предварительной обработки.

Рентгенофазовый анализ (РФА) образцов проводили на высокоточном рентгеновском дифрактометре PANalytical EMPYREAN с монохроматическим CuK $\alpha$ -излучением и геометрией на отражение в области углов  $2\theta = 10^\circ\text{—}100^\circ$ .

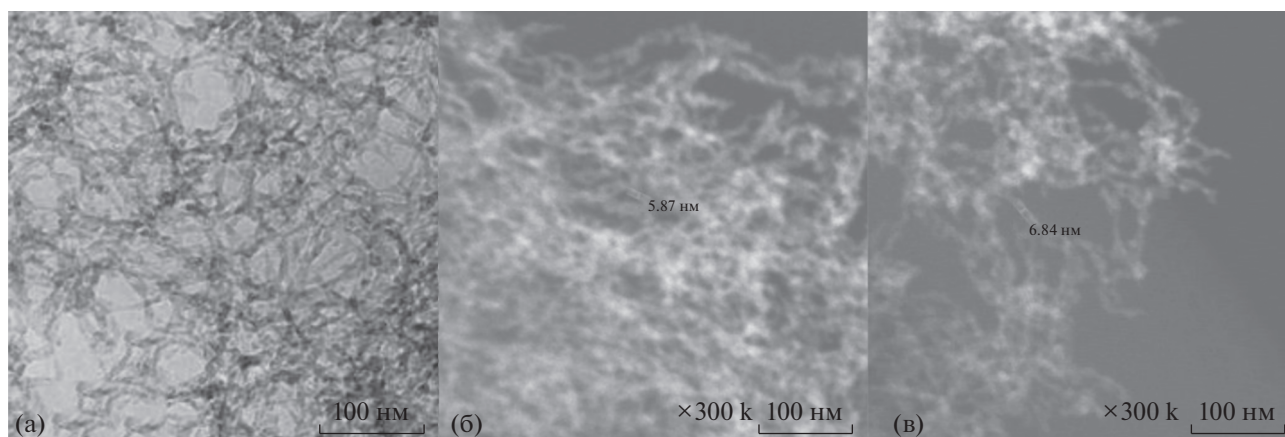
Для определения наличия ионов, которые могли присутствовать в аэрогеле, был проведен элементный анализ с помощью рентгенофлуоресцентного спектрометра Clevor-31.

Термический анализ осуществляли на синхронном термоанализаторе ТГ/ДСК/ДТА SDT Q600 для установления стабильности синтезированного нановолокнистого аэрогеля в области высоких температур.

Параметры пористой структуры образцов были определены из изотерм адсорбции азота при  $77 \text{ K}$ , измеренных на автоматической высоковакуумной установке ASAP 2020-MP Micromeritics в интервале относительных давлений от 0.001 до 0.98. Предварительно образцы вакуумировали до остаточного давления менее  $10 \text{ мм рт. ст.}$

Удельную поверхность всех образцов определяли методом БЭТ. Поверхность рассчитывали с применением сравнительного МР-метода (распределение микропор по размеру) и методом t-Plot (метод, позволяющий определять микро- и/или мезопористые объемы и удельную площадь поверхности образца по сравнению с исходной адсорбционной изотермой непористого материала, имеющего такую же химию поверхности). Из наклона начального участка сравнительного графика МР определена общая удельная поверхность, из сравнительного графика в области полимолекулярной адсорбции — поверхность мезопор по МР-методу. По t-Plot-методу также были определены соотношение объема и поверхности микро- и мезопор.

Сравнительная оценка поверхностных функциональных групп и количество первичных адсорбционных центров нановолокнистых аэрогелей были получены из изотермы адсорбции воды



**Рис. 1.** Электронно-микроскопический снимок ПЭМ с разрешением 100 нм для образцов: (а) –  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; (б) –  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ; (в) –  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

при 293 К на вакуумной весовой установке с кварцевыми пружинными весами Мак-Бена, обладающих чувствительностью 10 мкг при навеске до 100 мг.

Каталитические эксперименты проводили при атмосферном давлении в проточном U-образном кварцевом реакторе, в широком диапазоне температур (300–1273 К). В качестве исходного сырья использовали пропан, сырье подавали со скоростью 55.8 мкмоль/с, которая была постоянной во всех экспериментах. Загрузка катализатора при этом составляла 0.05 г.

