

МИКРО-МЕЗОПОРИСТЫЙ КАТАЛИЗАТОР НА ОСНОВЕ ПРИРОДНЫХ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ НАНОТРУБОК И ЦЕОЛИТА ZSM-5 ДЛЯ ПРЕВРАЩЕНИЯ МЕТАНОЛА В УГЛЕВОДОРОДЫ

© 2021 г. Е. М. Смирнова^{1,*}, Д. П. Мельников¹, Н. Р. Демихова¹, М. И. Рубцова¹, С. С. Боев¹, Е. Е. Бриндукова², А. П. Глотов¹, В. А. Винокуров¹

¹ Российский государственный университет нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина, Москва, 119991 Россия

² Курская государственная сельскохозяйственная академия им. И.И. Иванова, Курск, 305021 Россия

*E-mail: smirnova.em94@gmail.com

Поступила в редакцию 22 декабря 2020 г.

После доработки 21 апреля 2021 г.

Принята к публикации 4 июня 2021 г.

Синтезирован катализатор конверсии метанола на основе природных алюмосиликатных нанотрубок и цеолита H-ZSM-5. Исследованы его текстурные, структурные и кислотные свойства методами низкотемпературной адсорбции–десорбции азота, просвечивающей электронной микроскопии, рентгенофазового анализа, термопрограммируемой десорбции аммиака. Изучено влияние температуры реакции (380–460°C), давления (0.1–0.5 МПа) и объемной скорости подачи сырья (0.5–1 ч⁻¹) на конверсию метанола и распределение продуктов. Катализатор на основе алюмосиликатных нанотрубок галлуазита проявил высокую селективность в образовании как низших олефинов, так и ароматических углеводородов.

Ключевые слова: галлуазит, метанол, алюмосиликатные нанотрубки, низшие олефины, H-ZSM-5

DOI: 10.31857/S0028242121040080

Метанол является сырьем для получения многих востребованных нефтехимических продуктов: низших олефинов, продуктов бензина и ароматических соединений. Низшие олефины – этилен, пропилен, бутилены – основные мономеры в современной нефтехимической промышленности, которые используются, главным образом, для получения полимеров, а также эпоксидов, алкилароматики, спиртов и др. [1]. Традиционный способ получения олефинов C₂–C₄ – термический пиролиз углеводородного сырья, однако в связи с ограниченным количеством нефтяных запасов актуальным является поиск альтернативного сырья. Один из наиболее перспективных вариантов – использовать в качестве сырья метанол, который можно получить из метана, угля или биомассы.

Высокую селективность в превращении метанола в олефины проявляют катализаторы на основе микропористого силикоалюмофосфата SAPO-34 (размер пор 4 Å), обладающий высокой термической и гидротермальной стабильностью [1]. Основ-

ным недостатком катализаторов на основе SAPO-34 является их быстрая дезактивация вследствие коксования [2].

Процесс превращения метанола в олефины изучен на различных типах цеолитсодержащих катализаторов на основе ZSM-11 [3], ZSM-22 [4] и ZSM-5 [5]. В частности, ZSM-5 является катализатором для получения низших олефинов и жидких углеводородов благодаря своей трехмерной структуре и сильным кислотным центрам. ZSM-5 имеет структуру MFI, состоящую из прямого (5.6×5.3 Å) и синусоидального каналов (5.5×5.1 Å) [6]. Важное преимущество ZSM-5 по сравнению с SAPO-34 – его более низкая скорость дезактивации, обусловленная размером пор, в связи с чем катализаторы на основе ZSM-5 могут сохранять активность гораздо дольше; однако они имеют более низкую селективность по отношению к низшим олефинам [1].

Один из основных параметров, влияющих на селективность катализатора – его кислотность [7]. Кислотные центры Бренстеда обеспечивают проте-

кание реакции в сторону образования низших олефинов, в то время как кислотные центры Льюиса способствуют протеканию побочных реакций [7]. Снижения концентрации кислотных центров Льюиса добиваются путем модификации катализатора неметаллами и металлами. Различные элементы, такие как Fe [8], P [9], Mn [10] и Ga [11] были применены для модификации катализаторов конверсии метанола на основе ZSM-5. Их взаимодействие с алюминием цеолита приводит к снижению количества кислотных центров [1, 12].

Малый размер входных окон цеолита типа ZSM-5 приводит к достаточно быстрой дезактивации катализатора вследствие накопления кокса в узких порах. Решением данной проблемы может стать использование микро-мезопористых катализаторов. В качестве мезопористого компонента можно использовать галлуазит. Последний представляет собой природный алюмосиликат, состоящий из свернутых в нанотрубки пластин каолина длиной 0.5–1.2 мкм наружным диаметром 40–60 нм и внутренним диаметром 10–30 нм [14–16].

Ранее нами был синтезирован катализатор H-ZSM-5–галлуазит [13], который проявил высокую селективность не только по пропилену, но и по углеводородам C₅–C₈ в превращении ДМЭ (соответственно 11% и 32% при конверсии ДМЭ 80%), что может быть связано с формированием микро-мезопористой структуры за счет введения галлуазита.

