

УДК 544.478.1, 544.478.02

ВЛИЯНИЕ СПОСОБА СИНТЕЗА ZSM-23 НА СВОЙСТВА КАТАЛИЗАТОРОВ Pt/ZSM-23/Al₂O₃ В ПРЕВРАЩЕНИИ *n*-ДЕКАНА

© 2020 г. М. Ю. Смирнова¹, *, Л. В. Пириутко¹, Ю. С. Брестер¹,
М. В. Парфенов¹, В. В. Каичев¹, О. В. Климов¹, А. С. Носков¹

¹Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, 630090 Россия

*E-mail: smirnova@catalysis.ru

Поступила в редакцию 14.08.2019 г.

После доработки 10.10.2019 г.

Принята к публикации 14.10.2019 г.

Цеолиты со структурой МТТ (Si/Al = 30) были синтезированы с использованием диметилформамида в качестве темплата, а также бестемплатным методом (Si/Al = 24). Морфология, текстурные и кислотные свойства синтезированных цеолитов были исследованы методами сканирующей электронной микроскопии, просвечивающей электронной микроскопии высокого разрешения, адсорбции N₂, ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина и температурно-программируемой десорбции аммиака и сопоставлены со свойствами коммерческого цеолита ZSM-23 (Si/Al = 24). Порошки цеолитов использовали для получения ZSM-23 + Al₂O₃-носителей и, далее, Pt-модифицированных бифункциональных катализаторов, свойства которых тестировали в гидропревращении *n*-декана. Было показано, что изомеризующая активность катализаторов Pt/ZSM-23/Al₂O₃ в значительной степени определяется текстурой и морфологией исходных цеолитов.

Ключевые слова: Pt/ZSM-23, изодепарафинизация, *n*-декан, ДМФА, бестемплатный синтез

DOI: 10.31857/S0028242120020082

Климатические условия Российской Федерации обуславливают высокую потребность в низкозастывающих сортах дизельного топлива (ДТ), которая составляет более 30% от общего потребления. Тем не менее, более 80% от общего объема производства ДТ приходится на летние марки [1], что ведет к дефициту производства низкозастывающих видов.

Современные способы получения моторных топлив с улучшенными низкотемпературными свойствами связаны с технологиями депарафинизации и изодепарафинизации, в основе которых лежит каталитическое снижение содержания высших *n*-алканов, имеющих высокие температуры застывания и помутнения, путем их крекинга и/или изомеризации.

Наиболее перспективными материалами для катализаторов изодепарафинизации на данный момент считаются одномерные среднепористые кристаллические алюмосиликаты и силикоалюмофосфаты (такие как, ZSM-22, ZSM-23, SAPO-11, -41 и -31), модифицированные Pt или Pd. Пористая структура перечисленных выше молекулярных сит препятствует образованию полиразветвленных изомеров, а благородные металлы обеспечивают высокую скорость протекания реакций гидрирования/дегидрирования. Оба этих факто-

ра способствуют снижению вклада реакций крекинга и, соответственно, увеличивают выход изомеров.

В настоящее время катализаторы изодепарафинизации, используемые на отечественных НПЗ, представлены только импортными марками. Для замены импортных катализаторов отечественными аналогами необходимо, прежде всего, сформировать требования к морфологии, текстурным и кислотным свойствам цеолитного компонента, который бы обеспечивал максимальный выход жидкости при необходимом уровне депрессии предельной температуры фильтруемости. В качестве такого компонента в данном исследовании выступает кристаллический алюмосиликат со структурой ZSM-23 (топология МТТ по номенклатуре IZA), входящий в состав импортных катализаторов изодепарафинизации.

Известно, что игольчатая морфология является характерной для цеолитов со структурой МТТ и проявляется вне зависимости от использованного темплата [2–6]. Однако темплат определяет длину “иголок”, а также степень и характер их агломерации. Эти параметры являются важными ввиду одномерности канальной структуры цеолитов ZSM-23 и расположения входов в каналы на торцах игл. Высокое отношение длины кристалла

Таблица 1. Элементный состав, текстурные и кислотные свойства цеолитов ZSM-23

Название образца	Si/Al _{АЭС}	Si/Al _{рФЭС}	Al _О ¹ , %	S _{ВЕТ} , м ² /г	S _{внеш.} , м ² /г	V _{микро} /V _{мезо} , см ³ /г	C(БКЦ) _{ИКСРy} ² , мкмоль/г
Z	24	29	1.8	190	53	0.061/0.40	208
FA-30	30	40	3.5	247	72	0.073/0.40	175
NT	24	20	3.1	226	17	0.083/0.10	206

¹ Доля внекаркасного алюминия согласно данным ЯМР ²⁷Al;

² концентрация кислотных брэнстедовских центров.

