НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ, 2021, том 57, № 7, с. 727–734

УДК 66.097.366.081.6661.961

СЕЛЕКТИВНОЕ ПОЛУЧЕНИЕ ОЛЕФИНОВ В ПРЕВРАЩЕНИЯХ СПИРТОВ C_2–C_3 НА ФОСФАТАХ СО СТРУКТУРОЙ NASICON

© 2021 г. А. Б. Ильин[1], М. М. Ермилова[1], Н. В. Орехова[1, *], А. Б. Ярославцев[1, 2, **]

[1]Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева Российской академии наук, Ленинский пр., 29, Москва, 119991 Россия

[2]Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Ленинский пр., 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: orekhova@ips.ac.ru

**e-mail: yaroslav@igic.ras.ru

Поступила в редакцию 10.01.2021 г.
После доработки 17.02.2021 г.
Принята к публикации 19.02.2021 г.

Исследована каталитическая активность фосфатов на основе $LiZr_2(PO_4)_3$ со структурой NASICON в превращениях алифатических спиртов C_2–C_3 с целью селективного получения олефинов C_2–C_4. Селективность регулировали гетеровалентным замещением части ионов Zr^{4+} на In^{3+} или Nb^{5+} или фосфора – на Mo. Исследованы структура и морфология полученных катализаторов. Показано, что решающее влияние на селективность исследованных катализаторов оказывает природа допирующего элемента. Замещение части Zr^{4+} на In^{3+} усиливает дегидрирующие, а Zr^{4+} на Nb^{5+} и P^{5+} на Mo^{6+} – дегидратирующие свойства материалов. Показана возможность высокоселективного получения этилена и бутиленов из этанола и пропилена из пропанола-1 и пропанола-2.

Ключевые слова: конверсия спиртов, олефины, фосфатные катализаторы, допирование, селективность

DOI: 10.31857/S0002337X21070083

ВВЕДЕНИЕ

Короткоцепные олефины C_2–C_4 широко используются в промышленности при синтезе полимеров и получении других ценных веществ. Потребность в этих соединениях в мире составляет около 300 млн т/год и постоянно возрастает [1]. Для получения этих олефинов используются процессы крекинга и дегидрирования, например, этана или пропана [2–5]. Альтернативным путем получения олефинов может быть использование продуктов, получаемых при брожении биомассы, с последующим превращением ее в спирты, которые затем превращают в олефины путем дегидратации. В этом процессе используется возобновляемое сырье. В последние годы этот подход привлекает интерес исследователей также благодаря возможности прямого получения смесей олефинов, исключая процессы разделения продуктов [6]. При этом высокая селективность катализатора в дегидратации при сохранении высокой конверсии исходных спиртов становится основной целью каталитических превращений [7].

Катализаторы, применяемые для превращения алифатических спиртов C_1–C_3, включают металлы, нанесенные на различные оксиды [8, 9], фосфаты [10, 11] и цеолиты [12]. Для повышения активности, селективности и стойкости к зауглероживанию как металлы, так и носители могут допироваться различными добавками [13].

Среди фосфатов, предложенных для превращений спиртов, выделяются сложные фосфаты со структурой NASICON, которые представляют собой соединения с общей формулой $A_xB_2(ZO_4)_3$, где A – одно- или реже двухзарядный ион, B – поливалентный элемент (Zr, Ti, Sc и др.), Z – фосфор или кремний. Их структура состоит из соединенных вершинами двух октаэдров BO_6 и трех тетраэдров ZO_4. Каркас $[B_2(ZO_4)_3]_\infty$ представляет собой трехмерную сетку и содержит полости, в которых располагаются однозарядные катионы [14–16]. Общий структурный мотив определяется порядком сочленения тетраэдров и октаэдров.

В ряде работ описано использование каркасных фосфатов со структурой NASICON в качестве твердых электролитов [17–23]. В то же время эти материалы используются как катализаторы ряда процессов, включая конверсию спиртов [24–28].

Широкие возможности изоморфного замещения ионов во всех кристаллографических позициях структур NASICON позволяют варьировать

их свойства – полярность, кислотность, окислительно-восстановительную способность и др. – при сохранении исходного кристаллографического строения. В частности, ионы, служащие допантами исходного каркасного фосфата $LiZr_2(PO_4)_3$, например ниобий, индий и молибден, позволяют изменять селективность образования продуктов дегидратации спиртов: от преимущественного образования альдегидов, эфиров и кетонов до селективного получения олефинов C_2–C_4 [29].

Цель настоящей работы заключалась в исследовании возможности селективного получения низших олефинов – этилена, пропилена и бутиленов – при дегидратации спиртов C_2–C_3 с использованием в качестве катализатора $LiZr_2(PO_4)_3$. Для повышения каталитической активности и селективности в отношении образования олефинов часть ионов циркония замещали на индий или ниобий, а фосфора – на молибден.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез фосфатов $LiZr_2(PO_4)_3$, $Li_{1\pm0.1}Zr_{1.9}M_{0.1}(PO_4)_3$, $Li_{1\pm0.5}Zr_{1.5}M_{0.5}(PO_4)_3$ (M = In или Nb), $Li_{0.1}Zr_2P_{2.9}Mo_{0.1}O_{12}$ и $Li_{0.5}Zr_2P_{2.5}Mo_{0.5}O_{12}$ проводили методом Печини [30] по методике, описанной в работе [29].