Предполагается, что введение алюмосиликатных нанотрубок галлуазита в цеолит ZSM-5 позволит повысить его стабильность, исключить диффузионные ограничения, а более «мягкая» по сравнению с цеолитом кислотность галлуазита, приведет к уменьшению дезактивации катализатора вследствие коксообразования [14]. В настоящей работе данный катализатор был исследован в превращении метанола.

Цель данной работы – апробирование катализатора на основе мезопористых алюмосиликатных нанотрубок галлуазита и микропористого цеолита H-ZSM-5 в превращении метанола в углеводороды.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Катализатор H-ZSM-5–галлуазит готовили по описанной ранее методике [13]. Для его

приготовления использовали цеолит H-ZSM-5 (SiO₂/Al₂O₃ = 37) (Zeolyst, Великобритания) и минерал галлуазит (Sigma-Aldrich, США). Пептизатор – 1 М водный раствор азотной кислоты ЭКОС-1, содержащий 2,5 мас. % полиэтиленгликоля (Fluka Analytical, США). Расчетное содержание галлуазита на сухую массу образца составило 33 мас. %. После смешения компонентов массу экструдировали через фильеру диаметром 1 мм, высушили при комнатной температуре в течение суток, затем при 60, 80, 110 и 140 °С в течение 2 ч и прокаливали при 550 °С в течение 3 ч.

В качестве катализатора сравнения был взят чистый цеолит H-ZSM-5, который формовали при давлении не более 2.5 МПа (для предотвращения разрушения структуры) в пресс-форме, затем измельчали и отбирали фракцию 0.2–0.5 мм.

Рентгенофазовый анализ проводили на приборе Rigaku SmartLab в диапазоне сканирования 2θ, равном 5°–55°, с шагом 0.05°.

Изображения просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) были получены на микроскопе JEOL JEM-2100 с кратностью увеличения 50–1 500 000 раз и разрешением изображения 0.19 нм при 200 кВ.

Низкотемпературную адсорбцию–десорбцию азота изучали на приборе Gemini VII 2390t (Micromeritics, США). Удельную площадь поверхности определяли по уравнению Брунауэра–Эммета–Теллера (БЭТ), объем микропор и площадь внешней поверхности рассчитывали по методу t-plot.

Кислотность определяли методом термопрограммируемой десорбции аммиака (ТПД-NH₃). Измерения осуществляли на хемосорбционном анализаторе AutoChem 2950 HP (Micromeritics, США) с регистрацией сигнала детектором по теплопроводности. Количество слабых и средних кислотных центров (КЦ) определяли по количеству аммиака, десорбированного при 100–300 С, количество сильных – при 300–550 °С.

Каталитические эксперименты проводили на установке проточного типа с неподвижным слоем катализатора (3 мл) в температурном диапазоне 380–460 °С, под давлением азота (0.1–0.5 МПа) и с объемной скоростью подачи сырья (ОСПС) 0.5–1 ч⁻¹. В качестве сырья при проведении эксперимента использовали метанол (х.ч., Химмед), ко-

торый добавляли в поток азота (30 мл/мин). Установку выводили на режим и отбирали два анализа продукта с интервалом в 0.5 ч. В качестве итогового результата принимали среднее значение двух анализов.

Анализ газообразных продуктов осуществляли на лабораторном хроматографическом комплексе для природного газа (Хромос-РГУ) с капиллярной колонкой Valco PLOT VP-Alumina Na₂SO₄ (50 м × 0.53 мм × 10.0 мкм) и пламенно-ионизационным детектором. Анализ жидких продуктов проводили на газо-жидкостном лабораторном хроматографическом комплексе для анализа нефтепродуктов (Хромос-РГУ) с капиллярной колонкой MEGA-WAX Spirit (0.32 мм × 60 м × 0.25 мкм) и пламенно-ионизационным детектором.

Конверсию метанола, X_M , рассчитывали по формуле:

$$X_M = \frac{m_{II}^M - m_{I}^M}{m_{II}^M} \times 100\%,$$

где m_{II}^M – масса метанола в исходном сырье, г; m_{I}^M – масса метанола в продукте, г.

Селективность по углеводородам X , S_X , определяли как:

$$S_X = \frac{\omega_X}{\omega_1 + \omega_2 + \dots + \omega_n} \times 100\%,$$

где ω_X – мольная концентрация компонента X , ω_1 , ω_2 , ω_n – мольные концентрации всех компонентов в смеси продуктов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структура синтезированного материала Н-ZSM-5–галлуазит была подтверждена методом рентгено-фазового анализа (РФА) (табл. 1), величины межплоскостных расстояний d определены по уравнению Вульфа–Брэгга. Рефлексы при $2\theta = 7.9^\circ$, 8.8° , 23.1° соответствуют цеолиту типа ZSM-5 [17–18]. Рефлексы при $2\theta = 8.9^\circ$, 24.7° , 25.7° соотносятся с характерными пиками галлуазита [19].