к его ширине (L/D) в подобных одномерных системах может являться причиной возникновения диффузионных проблем, которые могут быть решены либо снижением длины кристалла [7], либо формированием вторичной мезопористости [8].

В данной работе сопоставлены физико-химические и каталитические свойства образцов Pt/ZSM-23/Al₂O₃, приготовленных на основе цеолитов МТТ с близким содержанием алюминия (Si/Al = 24–30), но различной длиной кристаллов и морфологией агрегатов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве кислотного компонента катализаторов Pt/ZSM-23/Al₂O₃ были выбраны 3 цеолита со структурой МТТ. Два из них (FA-30 и NT) были приготовлены в рамках данного исследования и отличались между собой условиями проведения синтеза, наличием или отсутствием органического темплата (табл. 1). Цеолит FA-30 синтезировали в присутствии в качестве темплата диметилформамида (ДМФА) согласно методике, приведенной в работе [9]. Методика бестемплатного синтеза образца NT была взята из работы [3]. Образец Z, выбранный в качестве сравнения, представлял собой коммерческий цеолит ZSM-23 (Zeolyst International).

Гранулированные носители готовили формированием пластичной массы на экструдере Vinchi. Для получения пластичной массы в смесителе с Z-образными лопастями порошок цеолита смешивали со связующим в таком соотношении, чтобы после прокаливания массовое содержание цеолита составляло 70%. В качестве пептизирующей добавки использовали азотную кислоту, в качестве пластификатора – воду. В качестве связующего брали гидроксид алюминия, полученный термической активацией гиббсита в центробежном реакторе барабанного типа с последующей гидротермальной обработкой при 150°C [10]. Экструдаты сушили при 110°C и прокаливали в токе воздуха при температуре 550°C в течение 4 ч.

Из гранул носителя делали фракцию 0.25–0.5 мм, на которую методом пропитки по влаге емкости наносили раствор предшественника платины [Pt(NH₃)₄]Cl₂ (C(Pt) = 25%) для получения

0.5% Pt в катализаторах. Полученные таким образом катализаторы сушили при 120°C и прокаливали в токе воздуха при 400°C в течение 2 ч.

Для приготовления образцов сравнения Pt-NT-р и Pt-Z-р предшественник платины наносили на порошки соответствующих цеолитов и подвергали аналогичной термической обработке, как фракции гранулированных носителей.

Массовое содержание Al и Si в объеме цеолитов определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии (АЭС) с индуктивно-связанной плазмой, используя ICP-спектрометр OPTIMA 4300 DV (PerkinElmer, США). Исследование химического состава поверхности образцов было проведено на рентгеновском фотоэлектронном спектрометре, оснащенный полусферическим анализатором PHIIBOS-150 и источником рентгеновского характеристического излучения XR-50 с двойным Al/Mg-анодом (SPEC Surface Nano Analysis GmbH, Германия). Для записи спектров использовали немонахроматизированное излучение AlK_α.

Рентгенофазовый анализ (РФА) выполняли на дифрактометре D8 Advance (Bruker, Германия) в диапазоне углов 2θ = 4°–50°. Дифрактограммы записывали с использованием излучения CuK_α.

Текстурные характеристики цеолитов и катализаторов исследовали методом низкотемпературной адсорбции азота при –196°C на установке ASAP 2010 (Micromeritics Corp., США). Перед адсорбцией азота образцы подвергали тренировке в вакууме при 250°C в течение 10 ч. Для расчета объема микропор использовали *t*-метод, объем мезопор оценивали с помощью метода ВЖН.

Для оценки дисперсности платины использовали метод хемосорбции СО. Эксперимент проводили в импульсном режиме в U-образном кварцевом реакторе (масса образца составляла 50 мг, объем импульса 20 мкл). Перед началом измерений образцы восстанавливали водородом *in situ* при 400°C.

Для исследования кислотных свойств исходных цеолитов и гранулированных носителей на их основе использовали методы температурно-программируемой десорбции (ТПД) аммиака и ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина (ИКС Py). До проведения ТПД-измерений образ-

цы выдерживали при 550°C в токе гелия в течение часа, затем охлаждали до 100°C для адсорбции аммиака. Физически сорбированный аммиак удаляли при 100°C, затем проводили ТПД, повышая температуру до 600°C со скоростью 10°C/мин. В качестве детектора использовали масс-спектрометр.