В корундовом тигле в смеси этиленгликоля и деионизованной воды последовательно растворяли стехиометрические навески $ZrOCl_2{\cdot}8H_2O$, лимонной кислоты, Li_2CO_3 и $NH_4H_2PO_4$. Затем pH раствора быстро доводили до 5.5, добавляя концентрированный раствор аммиака для предотвращения выпадения осадка фосфата циркония. Полученный раствор выдерживали в сушильном шкафу в течение 24 ч при 95°C, 24 ч при 150°C, затем 4 ч при 350°C и после тщательного перетирания подвергали конечному отжигу при 750°C в течение 10 ч. В ходе конечного отжига формировалась итоговая структура материала.

Удельную поверхность синтезированных образцов определяли методом БЭТ на приборе Micromeritics ASAP 2020 (Центр коллективного пользования ИНХС РАН). Для дегазации образцы нагревали до 350°C и выдерживали 1 ч. Анализ проводили в области относительных давлений (p/p_0) от 0.01 до 0.99.

Морфологию поверхности образцов исследовали методом растровой электронной микроскопии (**РЭМ**, Carl Zeiss NVision 40 с приставкой для элементного анализа).

Каталитические свойства синтезированных материалов исследовали в проточном трубчатом кварцевом реакторе в токе гелия или аргона, содержащих насыщенные пары этанола или пропанола. Продукты реакций анализировали на хроматографе Crystallux 4000M с детектором по теплопроводности и колонками HayeSep T 60/80 меш длиной 3 м при температуре 150°C и скорости потока гелия 30 см^3/мин; SKT-6 длиной 3 м при температуре 150°C и скорости потока гелия 30 см^3/мин, а также на колонке с неподвижной фазой Mole Seive 5 A длиной 3 м при температуре 25°C и скорости потока аргона 10 см^3/мин.

Для экспериментов 0.3 г катализатора, смешанного с измельченным кварцем (средний диаметр частиц d = 250–500 мкм), помещали в центральную часть кварцевой трубки длиной 25 см и внутренним диаметром 6 мм таким образом, чтобы слой катализатора составлял 10 см. Для создания нужной концентрации паров спирта в подаваемой газовой смеси газ-носитель пропускали через термостатированный барботер со спиртом со скоростью 20 мл/мин. Температура барботера составляла 11 и 20°C для этилового и пропиловых спиртов соответственно.

Конверсию спирта рассчитывали по формуле

$$X = 100 \times \frac{\varphi_{ini} - \varphi_{curr}}{\varphi_{ini}}, \quad (1)$$

где $\varphi_{ini/curr}$ – начальная и текущая объемные доли паров спирта в газовой смеси соответственно.

Селективность образования продукта i рассчитывали по формуле

$$S = 100 \times \frac{\varphi_{prod} n_{prod}}{(\varphi_{ini} - \varphi_{curr}) n_{alc}}, \quad (2)$$

где φ_{prod} – объемная доля продукта i, n_{prod} и n_{alc} – число атомов углерода в молекулах продукта и спирта соответственно.

Выход целевых продуктов Y (в %) рассчитывали по формуле

$$Y = XS/100. \quad (3)$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Рентгенограммы всех полученных образцов весьма близки, что можно видеть на примере образцов, допированных индием (рис. 1). Образец состава $LiZr_2(PO_4)_3$ при комнатной температуре имеет моноклинную модификацию. Изменение степени замещения приводит лишь к закономерному смещению рефлексов за счет различия ионных радиусов циркония и допантов (рис. 2). При этом на примере индиевых образцов видно, что параметр β моноклинной ячейки быстро приближается к 90°, что должно свидетельствовать о переходе данного материала в орторомбическую модификацию. Действительно, образцы $Li_{1+x}Zr_{2-x}In_x(PO_4)_3$ при $x > 0.25$ хорошо индексируются в орторомбической модификации.

Рефлексы рентгенограмм, соответствующие различным модификациям структуры NASICON, достаточно близки друг к другу. При изменении

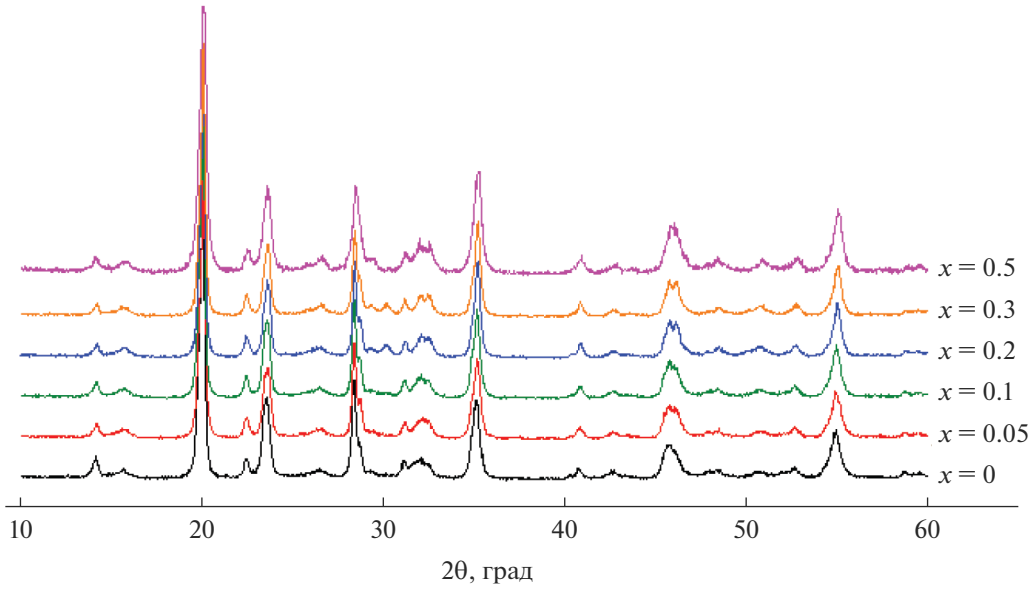

Рис. 1. Дифрактограммы образцов $Li_{1+x}Zr_{2-x}In_x(PO_4)_3$.