На микрофотографиях ПЭМ катализатора Н-ZSM-5–галлуазит отчетливо видны фазы цеолита ZSM-5 и алюмосиликатные нанотрубки (рис. 1а–г)

Результаты исследования образцов методами низкотемпературной адсорбции–десорбции N₂ и ТПД-NH₃ представлены в табл. 2.

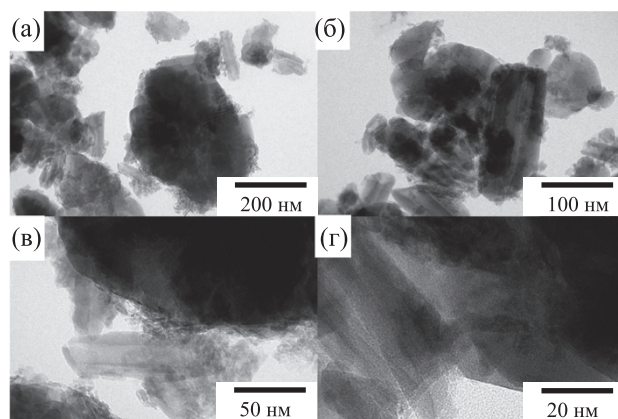


Рис. 1. Микрофотографии ПЭМ катализатора Н-ZSM-5–галлуазит (а–г) в диапазоне увеличений 20–200 нм.

Цеолит характеризуется большим количеством кислотных центров ($1222 \text{ мкмоль} \cdot \text{г}^{-1}$), из которых большая часть приходится на сильные. Сильные кислотные центры обычно связывают с десорбцией аммиака с кислотных центров Бренстеда [24]. В галлуазите общее количество кислотных центров в 4,5 раза меньше, чем в цеолите, а доля сильных среди них составляет 69%. В катализаторе ZSM-5–галлуазит общее количество кислотных центров также меньше ($677 \text{ мкмоль} \cdot \text{г}^{-1}$), чем в цеолите, но доля сильных среди них составляет 63%.

Объем пор и удельная поверхность Н-ZSM-5 практически полностью обеспечивается микропорами. Текстурированные характеристики галлуазита существенно отличаются – микропоры в нем практически отсутствуют, его изотерма адсорбции (рис. 2а) соответствует IV типу, характерному для мезопористых материалов [20–23]. Катализатор Н-ZSM-5–галлуазит обладает микро-мезопористой структурой. На его изотерме адсорбции азота имеется как участок резкого роста адсорбции при малых относительных давлениях, характерный для микропористых материалов, так и петля гистерезиса.

Таблица 1. Значения межплоскостных расстояний материала Н-ZSM-5–галлуазит

Фаза	2θ , град	d , Å	Фаза	2θ , град	d , Å
ZSM-5	7.9	11.2	Галлуазит	8.9	9.9
	8.8	10.0		24.7	3.6
	23.1	3.8		25.7	3.5

Таблица 2. Текстульные характеристики и кислотные свойства галлуазита, цеолита H-ZSM-5 и катализатора H-ZSM-5–галлуазит

Образец	$S_{БЭТ}$, м ² /г	$V_{пор}$, см ³ /г	t-plot			Кислотные центры (КЦ)	
			$S_{микропор}$, м ² /г	$S_{внешн. поверхность}$, м ² /г	$V_{микропор}$, см ³ /г	общее количество КЦ, мкмоль NH ₃ /г	доля слабых и средних/ сильных КЦ, %
H-ZSM-5	364	0.16	244	120	0.14	1222	59/41
Галлуазит	49	0.23	5	44	–	266	31/69
H-ZSM-5–галлуазит [13]	277	0.12	128	149	0.07	677	37/63

зиса в области относительных давлений 0.4–1.0, характерная для мезопор [20]. Источником микропор выступает цеолит ZSM-5, а галлуазитные нанотрубки являются источником мезопористой структуры. Объем и площадь микропор полученного катализатора ZSM-5–галлуазит примерно в два раза меньше, чем у цеолита.

Каталитические свойства полученного катализатора, а также цеолита H-ZSM-5 исследовали при температурах 380–460 °С, давлении 0.1–0.5 МПа и ОСПС 0.5–1 ч⁻¹. Результаты представлены на рис. 3. С ростом давления от 0.1 до 0.5 МПа на обоих катализаторах конверсия метанола снижается (рис. 3), а распределение продуктов смещается в сторону увеличения их молекулярной массы, что согласуется с литературными данными [25]. На ка-

тализаторе H-ZSM-5–галлуазит во всем диапазоне режимных параметров конверсия метанола на 10–15% выше, чем на H-ZSM-5.

Селективность образования метана несколько выше на H-ZSM-5–галлуазит; при этом селективность образования алканов C₂–C₄ выше на H-ZSM-5. При давлении 0.5 МПа на катализаторе H-ZSM-5–галлуазит с повышением температуры количество метана увеличивается, селективность образования алканов C₂–C₄ при этом остается примерно постоянной. На катализаторе H-ZSM-5 селективность образования алканов C₂–C₄ практически постоянна, а селективность образования метана существенно ниже, чем на H-ZSM-5–галлуазит.