Эксперименты по адсорбции пиридина выполняли на ИК-Фурье спектрометре Varian Scimitar 1000 (Varian Inc., США), снабженном вакуумной установкой. Образцы прессовали в таблетки с поверхностной плотностью 0.015 г/см², помещали в ячейку и откачивали при температуре 150°C. Адсорбцию пиридина осуществляли при той же температуре в токе гелия вводом 10 мкл пиридина в газовую линию через специальный порт. ИК спектры записывали после откачки образца в вакууме при 150°C. Концентрацию Бренстедовских кислотных центров (БКЦ) оценивали на основании площади сигнала при 1545 см⁻¹, используя молярный коэффициент экстинкции ($\epsilon = 0.73$), приведенный в работе [11].

²⁷Al MAS ЯМР-спектры снимали на спектрометре Bruker Avance 400 МГц (Bruker, США) (магнитное поле 9.4 Тл) при помощи методики вращения под магическим углом (MAS) с частотой вращения 15 кГц в особо прочных ZrO₂ роторах с внешним диаметром 4 мм. Химические сдвиги устанавливали относительно внешнего эталона — 0.1 М водного раствора AlCl₃ (сдвиг эталона 0 ppm, точность установления сдвига 0.2 ppm). Для оценки доли внекаркасного алюминия использовали ²⁷Al MAS ЯМР-спектры.

Исследование образцов методами просвечивающей (ПЭМ) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) проводили на микроскопах JEM-2010 (JEOL, Japan) и Hitachi 3400N instrument (Hitachi Ltd., Japan), соответственно.

Исследование каталитических свойств Pt/ZSM-23/Al₂O₃, Pt-NT-р и Pt-Z-р в превращении *n*-декана и 2,2,4-триметилпентана (ТМП) проводили на проточной установке с неподвижным слоем катализатора (загрузка катализатора — 2 г). До начала экспериментов катализатор активировали *in situ* в токе водорода при 400°C в течение двух часов. Температуру реакции варьировали в диапазоне 230–340°C, остальные условия проведения испытаний были следующие: давление 3.5 МПа, весовая скорость подачи алкана (WHSV) = 2.35 ч⁻¹, мольное отношение H₂/алкан, равное 60. После выхода из реактора продукты превращения охлаждали в холодильнике-сепараторе. Для сведения баланса использовали хроматографический анализ отходящих газообразных, а также жидких продуктов, которые собирали в холодильнике-сепараторе и взвешивали.

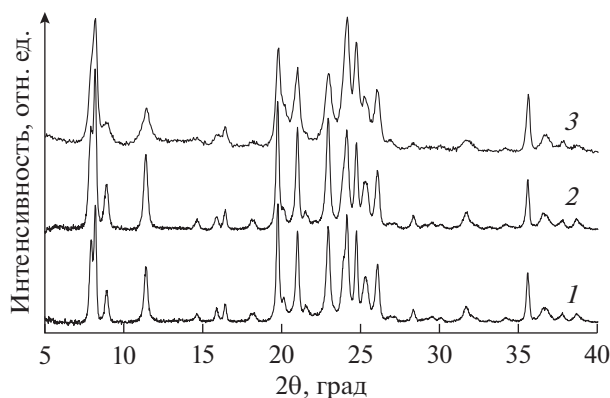


Рис. 1. Рентнограммы образцов цеолитов: 1 – Z, 2 – NT, 3 – FA-30.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рентнограммы порошков цеолитов, приведенные на рис. 1, свидетельствуют о высокой кристалличности и фазовой чистоте всех исследованных цеолитных материалов, а также соответствии их структуры топологии МТТ.

Как видно из рис. 2, игольчатые кристаллы коммерческого цеолита характеризуются значительно меньшим отношением L/D , достигая в длину 100–200 нм, вместо микрометровых размеров, наблюдаемых для остальных образцов. Кроме того, они не образуют таких плотных агрегатов, как это происходит в случае образца NT. Особенностью кристаллов в составе образца FA-30 является высокая степень дефектности. Для обоих синтезированных образцов агрегаты представляют собой “иголки”, сросшиеся по длинной стороне.

Согласно данным СЭМ и ПЭМ наибольшая степень контакта между кристаллами в агрегате достигается для цеолита NT, чем, вероятно, объясняется более низкое значение объема мезопор для данного образца (табл. 1). По величине объема мезопор цеолиты можно поместить в следующий ряд: $Z \approx FA-30 > NT$. В свою очередь объем микропор и удельная площадь поверхности исследованных цеолитных материалов лежат в пределах 0.061–0.083 см³/г и 190–247 м²/г, что укладывается в интервал значений, наблюдаемых для цеолитов ZSM-23 разными авторами [2].