симметрии наблюдается лишь некоторое изменение расщепления рефлексов. Для доказательства предположения об орторомбической модификации $Li_{1.3}Zr_{1.7}In_{0.3}(PO_4)_3$ проведено уточнение его дифрактограммы по методу Ритвельда. Как следует из рис. 3, это предположение подтверждается. Сходные изменения происходят и при допировании ниобием, хотя изменение симметрии по мере допирования происходит медленнее.

Этот эффект обусловлен разупорядочением решетки за счет формирования в структуре материала точечных дефектов (литиевых междоузлий или вакансий) согласно уравнениям

$$Li_3ZrIn_2(PO_4)_3/LiZr_2(PO_4)_3 = \\ = Li_{Li} + 2Li_i^* + 2In'_{Zr} + 3PO_{4PO_4}, \quad (4)$$

$$NbZr(PO_4)_3/LiZr_2(PO_4)_3 = \\ = V'_{Li} + Nb^*_{Zr} + Zr_{Zr} + 3PO_{4PO_4}, \quad (5)$$

$$Zr(PO_4)_2MoO_4/LiZr_2(PO_4)_3 = \\ = V'_{Li} + Zr_{Zr} + MoO^*_{4PO_4} + 2PO_{4PO_4}, \quad (6)$$

где подстрочный индекс обозначает принадлежность к структурной позиции, верхние индексы штрих и звездочка обозначают отрицательный и положительный заряды дефекта относительно его позиции в решетке. Следует заметить, что полученные результаты о возможности изменения фазового состава допированных образцов $LiZr_2(PO_4)_3$ согласуются с данными [31].

РЭМ-изображение свидетельствуют об однородном распределении частиц со средним размером 70–250 нм в образцах (рис. 4, табл. 1). Однако расчет по формуле Шеррера исходя из ширины линий рентгенограмм показывает, что они также являются сростками частиц меньшего размера. Об этом же свидетельствуют величины удельной площади поверхности полученных образцов (табл. 1).

Все полученные образцы активны в превращениях этанола и пропанолов. Продуктами превращений этанола при температурах 150–500°C на синтезированных катализаторах были диэтиловый эфир (**ДЭЭ**), углеводороды C_2 и C_4, ацетальдегид и водород. Конверсия этанола на исходном $LiZr_2(PO_4)_3$ и на допированных Nb, In и Mo образцах возрастала с ростом температуры, приближаясь к 100% при 370°C независимо от состава катализатора, о чем можно судить по сумме селективностей по различным продуктам (рис. 5).

На примере превращений этанола на исходном $LiZr_2(PO_4)_3$ и катализаторах, допированных In, Nb или Mo, рассмотрим влияние степени замещения циркония или фосфора допантами на селективность образования олефинов C_2 и C_4, ДЭЭ и ацетальдегида. При низких температурах основным продуктом превращения этанола на $LiZr_2(PO_4)_3$ является ДЭЭ, селективность по которому приближается к 90%. При повышении температуры доминирующими продуктами его конверсии становятся углеводороды C_4.

Частичное замещение Zr или P приводит к изменению преимущественного направления протекания превращений, однако при $x = 0.1$ получается смесь различных продуктов. Лишь при $x = 0.5$ можно достичь высокой селективности по продуктам дегидрирования или дегидратации (рис. 5). При