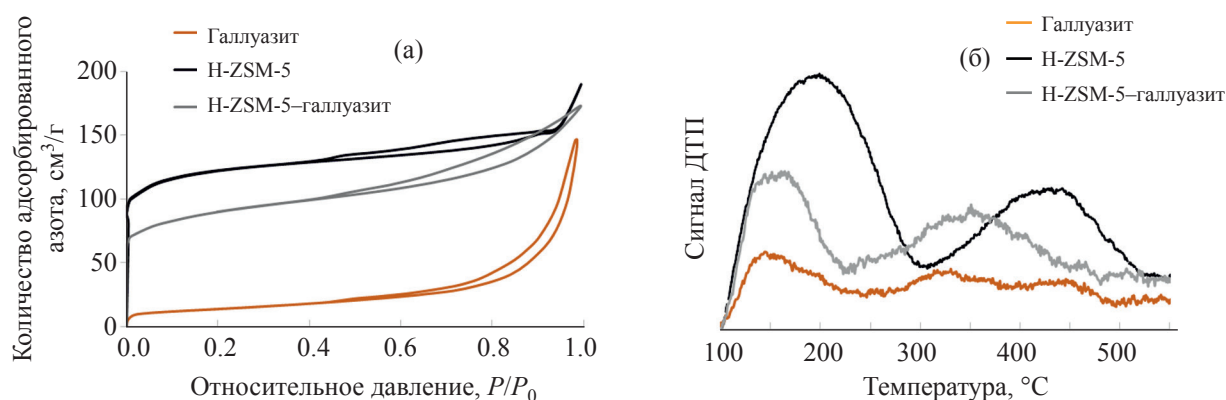


Рис. 2. Изотермы адсорбции/десорбции азота (а) и спектры ТПД-NH₃ (б) для галлуазита, цеолита H-ZSM-5 и катализатора H-ZSM-5–галлуазит.