Отбор проб проводили через кран-дозатор и анализировали на хроматографе Кристалл 2000 М, с пламенно-ионизационным детектором и детектором по теплопроводности, разделение продуктов осуществляли на колонке с Порапакком Q длиной 1.5 м, диаметром 3 мм, температура колонки составляла 373 К, детекторов 473 К. Основными продуктами, как для термического превращения, так и для каталитической конверсии пропана являются: водород, метан, этан, этилен, пропилен.

Конверсию пропана определяли при достижении стационарного состояния по количеству прореагировавшего пропана:

$$\alpha = \frac{n_{\text{исх}} - n_{\text{ост}}}{n_{\text{исх}}},$$

где  $n_{\text{исх}}$  – количество подаваемого пропана (мкмоль),  $n_{\text{ост}}$  – количество непрореагировавшего пропана (мкмоль).

На основе полученных экспериментальных данных были рассчитаны энергии активации превращения пропана в присутствии различных каталитических систем. Для этого были исследованы зависимости логарифма скорости реакции от обратной температуры.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены ПЭМ-изображения синтезированных материалов, из которых видно, что полученные аэрогели представляют собой переплетение нанонитей диаметром 5–6 нм.

На дифрактограммах аэрогельных материалах (рис. 2) отсутствуют какие-либо рефлексы, что соответствует дифракционной картине рентгеноаморфных веществ. Также было установлено, что в образцах нановолокнистых аэрогелей присутствуют только ионы алюминия, титана и кремния; другие ионы, способные оказать влияние на физико-химические и каталитические свойства исследуемых материалов, не обнаружены.

По данным термического анализа было установлено, что в температурной области 20–1200°C нановолокнистый оксид алюминия не имеет фазовых переходов. В области низких температур 80–200°C была обнаружена только потеря адсорбционной воды, каких-либо других изменений зафиксировано не было.

Все синтезированные материалы относятся к мезопористым адсорбентам, и только нановолокнистый оксид алюминия содержал небольшое количество микропор (табл. 1).

Для сравнительной оценки поверхностных функциональных групп и количества первичных адсорбционных центров в приготовленных образцах для нановолокнистых аэрогелей были получены изотермы адсорбции воды при 293 К (рис. 3).

В области очень низких относительных заполнений они имеют выпуклый участок. Описание этих участков уравнением Ленгмюра позволяет определить число первичных адсорбционных центров для адсорбции молекул воды (табл. 2). Во всех случаях количество ПАЦ определяли по сравнительным графикам адсорбции паров воды.