Как видно из данных табл. 1, отношение Si/Al, определенное методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) для образцов цеолитов Z и FA-30 ниже того показателя, который был рассчитан по данным химического анализа. В то время как для образца NT наблюдается обратная ситуация, что свидетельствует о некотором обогащении его поверхности алюминием.

Согласно данным ²⁷Al MAS ЯМР во всех трех цеолитных материалах помимо атомов алюминия в

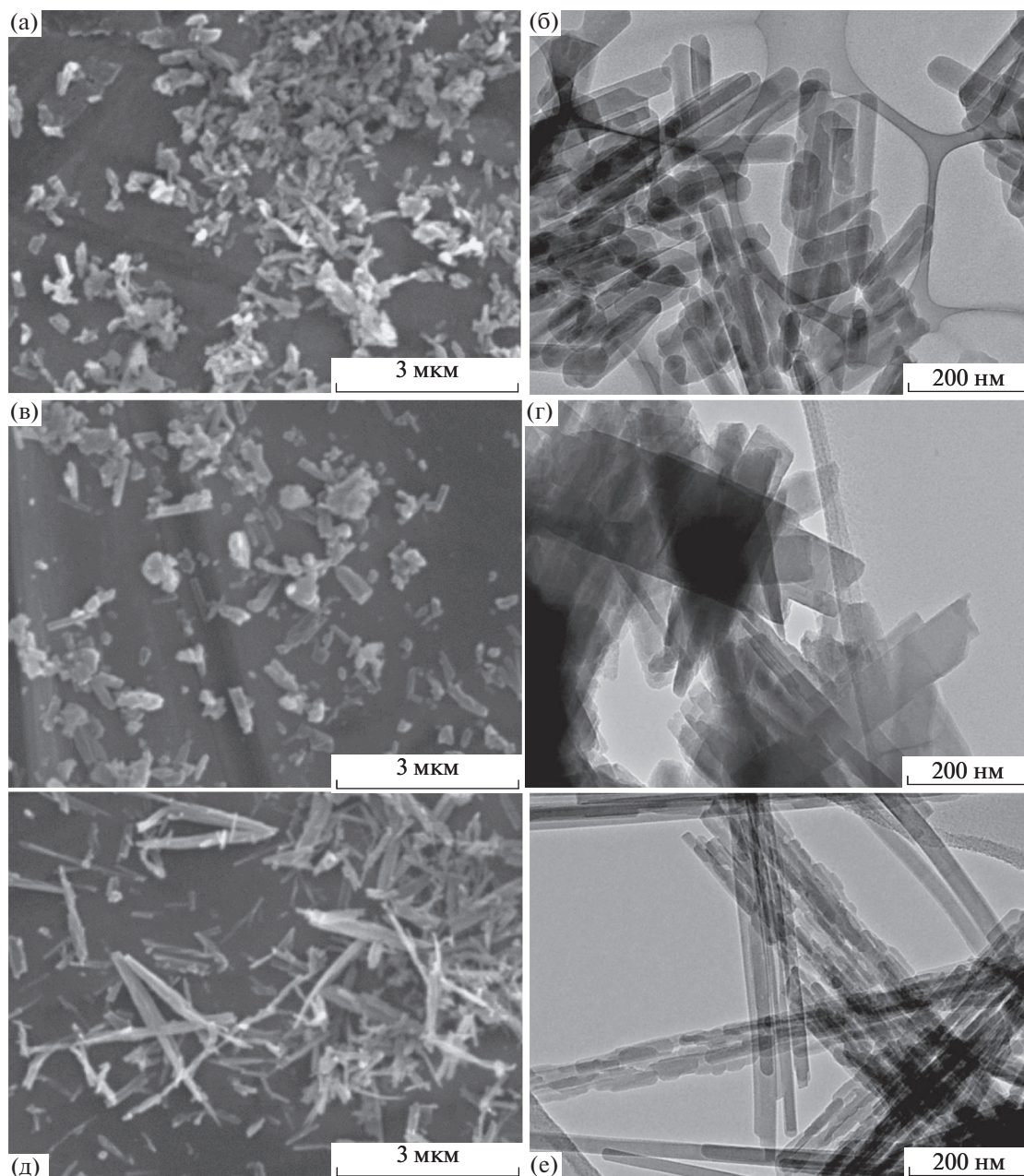


Рис. 2. СЭМ- и ПЭМ-микроснимки образцов цеолитов: а, б – Z; в, г – NT; д, е – FA-30.

каркасе, сигнал которых наблюдается при 56 м.д., есть незначительная доля внекаркасного алюминия (сигнал при 0 м.д.) с содержанием от 1.8% (образец Z) до 3–3.5% (остальные 2 образца).