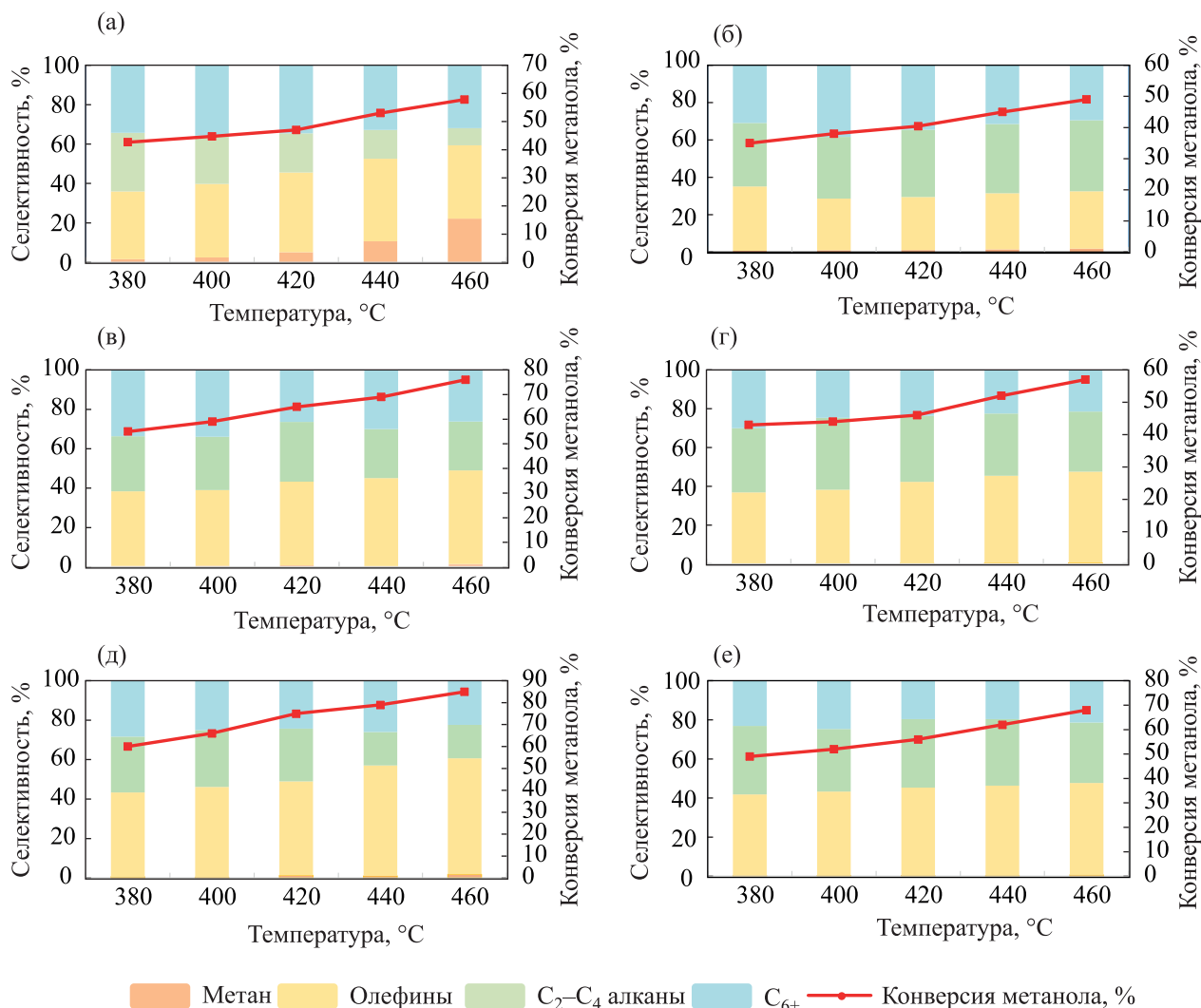


Рис. 3. Сравнение распределения продуктов на катализаторах H-ZSM-5–галлузит (а, в, д) и H-ZSM-5 (б, г, е) при температурах 380–460 °С, $P = 0.1\text{--}0.5$ МПа и ОСПС = 0.5–1 ч⁻¹. Конкретные условия: (а) H-ZSM-5–галлузит ($P = 0.5$ МПа, ОСПС = 1 ч⁻¹); (б) H-ZSM-5 ($P = 0.5$ МПа, ОСПС = 1 ч⁻¹); (в) H-ZSM-5–галлузит ($P = 0.1$ МПа, ОСПС = 1 ч⁻¹); (г) H-ZSM-5 ($P = 0.1$ МПа, ОСПС = 1 ч⁻¹); (д) H-ZSM-5–галлузит ($P = 0.1$ МПа, ОСПС = 0.5 ч⁻¹); (е) H-ZSM-5 ($P = 0.1$ МПа, ОСПС = 0.5 ч⁻¹).

При этом на модифицированном катализаторе выход углеводородов C₆₊ (главным образом ароматических) существенно выше, чем на H-ZSM-5. Это может быть связано с невозможностью образования больших молекул в микропорах H-ZSM-5. Считается, что жидкие ароматические соединения являются предшественниками образования кокса и последующей дезактивации катализаторов [26], однако коксование катализатора H-ZSM-5–галлузит не наблюдалось, что может быть связано с улучшенным массопереносом в полостях галлузита [13].

На рис. 4 представлены селективности образования низших олефинов на испытанных ката-

лизаторах в исследованном диапазоне режимных параметров. При давлении 0.5 МПа и ОСПС 1 ч⁻¹ на катализаторе H-ZSM-5/галлузит среди всех олефинов самая высокая селективность образования наблюдается по пропилену (до 20%) и несколько меньшая по этилену (до 15%). Селективность образования бутиленов не превышает 10%. На H-ZSM-5 самая высокая селективность образования бутиленов – до 19%, несколько меньше по пропилену – 6–15%. Селективность образования этилена не превышает 5%.

При снижении давления до 0.1 МПа на катализаторе H-ZSM-5–галлузит селективности образо-

