УДК 665.644.2+661.183.6+547.21

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ КРЕКИНГ *н*-ГЕКСАНА И *н*-ГЕПТАНА НА ЦЕОЛИТЕ ZSM-5: ВЛИЯНИЕ СООТНОШЕНИЯ SiO₂/Al₂O₃

© 2018 r. N. Afroukhteh-Langaroudi^{1,#}, S. Tarighi^{2,*,#}, H. A. Khonakdar¹

¹Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Central Tehran Branch, Islamic Azad University, Tehran, Iran

²Faculty of Petrochemicals, Iran Polymer and Petrochemical Institute, Tehran, Iran

[#]Equally First Authors

*E-mail: s.tarighi@ippi.ac.ir
Поступила в редакцию 15.03.2017 г.

Изучен каталитический крекинг n-гексана и n-гептана в качестве компонентов, моделирующих легкую нафту, на двух типах цеолита ZSM-5 (решетка типа MFI, соотношение $SiO_2/Al_2O_3 = 50$ и 300) с целью получения легких олефинов при температурах 500, 550 и 600 °C. Исследованы физико-химические характеристики катализаторов на основе ZSM-5 методами РФА, БЭТ, СЭМ и ТПД NH₃. Изучено влияние соотношения SiO_2/Al_2O_3 на конверсию и селективность по продуктам. Показано, что конверсия n-гексана на цеолите ZSM-5 была выше, чем конверсия n-гептана, а максимальная степень превращения была достигнута на катализаторе ZSM-5(50) при 600 °C. Селективность по алканам на катализаторе ZSM-5(50) была выше, чем селективность по олефинам. Найдено, что катализатор ZSM-5(300) имеет преимущества как с точки зрения селективности по легким олефинам, так и с точки зрения соотношения пропилен/этилен. Максимальное соотношение пропилен/этилен наблюдалось для катализатора ZSM-5(300) при 500 °C и составляло 2.70 и 2.48 для n-гексана и n-гептана соответственно.

Ключевые слова: каталитический крекинг, цеолит ZSM-5, *н*-алкан, легкие олефины.

DOI: 10.7868/S0028242118030139

Легкие олефины (этилен и пропилен) являются наиболее важными веществами в химической промышленности [1, 2], т.к. используются как сырье для производства полиэтилена, каучуков, полипропилена, оксида этилена и других продуктов [3, 4]. Главными способами получения легких олефинов являются термический крекинг и пиролиз, высокотемпературные [3] энергозатратные процессы [5]. В этих процессах достаточно сложно контролировать селективность по легким олефинам [4]. Вследствие увеличенного спроса на легкие олефины в последние годы [6, 7], в качестве нового процесса, позволяющего получать их в мягких условиях и с высоким выходом, был предложен каталитический крекинг [8]. Ряд научных групп изучал каталитическую активность различных цеолитов в реакции крекинга легких алканов ($C_5 - C_8$) с целью исследования реакций крекинга и их механизма [5, 9]. Каталитический крекинг алканов важнейший процесс в нефтехимической промышленности, т.к. позволяет производить ценные олефины из малоценных насыщенных углеводородов [10]. Это одна из наиболее широко применяющихся реакций для изучения каталитической активности цеолитов [11]. Установлено, что крекинг алканов протекает двумя путями: по мономолекулярному и бимолекулярному механизмам через образование и дальнейшие превращения карбокатионов [4, 11]. В реакции крекинга углеводородов с образованием низкомолекулярных продуктов (в т.ч. легких олефинов) были испытаны многие типы цеолитов [12]. Наиболее подходящим катализатором признается цеолит ZSM-5 (с решеткой типа MFI) из-за высокой кислотности, термической и гидротермальной стабильности, а также сравнительной стойкости к деактивации коксом в процессе крекинга [13, 14]. ZSM-5 – синтетический высококремнеземный цеолит [15]. Соотношение SiO₂/Al₂O₃ для него может изменяться от 20 до очень высоких значений [16]. Rownaghi с сотр. [3] изучал каталитический крекинг н-гексана с использованием серии цеолитов типа HZSM-5 с различными характеристиками.