Текстурные и кислотные свойства катализаторов, приготовленных формованием с Al_2O_3 и последующей пропиткой платиной, а также данные по дисперсности Pt в них приведены в табл. 2. Согласно данным таблицы объем микропор в катализаторах снижается относительно исходных цеолитов в большей степени, чем можно было ожидать исходя из их процентного содержания, и достигает

максимальных значений в $0.033–0.035 \text{ см}^3/\text{г}$ для Pt-Z и Pt-FA-30 катализаторов. Столь низкие значения объема микропор наблюдались для образцов ZSM-23, синтезированных с использованием пирролидина и изопропиламина [2]. Авторы объясняли этот факт наличием сильных диффузионных ограничений для молекулы азота при температуре съемки в узких одномерных каналах длинных игольчатых кристаллов, которые могут усугубляться наличием любых дополнительных сужений за счет дефектов и присутствия даже небольшого количества аморфной фазы. Возмож-

Таблица 2. Текстуриные кислотные свойства катализаторов Pt/ZSM-23/Al₂O₃, а также дисперсность платины в них (*D*(Pt))

Название катализатора	T_{\max}^1 , °C	$C(\text{КЦ})_{\text{ТПД}}^2$, мкмоль/г	$D(\text{Pt})$, %	$S_{\text{ВЕТ}}$, м ² /г	$V_{\text{микро}}/V_{\text{мезо}}$, см ³ /г
Pt-Z	491/473	199/160	48	201	0.035/0.31
Pt-FA-30	497/461	204/152	42	191	0.033/0.38
Pt-NT	491/470	283/221	52	129	0.017/0.21

¹ Температура максимума последнего пика в ТПД спектре цеолита и катализатора (через черту);

² концентрация сильных КЦ в цеолите и катализаторе (через черту), определенные методом ТПД аммиака.

но, что в нашем случае дополнительные диффузионные ограничения связаны с наличием связующего (рис. 3), мелкие кристаллы которого могут вызывать сужение или даже блокировку некоторых каналов. Объем мезопор катализаторов изменяется в пределах 0.21–0.38 см³/г, и это изменение не коррелирует с теми значениями, которые наблюдались для исходных цеолитных порошков.

Как видно из данных табл. 2, дисперсность платины во всех образцах изменяется в пределах 42–52%. Частицы нанесенного металла располагаются преимущественно на кристаллах цеолита, в том числе в местах дефектов, принимая вытянутую форму (рис. 3б).

Согласно методу ТПД количество сильных кислотных центров (КЦ), рассчитанное из интенсивности высокотемпературного пика, для разных образцов варьируется в пределах 199–283 мкмоль/г и растет в следующем порядке: FA-30 ≈ Z < NT. Подобная зависимость получается и для концентрации сильных КЦ в катализаторах (табл. 2). Ввиду того, что содержание алюминия в цеолитах NT и Z близкое, и содержание внекаркасного алюминия в цеолите Z даже меньше, чем в NT, а концентрации сильных КЦ для них значительно отличаются, можно предположить, что на вид ТПД-кривых помимо концентрации и силы КЦ оказывают влияние другие параметры, приводящие, напри-

мер, к различному вкладу реадсорбции аммиака. Как обсуждалось в обзоре [12], на форму и положение пиков в ТПД-кривых могут влиять реадсорбция, диффузионное торможение и условия проведения эксперимента такие как, отношение m/W (где m – масса навески образца, а W – скорость газа-носителя), что осложняет количественную оценку и интерпретацию ТПД данных.

Концентрации сильных КЦ, рассчитанные из ИК-спектров адсорбированного пиридина, лежат в пределах 175–208 мкмоль/г (табл. 1). Однако следует отметить, что при анализе области колебаний ОН-групп было обнаружено, что зонд титрует не все мостиковые ОН-группы (полоса при 3603 см⁻¹). После адсорбции пиридина данная полоса не исчезает, а только снижается по интенсивности (рис. 4). Этот факт свидетельствует о том, что часть мостиковых групп оказываются недоступны для зонда, размер молекул которого (0.57 нм) сопоставим с размером каналов (0.45 × 0.52 нм). Причиной могут быть диффузионные ограничения, возникающие при адсорбции пиридина в устьях пор, что препятствует или тормозит проникновение других молекул зонда внутрь поры [13].