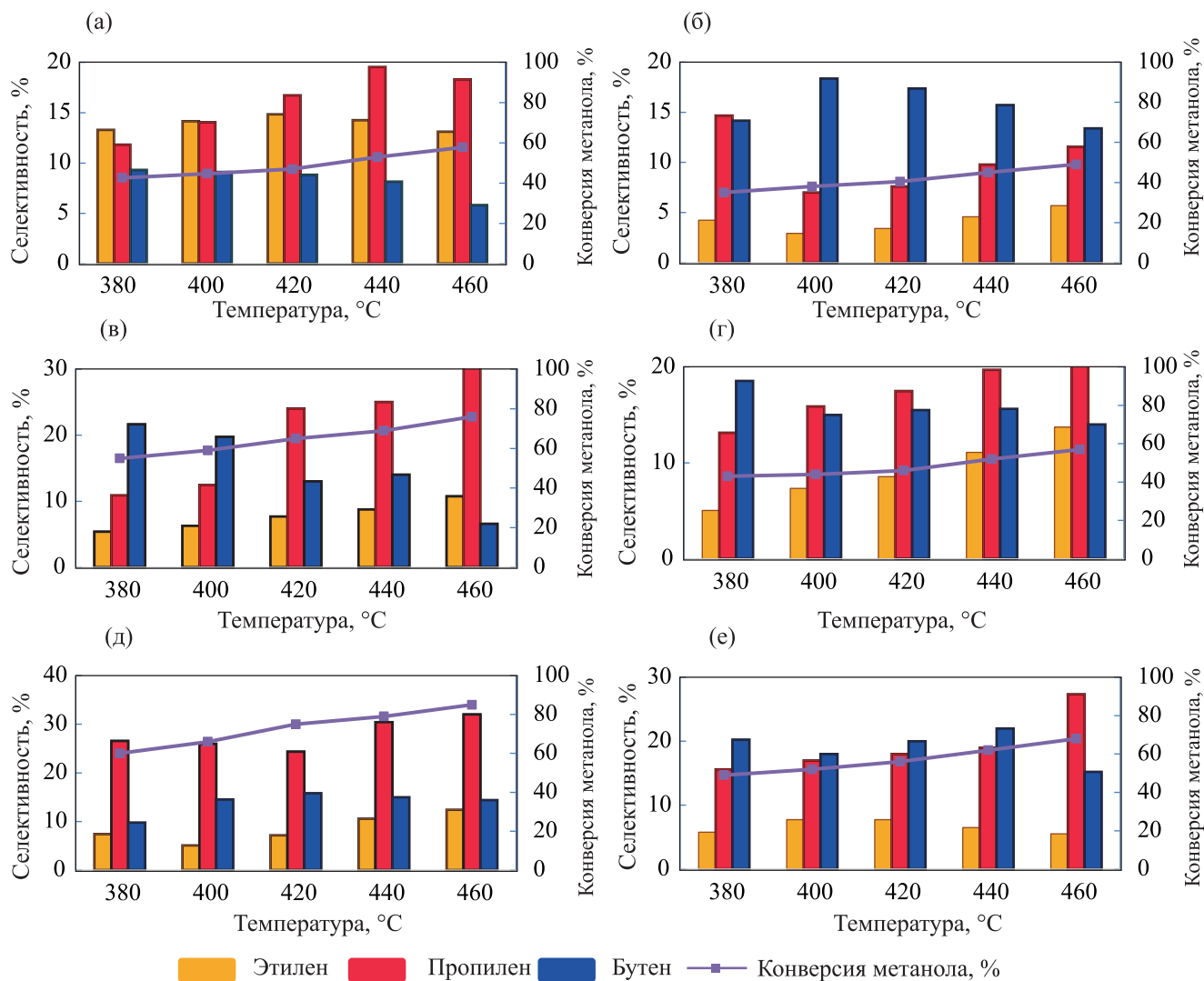


Рис. 4. Селективность образования олефинов в зависимости от температуры на катализаторах H-ZSM-5–галлуазит (а, в, д) и H-ZSM-5 (б, г, е) при температурах 380–460 °С, $P = 0.1–0.5$ МПа и ОСПС = 0.5–1 ч⁻¹. Кокретные условия: (а) H-ZSM-5–галлуазит ($P = 0.5$ МПа, ОСПС = 1 ч⁻¹); (б) H-ZSM-5 ($P = 0.5$ МПа, ОСПС = 1 ч⁻¹); (в) H-ZSM-5–галлуазит ($P = 0.1$ МПа, ОСПС = 1 ч⁻¹); (г) H-ZSM-5 ($P = 0.1$ МПа, ОСПС = 1 ч⁻¹); (д) H-ZSM-5–галлуазит ($P = 0.1$ МПа, ОСПС = 0.5 ч⁻¹); (е) H-ZSM-5 ($P = 0.1$ МПа, ОСПС = 0.5 ч⁻¹).

вания, как этилена, так и бутиленов снижаются, и пропилен становится основным продуктом, селективность по которому достигает 20% (по этилену и бутиленам 8 и 15% соответственно). На H-ZSM-5 наблюдается аналогичная тенденция, при этом селективность образования пропилена ниже, чем на H-ZSM-5/галлуазит, а селективности образования этилена и бутилена – выше. Таким образом, добавление галлуазита, обеспечивающего катализатору мезопористую структуру, приводит к увеличению конверсии метанола при заданных режимных пара-

метрах, а также росту селективности образования пропилена.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведено сравнительное исследование конверсии метанола на катализаторе H-ZSM-5–галлуазит и на чистом цеолите H-ZSM-5. Показано, что использование галлуазита в качестве компонента катализатора приводит к увеличению селективности образования пропилена и ароматических углеводородов C₆–C₈ за счет его физико-химических

свойств, а именно своей мезопористой структуры и кислотных центров. Катализатор на основе галлуазита является перспективным для получения как низших олефинов, так и ароматических углеводородов.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Смирнова Екатерина Максимовна, м.н.с., ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-5638-9105>

Мельников Дмитрий Петрович, инженер, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-5947-0416>

Демихова Наталия Руслановна, м.н.с., ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-0492-4094>

Рубцова Мария Игоревна, инженер, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-3048-8495>

Боев Севастьян Сергеевич, инженер, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-8094-1403>

Бриндукова Екатерина Евгеньевна, к.с.-х.н., доцент, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-2294-5967>

Глотов Александр Павлович, к.х.н., в.н.с., ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-2877-0395>

Винокуров Владимир Арнольдович, д.х.н., проф., ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-0570-6577>