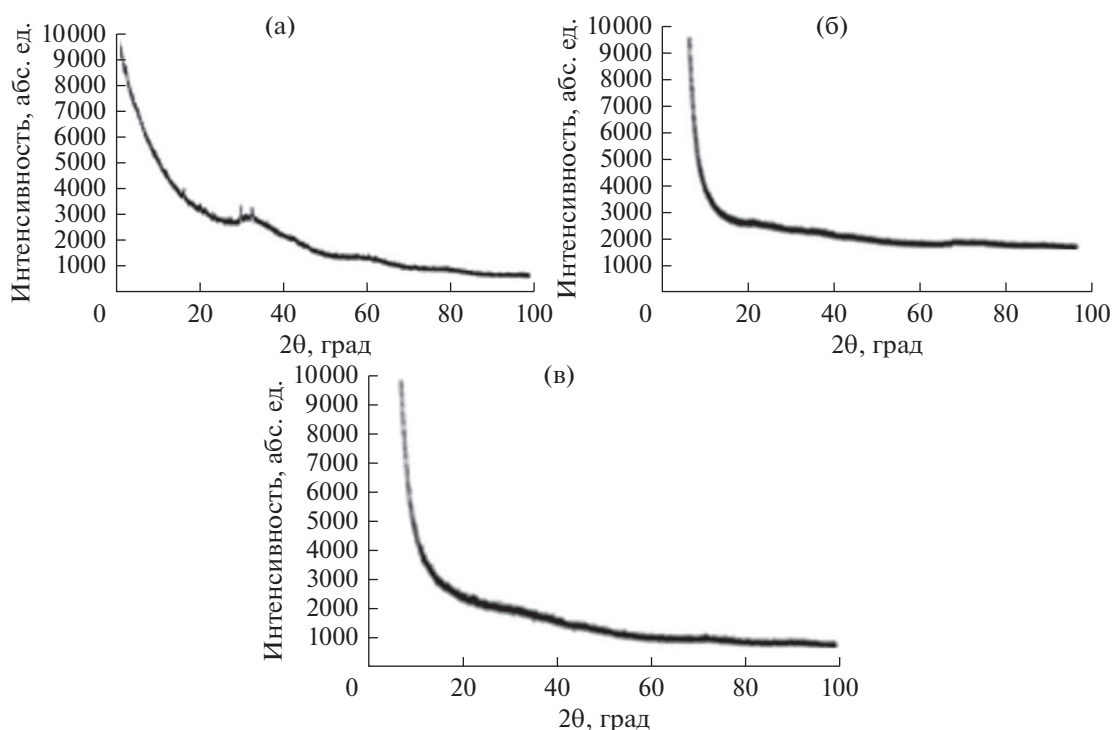


Рис. 2. Рентгенофазовый анализ структуры нановолокнистых аэрогелей на основе оксида алюминия для образцов: (а)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; (б)  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ; (в)  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Согласно концепции ПАЦ [13], в начальной области относительных давлений адсорбция молекул воды происходит на кислородсодержащих поверхностных функциональных группах. Наличие кислых кислородных комплексов в катализаторах увеличивает адсорбцию и облегчает заполнение микропор. Химическое состояние поверхности играет большую, часто определяющую роль при адсорбции паров воды. При этом наличие некислых кислородных комплексов не влияет на полярность поверхности катализатора и не увеличивает адсорбцию паров воды.

Анализ изотерм адсорбции паров воды показывает, что при нанесении оксида титана на нановолокнистый оксид алюминия число ПАЦ не-

сколько уменьшается, а при нанесении оксида кремния – увеличивается (табл. 2).

Из анализа адсорбции паров воды можно сделать вывод, что нановолокнистый оксид алюминия и модифицированные композитные материалы на его основе обладают очень развитой адсорбционной емкостью и большим количеством ПАЦ, по этим показателям данные системы превосходят цеолитные материалы. Исходя из этого можно было предположить, что полученные нами образцы нановолокнистых аэрогельных катализаторов будут проявлять каталитическую активность.

Таблица 1. Параметры пористой структуры изученных нановолокнистых аэрогельных катализаторов\*

Катализатор	$S_{\text{БЭТ}}$ , $\text{м}^2/\text{г}$	$V_0$ , $\text{см}^3/\text{г}$ $S_{\text{Мик}}$ , $\text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{ВН}}$ , $\text{см}^3/\text{г}$ десорбция/адсорбция	$2_{\text{хо}}$ , нм	$2_{\text{хоВН}}$ , нм десорбция/адсорбция	$S_{\text{МЕ}}$ , $\text{м}^2/\text{г}$	$S_{\text{МР}}$ , $\text{м}^2/\text{г}$
$\text{Al}_2\text{O}_3$	253	0.011/29.5	0.58/0.56	6.7	9.7/10.0	223	196
$\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	310	—	0.68/0.67	8.1	9.96/10.24	386	—
$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	219	—	0.50/0.48	8.3	11.10/12.41	185	—

\*  $S_{\text{БЭТ}}$  – удельная поверхность;  $V_0$  – объем и условная поверхность микропор –  $S_{\text{Мик}}$ , в образцах;  $V_{\text{ВН}}$  – объем мезопор;  $2_{\text{хо}}$  – размер пор (две полуширины для щелевой модели  $2_{\text{хо}}$ ) оценен в области БЭТ и в области капиллярной конденсации по десорбционной ветви с использованием модели Баррета–Джойнера–Холенды (ВН);  $2_{\text{хоВН}}$  – средний размер пор в области капиллярной конденсации, определенный по методу Баррета–Джойнера–Холенды (ВН);  $S_{\text{МЕ}}$  – поверхность мезопор;  $S_{\text{МР}}$  – поверхность микропор.