Каталитические свойства образцов Pt/ZSM-23/Al₂O₃ в превращении *n*-декана сопоставлены на рис. 5. Для оценки активности приведены S-образные кривые зависимости конверсии от темпе-

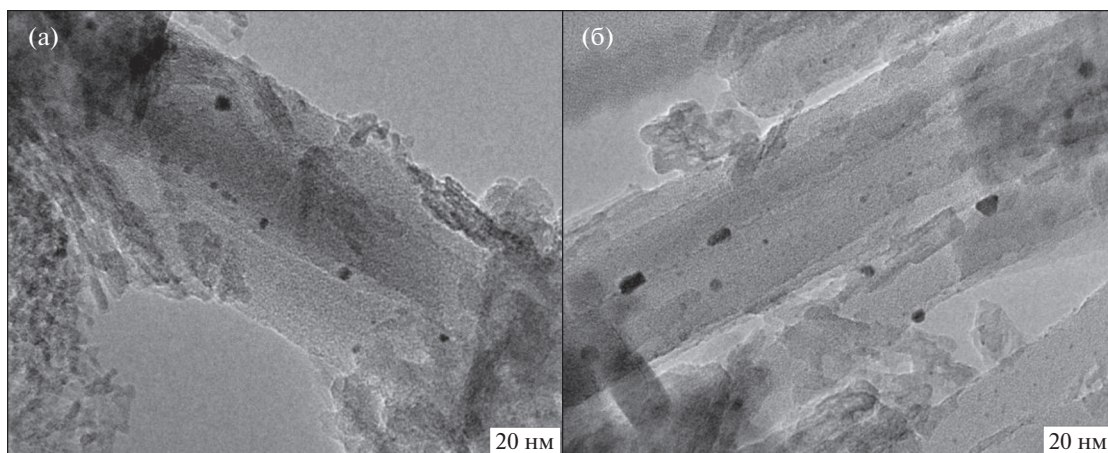


Рис. 3. ПЭМ-микроснимки образцов катализаторов: а – Pt-Z; б – Pt-FA-30.

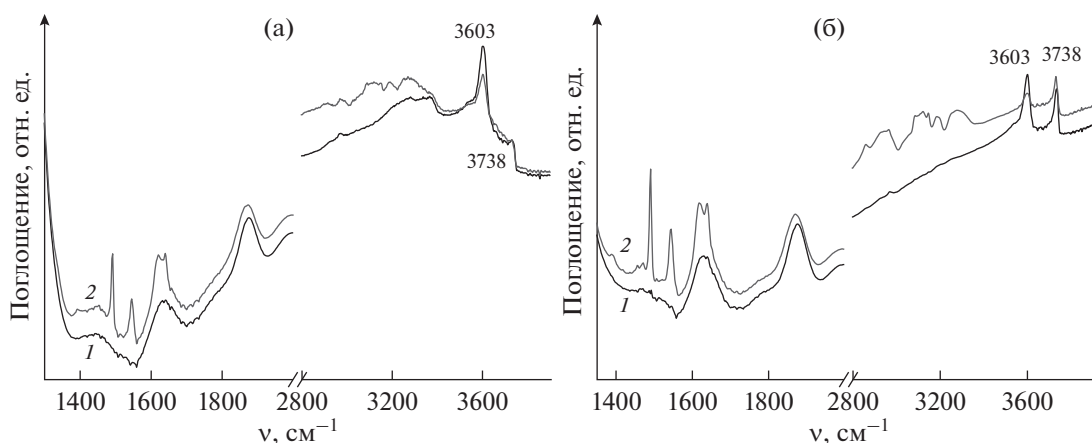


Рис. 4. ИК-спектры образцов цеолитов NT (а) и Z (б) до (1) и после адсорбции пиридина (2).

ратуры, согласно которым активность катализаторов изменяется в следующем ряду: Pt-FA-30 < Pt-NT < Pt-Z. Согласно зависимостям выходов продуктов *изо*-C₁₀ от конверсии *n*-декана, приведенным на рис. 5б, селективность образцов в направлении изомеризации изменяется в следующем порядке: Pt-FA-30 ≈ Pt-Z ≫ Pt-NT. Таким образом, на образце Pt-NT выход изомеризованных продуктов снижен за счет повышенного вклада реакций крекинга.

Чтобы исключить влияние связующего и процедуры формования, были сопоставлены каталитические свойства NT- и Z-цеолитов, модифицированных платиной. Как следует из данных, приведенных на рис. 5, активность и селективность этих образцов в превращении *n*-декана следуют той же тенденции, которая наблюдается для катализаторов, содержащих связующее, что ведет к заключению об отсутствии роли связующего в формировании высокой крекирующей активности образца Pt-NT.