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-38-90269. Работа в части анализа газообразных и жидких продуктов конверсии метанола выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (Соглашение с ООО «Хромос Инжиниринг» № 075-11-2019-037 от 22.11.2019 «Создание высокотехнологичного производства боксов контроля качества технологических газов и жидкостей на базе он-лайн промышленных хроматографических анализаторов с применением цифровых технологий и обеспечением контроля корректности и достоверности их работы в режиме он-лайн», договор ООО «Хромос Инжиниринг» с РГУ нефти и газа (НИУ) имени И.М. Губкина № 555-19 от 20.09.2019).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Valecillos J., Epelde E., Albo J., Aguayo A.T., Bilbao J., Castaño P.* Slowing down the deactivation of H-ZSM-5 zeolite catalyst in the methanol-to-olefin (MTO) reaction by P or Zn modifications // *Catal. Today*. 2020. V. 348. P. 243–256. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.07.059>
2. *Wang C., Yang M., Zhang W., Su X., Xu S., Tian P., Liu Z.* Organophosphorous surfactant-assistant synthesis of SAPO-34 molecular sieve with special morphology and improved MTO performance // *RSC Advances*. 2016. V. 6(53). P. 47864–47872. <https://doi.org/10.1039/C6RA06428K>
3. *Bleken F., Skistad W., Barbera K., Kustova M., Bordiga S., Beato P.* Conversion of methanol over 10-ring zeolites with differing volumes at channel intersections: comparison of TNU-9, IM-5, ZSM-11 and ZSM-5 // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2011. V. 3. P. 2539–2549. <https://doi.org/10.1039/C0CP01982H>
4. *Jamil A.K., Nishitoba T., Ahmed M.H.M., Yamani Z.H., Yokoi T., Muraza O.* Stable boron-modified ZSM-22 zeolite catalyst for selective production of propylene from methanol // *Energy & Fuels*. 2019. P. 12679–12684. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.9b03009>
5. *Yarulina I., Wispelaere De K., Bailleul S., Goetze J., Radersma M., Abou-Hamad E.* Structure-performance descriptors and the role of Lewis acidity in the methanol-to-propylene process // *Nature Chemistry*. 2018. V. 10. P. 804–812. <https://doi.org/10.1038/s41557-018-0081-0>
6. *Xia W., Wang F., Mu X., Chen K., Takahashi A., Nakamura I., Fujitani T.* Catalytic performance of H-ZSM-5 zeolites for conversion of ethanol or ethylene to propylene: Effect of reaction pressure and SiO₂/Al₂O₃ ratio // *Catal. Communications*. 2017. V. 91. P. 62–66. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2016.12.010>
7. *Khadzhiev S. N., Kolesnichenko N. V., Ezhova N. N.* Manufacturing of Lower Olefins from Natural Gas through Methanol and Its Derivatives (Review) // *Petrol. Chemistry*. 2008. V. 48. №5. С. 325–334. <https://doi.org/10.1134/S0965544108050010>
8. *Rostamizadeh M., Yaripour F.* Bifunctional and bimetallic Fe/ZSM-5 nanocatalysts for methanol to olefin reaction // *Fuel*. 2016. V. 181. P. 537–546. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2016.05.019>
9. *Losch P., Laugel G., Martinez-Espin J. S., Chavan S., Olsbye U., Louis, B.* Phosphorous modified ZSM-5 zeolites: impact on methanol conversion into olefins // *Topics in Catalysis*. 2015. V. 58 (14–17). P. 826–832. <https://doi.org/10.1007/s11244-015-0449-y>
10. *Meng Y., Genuino H.C., Kuo C.-H., Huang H., Chen S.-Y., Zhang L., Suib S.L.* One step hydrothermal synthesis of manganese containing MFI-type zeolite Mn-ZSM-5, Characterization, and catalytic oxidation of hydrocarbons // *J. of the Am. Chem. Soc.* 2013.