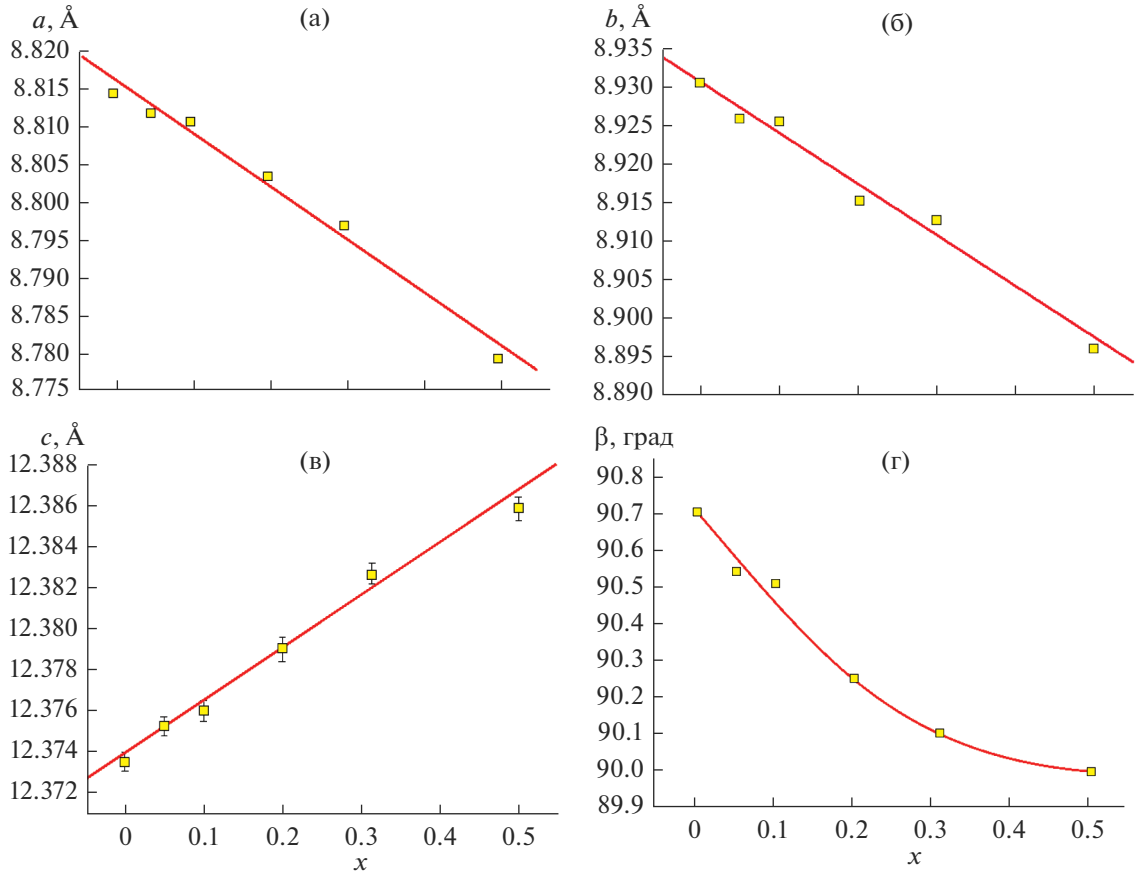

Рис. 2. Зависимости параметров элементарной ячейки образцов $Li_{1+x}Zr_{2-x}In_x(PO_4)_3$, уточненных при допущении о моноклинной модификации.

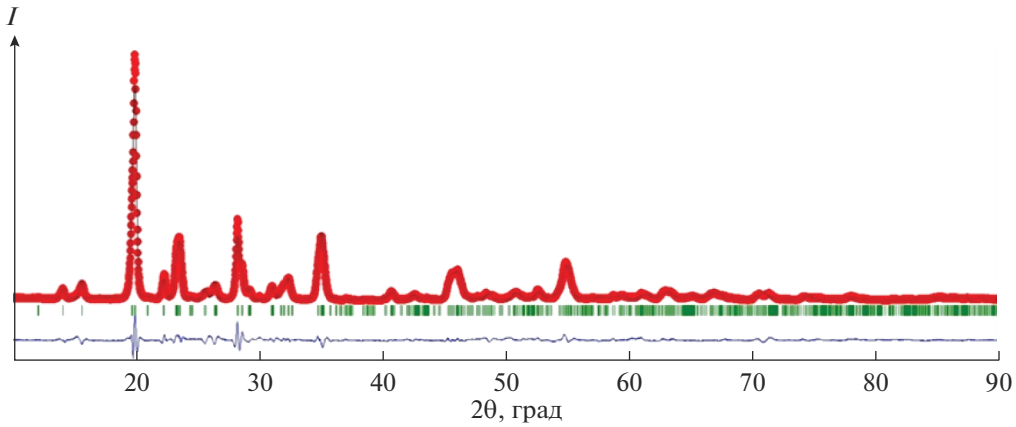

Рис. 3. Уточнение дифрактограммы образца $Li_{1.3}Zr_{1.7}In_{0.3}(PO_4)_3$, проведенное по методу Ритвельда, в предположении орторомбической модификации.

этом селективность образования ацетальдегида на допированном индием образце, который стимулирует в первую очередь реакцию дегидрирования, при температуре 350°C достигает 80% (рис. 5I).

Напротив, замещение ниобием приводит к получению катализатора, стимулирующего протекание реакций дегидратации. Причиной этого, видимо, является повышение кислотности по-

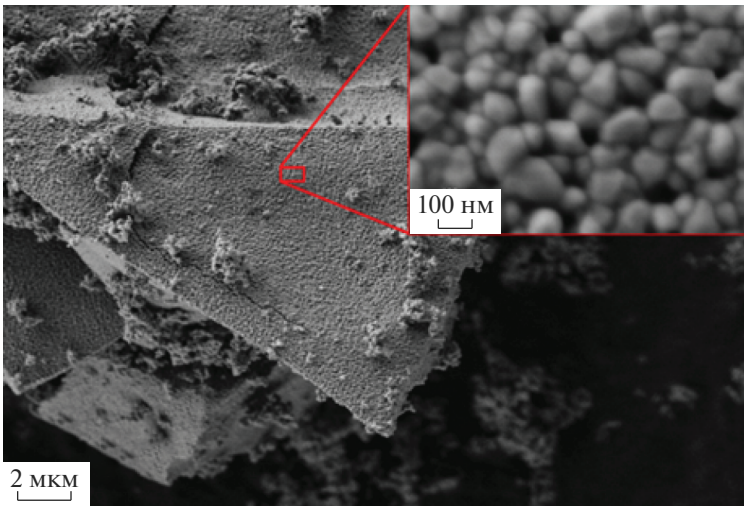

Рис. 4. Микрофотография образца $LiZr_2(PO_4)_3$.

верхности. Вследствие этого основным продуктом превращения на $Li_{0.5}Zr_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3$ становится этилен (рис. 5II).

Представляется, что образцы, допированные молибденом, должны быть во многом подобны ниобиевым. Однако молибден характеризуется легким изменением степени окисления, что должно усиливать реакции дегидрирования. Одновременное проявление способности катализировать процессы дегидрирования и дегидратации обеспечивает получение углеводородов C_4 на $Li_{0.5}Zr_2P_{2.5}Mo_{0.5}O_{12}$ при высоких температурах. При 450°C суммарная доля олефинов C_2 и C_4 в продуктах превращения на этом катализаторе достигает 80% (рис. 5III). В то же время удивительно, что образование бутиленов при высоких температурах наиболее активно идет на недопированном образце $LiZr_2(PO_4)_3$, что позволяет предположить возможность окислительно-восстановительных превращений самого циркония при относительно высоких температурах.