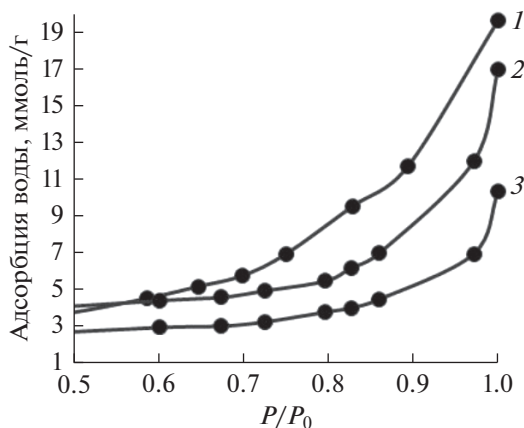


Рис. 3. Изотерма адсорбции паров воды при 293 К для образцов: 1 – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2 – TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3 – SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

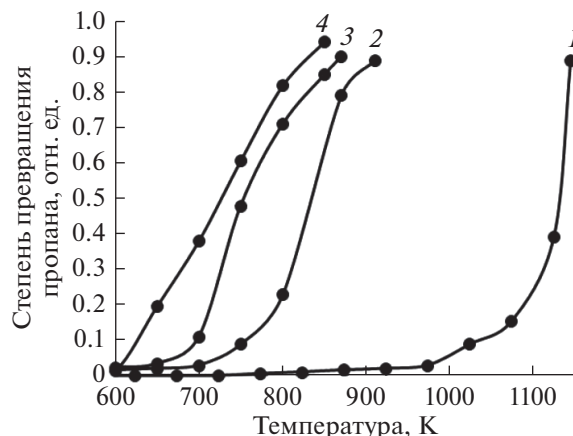


Рис. 4. Зависимость степени превращения пропана от температуры: 1 – без катализатора, 2 – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3 – TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4 – SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Свежеприготовленные образцы нановолокнистых аэрогелей были исследованы в качестве катализаторов в реакции превращения пропана. Нановолокнистый оксид алюминия проявил каталитическую активность только в области высоких температур, начиная с 700 К (рис. 4).

В то время как при термической конверсии пропана его разложение начиналось выше 900 К, при этом основными продуктами были метан и этан. Дальнейшее повышение температуры приводило к увеличению конверсии пропана, но при этом увеличился выход тяжелых УВ, что обусловлено поликонденсацией образующихся непредельных и ароматических УВ, приводящей к осмолению катализатора. При этом в области температур от 900 до 1100 К происходило зауглероживание, а при температурах выше 1150 К – осмоление.

На композитных модифицированных оксидом титана и оксидом кремния образцах наблюдалось значительное увеличение конверсии пропана и изменение селективности по олефинам в сравнении с нановолокнистым оксидом алюминия (табл. 3).

Для катализатора TiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> селективность в отношении пропилена достигала 47% при 1023 К. Для свежеприготовленного катализатора SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в области низких температур, от 600 до 823 К, селективность по этилену превышает 50%, а после

823 К наблюдается увеличение содержания пропилена в продуктах реакции и при 923 К селективность по нему достигает максимума в 64%, тогда как промышленный катализатор Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> дает селективность по этилену лишь 35% [14].

Изменение селективности в случае модифицирования нановолокнистого оксида алюминия оксидами титана или кремния обусловлено изменением структуры каталитического центра. Если для немодифицированного нановолокнистого аэрогелевого оксида алюминия этот центр представляет собой хемосорбированную на атоме алюминия –ОН-группу, где и происходит адсорбция и каталитическое превращение пропана, то в случае модификации оксидами титана или кремния образовавшийся новый каталитический центр с участием оксида титана или кремния облегчает диссоциативную адсорбцию пропана с образованием водорода и пропилена, что подтверждается более низкими значениями энергии активации для каталитического крекинга (табл. 4).

Установлено [15], что порядок реакции находится в пределах единицы, с некоторыми отклонениями от целого значения в большую и меньшую сторону. При этом проявляется следующая закономерность: с увеличением температуры значения порядка реакции отклоняются в меньшую сторону. Исходя из того, что крекинг пропана яв-

Таблица 2. Характеристика поверхности, определенная методом адсорбции воды

Катализатор	Адсорбционная емкость, ммоль/г	Число ПАЦ, ммоль/г	Среднее число молекул воды в кластере	Удельная адсорбционная емкость, мкмоль/м <sup>2</sup>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	19.678	0.305	64	78
TiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	10.403	0.241	43	34
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	18.654	0.621	30	85