Для оценки активности внешней поверхности образцов Pt-NT-р и Pt-Z-р использовали превращение ТМП. Согласно [14] размер данной молекулы не позволяет ей проникать внутрь микропор среднепористых цеолитов, поэтому ее превращение происходит с участием КЦ, расположенных на внешней поверхности или около устьев пор. Сопоставление удельной активности образцов Pt-NT-р и Pt-Z-р в превращении ТМП показывает повышенную активность внешней поверхности Pt-NT-р (рис. 5а).

Учитывая высокую кристалличность цеолита NT можно предположить несколько возможных причин снижения селективности катализаторов на его основе: наличие большого количества внешних КЦ, ведущих неселективные превращения [8], отсутствие необходимого баланса Ме/БКЦ [15] и недостаточная близость между кислотными и металлическими центрами [16].

На данный момент в литературе нет единого мнения о том, вносят ли КЦ на внешней поверхности заметный вклад в превращение реагента на микропористом материале. Согласно авторам [17] сила КЦ на внешней алюмосиликатной поверхности является достаточно низкой, что не позволяет этим центрам конкурировать в активности с центрами, расположенными внутри каналов. Тем не менее, в работе [8] было показано, что формирование внешних КЦ в цеолите SAPO-11 посредством обработки данного материала органическим силаном ведет к сильному снижению селективности в направлении изомеризации, в то время как формирование развитой мезопористой структуры посредством добавления углерода на стадии синтеза ведет к прямо противоположному эффекту. По мнению авторов [8], наличие вторичной мезопористости облегчает диффузию изомеров от микропор, тем самым снижая вероятность их крекинга.

Ввиду того, что дисперсность платины для всех Pt/ZSM-23/Al₂O₃-образцов изменяется в довольно узких пределах и расположение металлических центров локализовано преимущественно на цеолитных кристаллах, причину, обусловленную недостаточной близостью между кислотными и металлическими центрами, можно исключить. В свою очередь повышенная удельная активность внешней поверхности цеолита NT позволяет предположить, что причиной высокой крекирующей активности катализатора Pt-NT являются неселективные превращения на внешних центрах, вклад которых может дополнительно увеличиваться за счет особенностей морфологии NT-цеолита, характеризующейся высоким отношением *L/D* индивидуальных кристаллов и большой плотностью агрегатов.

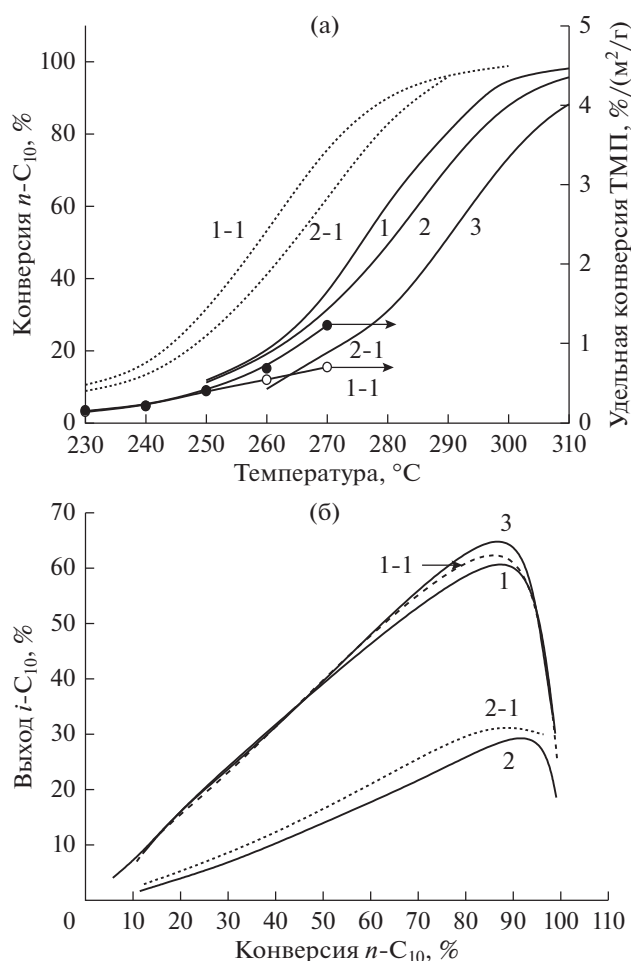


Рис. 5. Конверсия *n*-декана и удельная конверсия ТМП (а), выход продуктов *изо*- C_{10} (б), полученные на катализаторах Pt-Z (1), Pt-NT (2), Pt-FA-30 (3), а также Pt-Z-р (1-1) и Pt-NT-р (2-1).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследование физико-химических свойств цеолитов со структурой МТТ и близким содержанием алюминия ($Si/Al = 24-30$), полученных в рамках данной работы, показало, что оба синтезированных образца содержат игольчатые кристаллы, характеризующиеся высоким отношением L/D , но разной степенью их агломерации. В результате чего образец, приготовленный с использованием ДМФА, и импортный цеолит характеризуются более развитой мезопористой структурой, чем образец, полученный бестемплатным синтезом. Сопоставление активности и селективности Pt-модифицированных образцов, приготовленных без и с использованием связующего, в гидропревращении *n*-декана показало аналогичные тенденции, что свидетельствует об отсутствии заметной роли связующего в формировании активных центров бифункциональных Pt/ZSM-23/ Al_2O_3 -катализаторов. Активность катализаторов