На рис. 6 сопоставлены температурные зависимости выхода этилена и олефинов C_4, представляющих наибольший практический интерес, на исходном $LiZr_2(PO_4)_3$ и допированных катализаторах при степени замещения 0.5. Наибольший выход этилена (близкий к 100%) наблюдали на катализаторе, допированном ниобием (рис. 6а, кривая *1*). При этом очевидно, что высокая селективность при низких температурах не может считаться весомым результатом, поскольку при низкой конверсии выход целевого продукта также будет малым.

При температурах выше 390°C процесс образования смеси олефинов C_4 протекает на $LiZr_2(PO_4)_3$ и $Li_{0.5}Zr_2P_{2.5}Mo_{0.5}O_{12}$ с селективностью 70 и 42% соответственно, что выше, чем на дегидрирующем катализаторе $Li_{1.5}Zr_{1.5}In_{0.5}(PO_4)_3$ – около 20% (рис. 6б). Следует подчеркнуть, что катализаторы, содержащие гетеровалентные допанты, позволяют достигать более высокой селективности по сумме олефинов по сравнению с недопированным $LiZr_2(PO_4)_3$. Если при допировании ниобием

Таблица 1. Удельная поверхность и размер частиц синтезированных образцов

Состав	Удельная поверхность, $м^2/г$	ОКР, нм (по ф-ле Шеррера)	Размер частиц, нм (СЭМ)
$LiZr_2(PO_4)_3$	22 ± 1	56	135
$Li_{1.1}Zr_{.1.9}In_{0.1}(PO_4)_3$	11 ± 1	53	81
$Li_{1.5}Zr_{1.5}In_{0.5}(PO_4)_3$	20 ± 1	93	205
$Li_{0.1}Zr_{1.9}Nb_{0.1}(PO_4)_3$	12 ± 1	–	74
$Li_{0.5}Zr_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3$	21 ± 1	67	150
$Li_{0.1}Zr_2P_{2.9}Mo_{0.1}O_{12}$	24 ± 1	40	140
$Li_{0.5}Zr_2P_{2.5}Mo_{0.5}O_{12}$	17 ± 1	46	260

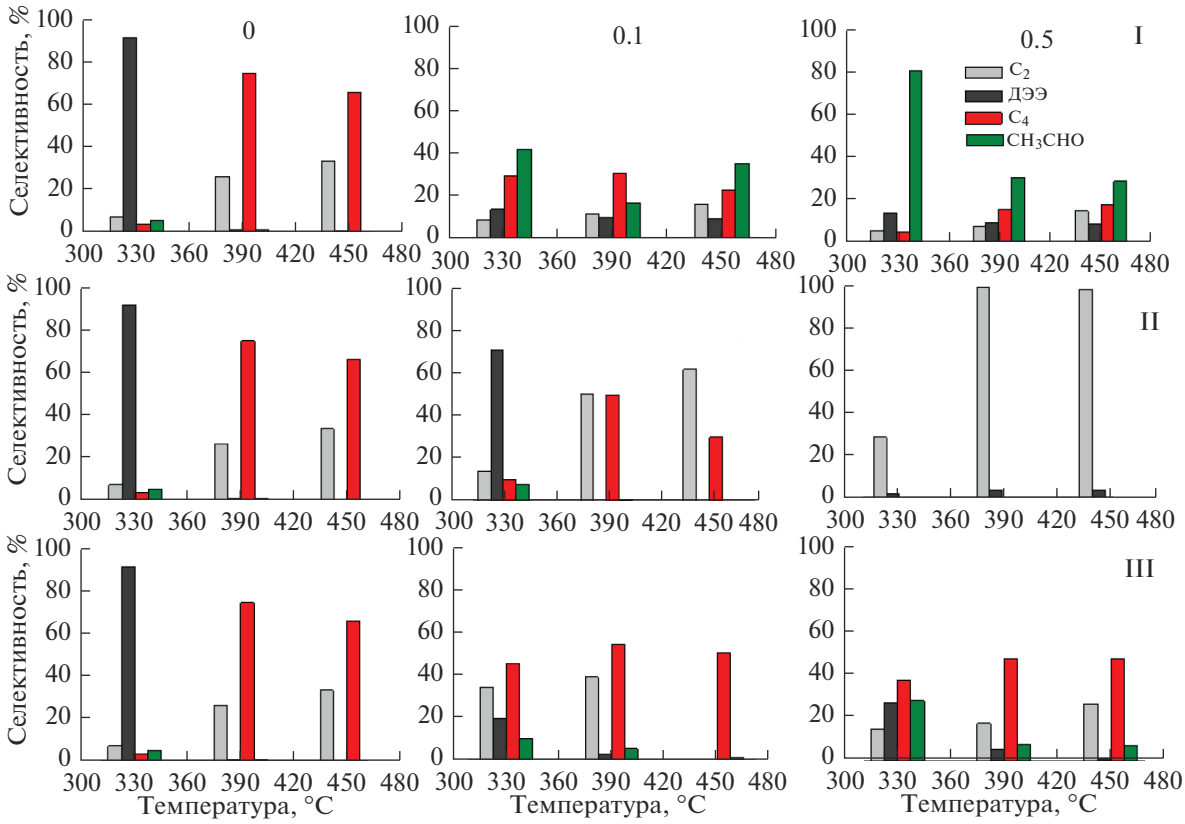

Рис. 5. Зависимости селективности по продуктам дегидрирования и дегидратации этанола от температуры и степени замещения циркония (указаны сверху колонок) в $LiZr_2(PO_4)_3$ ионами In^{3+} (I), Nb^{5+} (II) и Mo^{6+} (III).