**Таблица 3.** Влияние температуры на селективность продуктов в ходе превращения пропана

Катализатор	Температура, К	Конверсия пропана, %	Селективность, %			
			CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>
В отсутствие катализатора	723	0.1	92	8	—	—
	823	1.2	65	27	8	—
	923	2.1	37	19	31	13
	1023	9.0	18	19	8	55
	1123	39.2	11	28	5	56
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	723	0.3	94	6	—	—
	823	1.0	67	17	8	8
	923	2.3	37	20	14	29
	1023	9.5	17	16	14	53
	1123	79.1	6	25	6	63
TiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	723	1.7	80	12	8	—
	823	2.7	64	28	8	—
	923	3.5	55	11	6	28
	1023	48.0	15	29	9	47
	1123	85.0	23	52	7	18
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	723	0.1	48	52	—	—
	823	0.89	20	58	22	—
	923	19.7	8	26	2	64
	1023	60.7	13	36	5	46
	1123	94.2	25	53	7	15

ляется реакцией первого порядка, для исследуемых катализаторов по уравнению Аррениуса были рассчитаны энергии активации процесса. Энергия активации оказалась равной 143 кДж/моль для термического превращения пропана, что близко к литературным данным [16], а для реакции с использованием катализатора на основе нановолокнистого аэрогеля оксида алюминия она составила от 85 до 105 кДж/моль в зависимости от типа катализатора (табл. 3).

Конверсия на нановолокнистых катализаторах протекает в основном по карбениевому механизму и вклад термической составляющей незначителен. Известно, что существует корреляция между энергией прочности разрываемой связи и энергией активации элементарной реакции [13].

**Таблица 4.** Энергия активации конверсии пропана, кДж/моль

Катализатор	Температура, К	E <sub>a</sub> , кДж/моль
Без катализатора	823–1123	143
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	823–1123	105
TiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	673–1123	85
SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	673–1123	95

Также известно [13], что по мере увеличения экзотермичности радикального процесса, согласно принципу Бела–Эванса–Поляни, энергия его активации E<sub>a</sub> уменьшается. Наиболее прочными в алканах являются первичные (100 ккал/моль), а наименее прочными – третичные связи C–H (86 ккал/моль). Следовательно, рассчитанная кажущаяся энергия активации не должна превышать указанных значений. Полученные результаты хорошо согласуются с данной концепцией.

Нами установлено, что стабильность работы исследуемых катализаторов достаточно высока. Для этих катализаторов при каталитическом превращении пропана в области температур до 873 К время работы без изменения активности составило 400 ч, а в температурном интервале 873–1023 К – 150 ч. Однако увеличение температуры выше 1123 К привело к тому, что в течение 5 ч катализаторы практически полностью дезактивировались (рис. 5).

Если до температуры 873 К количество углерода после 400 ч работы составило около 5 мас. % по отношению к загруженному катализатору, то при 1123 К после 5 ч работы составило 59 мас. %.

Удаление образовавшегося углерода в течение 10 ч при 923 К током воздуха приводит к полному восстановлению каталитической активности.