показала слабую корреляцию с химическим составом и кислотными свойствами, определенными стандартными методами, такими как ТПД аммиака и ИКС Ру. Кроме того, катализаторы на основе цеолита, приготовленного бестемплатным синтезом, продемонстрировали низкую селективность в изомеризации за счет повышенного крекинга. На основании анализа данных физико-химического и каталитического исследования исходных цеолитов и Pt/ZSM-23/ Al_2O_3 -катализаторов, приготовленных на их основе, было сделано заключение, что неселективные превращения на внешних центрах являются причиной высокой крекирующей активности образца, полученного бестемплатным синтезом. Повышенный вклад данных превращений обусловлен более высокой удельной активностью внешней поверхности вышеупомянутого цеолита и отсутствием у него развитой мезопористой структуры.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А17-117041710077-4).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы сообщают об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Смирнова Марина Юрьевна, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6156-012X>

Пириутко Лариса Владимировна, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2842-772X>

Брестер Юлия Сергеевна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8517-3167>

Парфенов Михаил Владимирович, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8015-7627>

Каичев Василий Васильевич, к.ф.-м.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-1516-2817>

Климов Олег Владимирович, к.х.н., доцент, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8089-2357>

Носков Александр Степанович, д.т.н., профессор, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7038-2070>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бурюкин Ф.А., Косицына С.С., Савич С.А. // Известия Томского политехнического университета. Химия и химические технологии. 2014. Т. 325. № 3. С. 14.
2. Möller K., Bein T. // Microporous and Mesoporous Materials. 2011. V. 143. P. 253.
3. Wu Q., Wang X., Meng X., Yang C., Liu Y., Jin Y., Yang Q., Xiao F.-S. // Microporous and Mesoporous Materials. 2014. V. 186. P. 106.

4. *Liu Y., Wang Z., Ling Y., Li X., Liu Y., Wu P.* // *Chinese J. of Catalysis*. 2009. V. 30. P. 525.
5. *Ahmed M.H.M., Muraza O., Al-Amer A.M., Yamani Z.H.* // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2016. V. 227. P. 48
6. *Molino A., Łukaszuk K.A., Rojo-Gama D., Lillerud K.P., Olsbye U., Bordiga S., Svelle S., Beato P.* // *Chemical Communications*. 2017. V. 53. P. 6816.
7. *Zhai M., Li L., Ba Y., Zhu K., Zhou X.* // *Catalysis Today*. 2019. V. 329. P. 82.
8. *Kim M.Y., Lee K., Choi M.* // *J. of Catalysis*. 2014. V. 319. P. 232.
9. *Wang B., Tian Z., Li P., Lin L.* // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2010. V. 134. P. 203.
10. *Danilevich V.V., Klimov O.V., Nadeina K.A., Gerasimov E.Y., Cherepanova S.V., Vatutina Y.V., Noskov A.S.* // *Superlattices and Microstructures*. 2018. V. 120. P. 148.
11. *Emeis C.A.* // *J. of Catalysis*. 1993. V. 141. P. 347.
12. *Niwa M., Katada N.* // *The Chemical Record*. 2013. V. 13. P. 432.
13. *Campelo J.M., Lafont F., Marinas J.M.* // *J. of the Chemical Society, Faraday Transactions*. 1995. V. 91. P. 4171.
14. *Chen Z., Liu S., Wang H., Ning Q., Zhang H., Yun Y., Ren J., Li Y.-W.* // *J. of Catalysis*. 2018. V. 361. P. 177.
15. *Guisnet M.* // *Catalysis Today*. 2013. V. 218–219. P. 123.
16. *Batalha N., Pinard L., Bouchy C., Guillon E., Guisnet M.* // *J. of Catalysis*. 2013. V. 307. P. 122.
17. *Sazama P., Pastvova J., Kaucky D., Moravkova J., Rathousky J., Jakubec I., Sadovska G.* // *J. of Catalysis*. 2018. V. 364. P. 262.