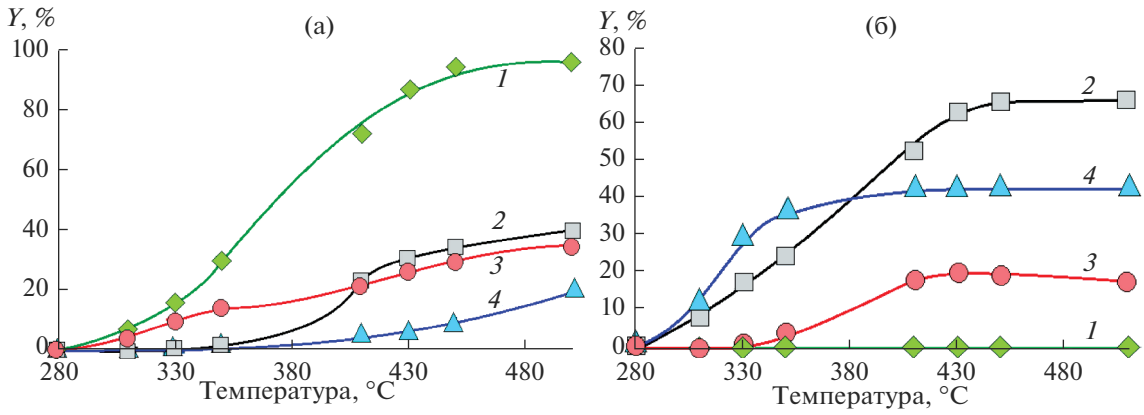

Рис. 6. Температурные зависимости выхода этилена (а) и олефинов C_4 (б) на катализаторах состава: *1* – $Li_{0.5}Zr_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3$, *2* – $LiZr_2(PO_4)_3$, *3* – $Li_{1.5}Zr_{1.5}In_{0.5}(PO_4)_3$, *4* – $Li_{0.5}Zr_2P_{2.5}Mo_{0.5}O_{12}$.

это практически чистый этилен, то при допировании молибденом суммарный выход этилена и бутиленов составляет 94%.

Вследствие различного строения пропанола-1 и пропанола-2 активность и селективность каркасных фосфатов в отношении образования на них пропилена отличаются. Катализаторы $LiZr_2(PO_4)_3$ и $Li_{0.5}Zr_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3$ проводят дегидратацию пропанола-1 в пропилен со 100%-ной селективностью при температурах от 180 до 420°C, что согласуется с высоким содержанием на их поверхности кислотных центров Бренстеда [29].

Превращение пропанола-1 на катализаторах $Li_{1.5}Zr_{1.5}In_{0.5}(PO_4)_3$ и $Li_{0.5}Zr_2P_{2.5}Mo_{0.5}O_{12}$ (рис. 7а) приводит как к дегидратации с образованием пропилена, так и к дегидрированию в пропионо-

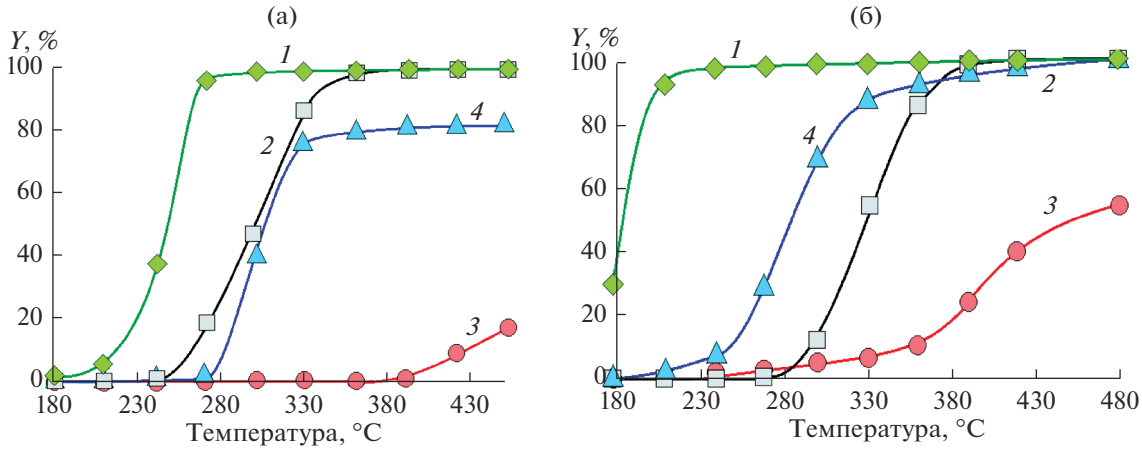

Рис. 7. Выход пропилена из пропанола-1 (а) и пропанола-2 (б) на катализаторах состава: *1* – $Li_{0.5}Zr_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3$, *2* – $LiZr_2(PO_4)_3$, *3* – $Li_{1.5}Zr_{1.5}In_{0.5}(PO_4)_3$, *4* – $Li_{0.5}Zr_2P_{2.5}Mo_{0.5}O_{12}$.

вый альдегид. При этом выход пропилена на $Li_{1.5}Zr_{1.5}In_{0.5}(PO_4)_3$ не превышает 20%. Согласно результатам исследования адсорбции пиридина с помощью ИК-спектроскопии, этот катализатор не содержит на поверхности кислотных центров Бренстеда [29], что делает его менее активным в дегидратации. Гораздо более селективно и при сравнительно низких температурах протекает процесс дегидратации с образованием пропилена на $LiZr_2(PO_4)_3$ и $Li_{0.5}Zr_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3$. Причем на последнем из них 100%-ная конверсия в пропилен достигается уже при 260°С.