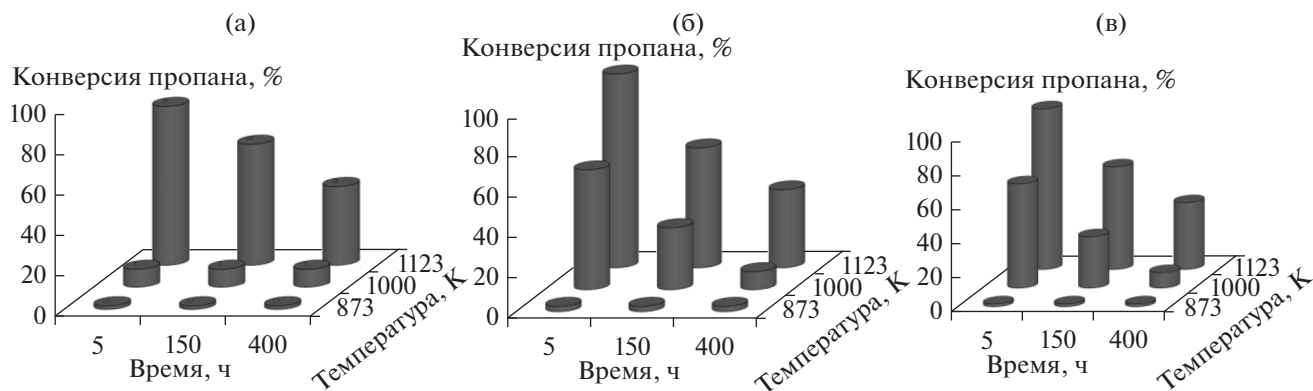


Рис. 5. Зависимость активности катализатора от времени и температуры эксперимента: (а)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; (б)  $\text{TiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ; (в)  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Таким образом, аэрогельные композитные каталитические системы на основе оксида алюминия, импрегнированного оксидом титана или оксидом кремния, представляя собой аморфный аэрогель с переплетенными волокнами толщиной 6 нм. Благодаря ажурной структуре, повышается проницаемость реагентов к каталитическим центрам. Катализаторы этого типа имеют развитую удельную поверхность — около  $300 \text{ м}^2/\text{г}$ , содержат от 0.2 до 0.6 ммоль/г кислотных центров.

Установлена каталитическая активность и селективность синтезированных нановолокнистых аэрогельных катализаторов в реакции крекинга пропана в отношении образования олефинов. Впервые показано влияние модификации оксида алюминия оксидами титана и кремния на их каталитическую активность и селективность по олефинам в реакции крекинга пропана при атмосферном давлении. Нановолокнистые аэрогельные композитные катализаторы обладают высокой селективностью в отношении олефинов, достигая суммарной селективности по олефинам в 90%. Изучена стабильность и возможность регенерации катализаторов в зависимости от времени контакта и температуры. Время работы нановолокнистых и нанокристаллических аэрогельных катализаторов без потери каталитической активности составляет от 150 до 400 ч в зависимости от температуры работы. Установлена возможность регенерации этих катализаторов током воздуха.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ по программе повышения конкурентоспособности Российского университета дружбы народов (Университет РУДН) среди ведущих исследовательских и образовательных центров мира в 2016–2020 гг.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Market Study: Propylene (UC-1705). Ceresana Research, 2011.
- Адельсон С.В., Вишнякова Т.П., Паушкин Я.М. Технология нефтехимического синтеза: Учебник для химико-технологических специальностей нефтяных вузов. 2-е изд. перераб. М.: Химия, 1985. 608 с.
- Обысов А.В., Дульнев А.В., Соколов С.М., Левтринская Н.А., Дормидонтова С.Г., Обысов М.А. // Патент РФ № 2446879. 2010. <http://www.freepatent.ru/patents/244687>.
- Глазов А.В., Дмитриченко О.И., Короткова Н.В., Горденко В.И., Гурьевских С.Ю. // Патент РФ № 2127632, 1999. <http://www.freepatent.ru/patents/2473385>.
- Rahimi N., Moradi D., Sheibak M., Moosavi E., Karimzadeh R. // *Micropor Mesopor Mat.* 2016. V. 234. P. 215.
- Lva J., Huaa Z., Gea T., Zhoua J., Zhou J.C., Liuc Z., Guoa H., Shia J. // *Micropor. Mesopor. Mat.* 2017. V. 247. P. 31.
- Asadi S., Vafi L., Karimzadeh R. // *Micropor. Mesopor. Mat.* 2018. V. 255. P. 253.
- Маркова Е.Б., Лядов А.С., Курилкин В.В. // *Журн. физ. химии.* 2016. Т. 90. № 9. С. 1336.
- Пахомова Н.А., Буянов Р.А. // *Кинетика и катализ.* 2005. Т. 46. № 5. С. 711.
- Бедило А.Ф., Ильина Е.В., Мишаков И.В., Ведягин А.А. // *Химия в интересах устойчивого развития.* 2011. Т. 19. С. 31.
- Красильникова О.К., Погосян А.С., Серебрякова Н.В., Гранкина Т.Ю., Ходан А.Н. // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2008. Т. 44. № 4. С. 389.
- Aarik J., Aidla A., Sammelseg V., Uustare T., Ritala M., Leskela M. // *Thin Solid Films.* 2000. V. 370. P. 163.
- Vartapetyan R. Sh., Voloshchuk A.M., Dubinin M.M., Polyakov N.S., Serpinskiy V.V. // *Russian Chem. Bulletin.* 1982. V. 31. № 6. P. 1078.
- Маркова Е.Б., Красильникова О.К., Серов Ю.М. // *Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-технические достижения и передовой опыт.* 2013. № 3. С. 8.
- Маркова Е.Б. // Автореферат дис. ... канд. хим. наук. Москва: Российский университет дружбы народов, 2015.
- Боресков К.Г. Теоретические проблемы катализа. М.: Наука, 1975. С. 245.