- V. 135(23). P. 8594–8605. <https://doi.org/10.1021/ja4013936>
11. *Mentzel U.V., Højholt K.T., Holm M.S., Fehrmann R., Beato P.* Conversion of methanol to hydrocarbons over conventional and mesoporous H-ZSM-5 and H-Ga-MFI: Major differences in deactivation behavior // *Appl. Catal. A: General*. 2012. V. 417–418. P. 290–297. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.01.003>
 12. *Yang Y., Sun C., Du J., Yue Y., Hua W., Zhang C., Xu H.* The synthesis of durable B–Al–ZSM-5 catalysts with tunable acidity for methanol to propylene reaction // *Catal. Communications*. 2012. V. 24. P. 44–47. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2012.03.013>
 13. *Afokin M.I., Smirnova E.M., Starozhitskaya A.V., Gushchin P.A., Glotov A.P., Maksimov A.L.* Halloysite as a Zeolite Catalyst Component for Converting Dimethyl Ether Into Hydrocarbons // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. 2020. V. 55. P.682-688. <https://doi.org/10.1007/s10553-020-01082-1>
 14. *Glotov A.P., Roldugina E.A., Artemova M.I., Smirnova E.M., Demikhova N.R., Stytsenko V.D., Egazar'yants S.V., Maksimov A.L., Vinokurov V.A.* isomerization of xylenes in the presence of Pt-containing catalysts based on halloysite aluminosilicate nanotubes // *Russian J. of Applied Chemistry*. 2018. V. 91. № 8, P. 1353–1362. <https://doi.org/10.1134/S1070427218080141>
 15. *Vinokurov V.A., Stavitskaya A.V., Chudakov Ya.A., Glotov A.P., Ivanov E.V., Gushchin P.A., Lvov Yu.M., Maximov A.L., Muradov A.V., Karakhanov E.A.* Core-shell nanoarchitecture: Schiff-base assisted synthesis of ruthenium in clay nanotubes // *Pure and Applied Chemistry*. 2018. V. 90. № 5. P. 825–832. <https://doi.org/10.1515/pac-2017-0913>
 16. *Vinokurov V.A., Stavitskaya A.V., Glotov A.P., Novikov A.A., Zolotukhina A.V., Kotelev M.S., Gushchin P.A., Ivanov E.V., Darrat Y., Lvov Yu.M.* Halloysite nanotube-based cobalt mesocatalysts for hydrogen production from sodium borohydride // *J. of Solid State Chemistry*. 2018. V. 268. P. 182–189. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2018.08.042>
 17. *Lai S.H., Meng D., Zhan W., Guo Y., Guo Y., Zhang Z., Lu G.* The promotional role of Ce in Cu/ZSM-5 and *in situ* surface reaction for selective catalytic reduction of NO_x with NH₃ // *RSC Advances*. 2015. V. 5. P. 90235–90244. <https://doi.org/10.1039/C5RA12505G>
 18. *Lin B., Wang J., Huang Q., Ali M., Chi Y.* Aromatic recovery from distillate oil of oily sludge through catalytic pyrolysis over Zn modified HZSM-5 zeolites // *J. of analytical and applied pyrolysis*. 2017. V. 128. P. 291–303. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2017.09.021>
 19. *Wu X., Liu C., Qi H., Zhang X., Dai J., Zhang Q., Zhang L., Wu Y., Peng X.* Synthesis and adsorption properties of halloysite/carbon nanocomposites and halloysite-derived carbon nanotubes // *Applied Clay Science*. 2016. V. 119. P. 284–293. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2015.10.029>
 20. *Roldugina E.A., Glotov A.P., Isakov A.L., Maksimov A.L., Vinokurov V.A., Karakhanov E.A.* Ruthenium catalysts on ZSM-5/MCM-41 micro-mesoporous support for hydrodeoxygenation of guaiacol in the presence of water // *Russian J. of Applied Chemistry*. 2019. V. 92. P. 1170–1178. <https://doi.org/10.1134/S1070427219080172>
 21. *Glotov A.P., Roldugina E.A., Artemova M.I., Smirnova E.M., Demikhova N.R., Stytsenko V.D., Vinokurov V.A.* Isomerization of xylenes in the presence of Pt-containing catalysts based on halloysite aluminosilicate nanotubes // *Russian J. of Applied Chemistry*. 2018. V. 91(8). P. 1353–1362. <https://doi.org/10.1134/S1070427218080141>
 22. *Glotov A.P., Stavitskaya A.V., Chudakov Ya.A., Artemova M.I., Smirnova E.M., Demikhova N.R., Vinokurov V.A.* Nanostructured ruthenium catalysts in hydrogenation of aromatic compounds // *Petrol. Chemistry*. 2018. V. 58. P. 1221–1226. <https://doi.org/10.1134/S0965544118140013>
 23. *Glotov A.P., Artemova M.I., Demikhova N.R., Smirnova E.M., Ivanov E.V., Gushchin P.A., Vinokurov V.A.* A Study of platinum catalysts based on ordered Al–MCM-41 aluminosilicate and natural halloysite nanotubes in xylene isomerization // *Petrol. Chemistry*. 2019. V. 59. P. 1226–1234. <https://doi.org/10.1134/S0965544119110033>
 24. *Ni Y., Sun A., Wu X., Hai G., Hu J., Li T., Li G.* Preparation of hierarchical mesoporous Zn/HZSM-5 catalyst and its application in MTG reaction // *J. of Natural Gas Chemistry*. 2011. V. 20 (3). P. 237–242. [https://doi.org/10.1016/S1003-9953\(10\)60184-3](https://doi.org/10.1016/S1003-9953(10)60184-3)
 25. *Golubev K.B., Batova T.I., Kolesnichenko N.V., Maksimov A.L.* Synthesis of C₂–C₄ olefins from methanol as a product of methane partial oxidation over zeolite catalyst // *Catal. Communications*. 2019. V. 129. № 105744. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2019.105744>
 26. *Yang Y., Sun C., Du J., Yue Y., Hua W., Zhang C., Xu H.* Ultrasound biomicroscopy imaging of atherosclerosis in the early stage of ApoE^{-/-} mice: Comparison with histopathological results // *Catalysis Communications*. 2012. V. 24. P. 44–47. <https://doi.org/10.1186/s12906-016-1449-6>