При каталитических превращениях пропанола-2 на всех образцах кроме $Li_{1.5}Zr_{1.5}In_{0.5}(PO_4)_3$ протекает высокоселективное образование пропилена. Причем на $Li_{0.5}Zr_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3$ высокоселективная конверсия приближается к 100% уже при 200°С (рис. 7б). При использовании в качестве катализатора $Li_{1.5}Zr_{1.5}In_{0.5}(PO_4)_3$ параллельно дегидратации идет процесс дегидрирования в ацетон. В связи с этим селективность образования пропилена на этом катализаторе не превышает 50%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучено гетеровалентное допирование фосфатов на основе $LiZr_2(PO_4)_3$ со структурой NASICON для селективного получения олефинов C_2–C_4 в процессе превращений спиртов C_2–C_3. Определяющее влияние на селективность исследованных катализаторов оказывает природа допирующего элемента. Замещение части Zr^{4+} на In^{3+} усиливает дегидрирующие, а Zr^{4+} на Nb^{5+} и P^{5+} на Mo^{6+} – дегидратирующие свойства материалов. При конверсии этанола на $Li_{0.5}Zr_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3$ удалось достичь близкой к 100% селективности по этилену, а на $Li_{0.5}Zr_2P_{2.5}Mo_{0.5}O_{12}$ – 66% селективности по C_4-углеводородам.

Катализаторы, содержащие гетеровалентные допанты, позволяют достигать более высокой селективности по сумме олефинов по сравнению с недопированным $LiZr_2(PO_4)_3$. Если при допировании ниобием это практически чистый этилен, то при допировании молибденом суммарный выход этилена и бутиленов достигает 94%. При конверсии пропанола-1 и пропанола-2 на $LiZr_2(PO_4)_3$ и $Li_{0.5}Zr_{1.5}Nb_{0.5}(PO_4)_3$ достигается 100%-ный выход пропилена в широком интервале температур.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена в рамках государственного задания Минобрнауки России в ИНХС РАН.

В работе использовано оборудование ЦКП ИНХС РАН “Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии”, ЦКП ИПХФ РАН “Новые нефтехимические процессы, полимерные композиты и адгезивы” и ЦКП ИОНХ РАН, функционирующих при поддержке государственного заданий в области фундаментальных научных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *de Reviere A., Gunst D., Sabbe M., Verberckmoes A.* Sustainable Short-Chain Olefin Production through Simultaneous Dehydration of Mixtures of 1-butanol and Ethanol over HZSM-5 and γ-Al_2O_3 // J. Ind. Eng. Chem. 2020. V. 89. P. 257–272.
2. *Bhasin M.M., McCain J.H., Vora B.V., Pujadó P.R.* Dehydrogenation and oxydehydrogenation of paraffins to olefins // Appl. Catal. A. 2001. V. 221. P. 397–419.
3. *Rahimi N., Moradi D., Sheibak M., Moosavi E., Karimzadeh R.* The Influence of Modification Methods on the Catalytic Cracking of LPG over Lanthanum and

Phosphorus Modified HZSM-5 Catalysts // Microporous Mesoporous Mater. 2016. V. 234. P. 215–223.

4. *Akah A., Al-Ghrami M.* Maximizing Propylene Production via FCC Technology // Appl. Petrochem. Res. 2015. V. 5. P. 377–392.
5. *Corma A., Corresa E., Mathieu Y., Sauvanaud L., Al-Bogami S., Al-Ghrami M.S., Bourane A.* Crude Oil to Chemicals: Light Olefins from Crude Oil // Catal. Sci. Technol. 2017. V. 7. P. 12–26.
6. *Outram V., Lalander C.A., Lee J.G.M., Davies E.T., Harvey A.P.* Applied *in situ* Product Recovery in ABE Fermentation // Biotechnol. Prog. 2017. V. 33. P. 563–579.
7. *de Leon Díaz A., Cruz-Taboada Y., Esqueda-Barron G., Alonso-Nuñez S., Loera-Serna A.M., Venezia M.E., de Fuentes-Moyado S.* Catalytic Dehydration of 2 Propanol over Al_2O_3–Ga_2O_3 and Pd/Al_2O_3–Ga_2O_3 Catalysts // Catal. Today. 2020. V. 356. P. 339–348.
8. *Ali A., Zhio C.* Selective Synthesis of α-olefins by Dehydration of Fatty Alcohols over Alumina–Thoria Mixed Catalysts // Catal. Sci. Technol. 2020. V. 11. P. 345–387.
9. *Kulkarni D., Wachs I.E.* Isopropanol Oxidation by Pure Metal Oxide Catalysts: Numberof Active Surface Sites and Turnover Frequencies // Appl. Catal. A. 2002. V. 237. P. 121–137.
10. *Pica M.* Zirconium Phosphate Catalysts in the XXI Century: State of the Art from 2010 to Date // Catalysts. 2017. V. 7. № 6. P. 190.
11. *Li D., Ni W., Hou Zh.* Conversion of biomass to chemicals over Zirconium phosphate – Based Catalysts // Chin. J. Catal. 2017. V. 38. P. 1784–1793.
12. *Khanmohammadi M., Amani Sh., Garmarudi A.B., Niaei A.* Methanol to Propylene Process: Perspective of the Most Important Catalysts and Their Behavior // Chin. J. Catal. 2016. V. 37. P. 325–339.
13. *Lytkina A.A., Orekhova N.V., Ermilova M.M., Yaroslavtsev A.B.* The Influence of the Support Composition and Structure ($M_xZr_{1-x}O_{2-\Delta}$) of Bimetallic Catalysts on the Activity in Methanol Steam Reforming // Int. J. Hydrogen. Energy. 2018. V. 43. № 1. P. 198–207.
14. *Yaroslavtsev A.B., Stenina I.A.* Complex Phosphates with the NASICON Structure ($AXB_2(PO_4)_3$) // Russ. J. Inorg. Chem. 2006. V. 51. P. S97–S116.
15. *Park H., Kang M., Park Y.-C., Jung K., Kang B.* Improving Ionic Conductivity of Nasicon ($Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$) at Intermediate Temperatures by Modifying Phase Transition Behavior // J. Power Sources. 2018. V. 399. P. 329–336.
16. *Sam Oh J., He L., Plewa A., Morita Yue, Zhao M., Sakamoto T., Song X., Zhai W., Zeng K., Lu L.* Composite NASICON ($Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$) Solid-State Electrolyte with Enhanced Na^+ Ionic Conductivity: Effect of Liquid Phase Sintering // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2019. V. 11. № 43. P. 40125–40133.
17. *Fujitsu S., Nagai N., Kanazawa T., Yasui I.* Conduction Paths in Sinteredionic Conductive Material $Na_{1+x}Y_xZr_{2-x}(PO_4)_3$ // Mater. Res. Bull. 1981. V. 16. № 10. P. 1299–1309.
18. *Jalalian-Khakshour A., Phillips C.O., Jackson L., Dunlop T.O., Margadonna S., Deganello D.* Solid-State Synthesis of NASICON ($Na_3Zr_2Si_2PO_{12}$) Using Nanoparticle Precursors for Optimisation of Ionic Conductivity // J. Mater. Sci. 2020. V. 55. P. 2291–2302.
19. *Стенина И.А., Ярославцев А.Б.* Низко- и среднетемпературные протонпроводящие электролиты // Неорган. материалы. 2017. Т. 53. № 2. С. 241–251.
20. *Петьков В.И.* Сложные фосфаты, образованные катионами металлов в степенях окисления I и IV // Успехи химии. 2012. Т. 81. С. 606–637.
21. *Mazumdar D., Bose D., Parthasarathy G., Gopal E.* High-Pressure Studies on Lithium Fast-Ion Conductors // J. Mater. Res. 1987. V. 2. № 3. P. 366–373.
22. *Høj J., Engell J.* Ion Conductivity of Nasicon Ceramics: Effects of Texture and Doping with B_2O_3 and $A1_2O_3$ // MRS Proc. 1988. V. 135. P. 301.
23. *Li T.K., Hirschfeld D.A., VanAken S., Yang Y., Brown J.J.* The Synthesis, Sintering, and Thermal Properties of $(Ca_{1-x}Mg_x)Zr_4(PO_4)_6$ (CMZP) Ceramics // J. Mater. Res. 1993. V. 8. № 11. P. 2954–2967.
24. *Sadykov V.A., Pavlova S.N., Zabolotnaya G.V., Chaikina M.V., Maksimovskaya R.I., Tsybulya S.V., Burgina E.B., Zaikovskii V.I., Litvak G.S., Frolova Yu.V., Kochubei D.I., Kriventsov V.V., Paukshtis E.A., Aolomiichuk V.N., Lunin V.V., Kuznetsova N.N., Agrawal D.R., Roy R.* Scientific Bases for the Synthesis of Highly Dispersed Framework Zirconium Phosphate Catalysts for Paraffin Isomerization and Selective Oxidation // Kinet. Katal. 2001. V. 42. P. 390–398.
25. *Sukhanov M.V., Shchelokov I.A., Ermilova M.M., Orekhova N.V., Pet'kov V.I., Tereshchenko G.F.* Catalytic Properties of Sodium Zirconium Molybdate Phosphates in Methanol Transformations // Russ. J. Appl. Chem. 2008. V. 81. P. 17–22.
26. *Поварова Е.И., Пылинина А.И., Михаленко И.И.* Каталитическое дегидрирование пропанола-2 на Cu, Co, Ni-содержащих Na-Zr-фосфатах // Журн. физ. химии. 2012. Т. 86. С. 1041–1047.
27. *Ermilova M.M., Sukhanov M.V., Borisov R.S., Orekhova N.V., Pet'kov V.I., Novikova S.A., Il'in A.B., Yaroslavtsev A.B.* Synthesis of the new Framework Phosphates and Their Catalytic Activity in Ethanol Conversion into Hydrocarbons // Catal. Today. 2012. V. 193. P. 37–41.
28. *Пылинина А.И., Михаленко И.И.* Влияние плазмохимической и термической обработок в кислороде на активность фосфатов $NA_3ZRM(PO_4)_3$ (M = Zn, Co, Cu) в превращения бутанола-2 // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. С. 391–395.
29. *Ilin A.B., Orekhova N.V., Ermilova M.M., Cretin M., Yaroslavtsev A.B.* Conversion of aliphatic C1-C2 alcohols on In-, Nb-, Mo-doped Complex Lithium Phosphates and $HZr_2(PO_4)_3$ with NASICON-type Structure // J. Alloys Comp. 2018. V. 748. P. 583–590.
30. *Pechini M.P.* Patent 3,330,697 A. 1967.
31. *Стенина И.А., Кислицын М.Н., Пинус И.Ю., Архангельский И.В., Журавлев Н.А., Ярославцев А.Б.* Фазовые превращения и катионная подвижность в двойных фосфатах лития–циркония со структурой НАСИКОН ($Li_{1\pm x}Zr_{2-x}M_x(PO_4)_3$, M = Sc, Y, In, Nb, Ta) // Журн. неорган. химии. 2005. Т. 50. № 6. С. 985–990.