Было установлено, что на образование олефинов влияют кислотные центры на внешней поверхности цеолита. Катализаторы на основе HZSM-5 с наноразмерными кристаллами и меньшим содержанием алюминия на внешней поверхности обладали наибольшей каталитической

активностью по сравнению с катализаторами с микроразмерными кристаллами [3]. Konno с сотр. [6] изучал активность цеолита ZSM-5 в крекинге н-гексана. Он также обнаружил более высокую активность цеолита с наноразмерными кристаллами по сравнению с цеолитами с микроразмерными кристаллами. Предположительно, большая площадь внешней поверхности и низкое диффузионное торможение в наноразмерных кристаллах снижает степень закупорки пор цеолита коксовыми отложениями [6]. Известно, что кислотность цеолитов зависит от мольного соотношения SiO_2/Al_2O_3 . Wang с сотр. [5] изучал крекинг н-гексана на цеолитах типа МСМ-22 с различным соотношением SiO₂/Al₂O₃. Показано, что более высокая селективность по пропилену достигается на образцах НМСМ-22 с более высоким соотношением SiO_2/Al_2O_3 [5]. В литературе на сегодняшний день нет работ по сравнению показателей крекинга н-гексана и н-гептана при различных температурах. Стоит отметить только работу Kubo с сотр. [17], где был изучен крекинг н-гептана при соотношении Si/Al = 31; сравнения катализаторов с различным соотношением Si/Al при различных температурах не было произведено [17].

В настоящей работе был изучен каталитический крекинг как μ -гексана, так и μ -гептана, на двух типах цеолита ZSM-5 с соотношением $SiO_2/Al_2O_3=50$ и 300 при температуре крекинга 500, 550 и 600 °C в реакторе со стационарным слоем катализатора на установке типа MAT (microactivity test). Кроме того, обсуждено влияние соотношения Si/Al на каталитическую активность цеолитов и селективность по продуктам крекинга; произведено сравнение показателей катализаторов обоих типов при различной температуре.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сырье и катализаторы. В качестве сырья использовали μ -гептан (чистота 97%, Merck) и μ -гексан (чистота 95%, Merck) без дополнительной очистки. В качестве катализаторов использовали два коммерчески доступных типа цеолита ZSM-5 с соотношением SiO_2/Al_2O_3 равным 50 и 300, которые обозначены как ZSM-5(50) и ZSM-5(300) соответственно. Оба цеолита использовались в H-форме.

Аналитические методики. Катализаторы изучались различными методами. Спектры РФА были получены с помощью дифрактометра SIEMENS D5000 при использовании Си-Кα-излучения. Удельная площадь поверхности была посчитана по уравнению Брунауэра—Эмметта—Тейлора (БЕТ) по результатам адсорбции азота при температуре жидкого азота. Размер частиц и морфология цеолитов изучались методом сканирующей электронной микроскопии

(СЭМ) на микроскопе VEGA/TESCAN. Кислотность катализаторов (число и сила кислотных центров) измерялась методом ступенчатой термопрограммированной десорбции аммиака. Измерение проводили на приборе NanoSORD NS91. При измерении в U-образную кварцевую трубку загружали 90 мг каждого катализатора. Перед каждым ТПД-анализом катализатор дегазировали в потоке азота (10 мл/мин) при температуре 500 °С в течение 2 ч, после чего охлаждали до 120 °С. После этого проводили адсорбцию в токе смеси 5% NH₃/He в течение 30 мин, затем в течение того же времени продували образцы гелием для удаления слабосвязанного аммиака. После этого нагревали образцы от 120 до 900 °С со скоростью 10 °С/мин в потоке гелия (10 мл/мин).

Газообразный продукт реакции крекинга анализировали на хроматографе Agilent Technology 7890, оборудованном детекторами типа ПИД и ДТП и приспособленном для анализа углеводородных газов в течение 7 мин. Хроматограф оборудован пятью кранами и тремя детекторами. По каналу ПИДдетектора детектируются углеводороды $C_1 - C_5$, в то время как более высококипящие углеводороды продуваются обратно и выходят одним пиком. Первый ДТП-детектор детектирует инертные газы. Второй ДТП-детектор измеряет содержание водорода. Хроматограф также оборудован двумя насадочными колонками с фазой Hayesep Q и молекулярными ситами (диаметр 3.2 мм), кроме того, двумя капиллярными колонками DB-1 (2 м \times 0.32 мкм) и HP-Al/S $(25 \text{ м} \times 0.32 \text{ мкм})$. Давление перед колонкой составляет 95.1 кПа, температура колонки во время анализа поднимается от 35 до 120 °C.

Экспериментальная установка. Каталитические эксперименты с применением цеолитов ZSM-5 проводили на установке типа МАТ по стандарту ASTM-D3907. Перед экспериментом цеолиты прокаливали при 550 °C в течение 4 ч в воздушной среде. Оба цеолита были испытаны в крекинге как н-гексана, так и н-гептана. Эксперименты проводили при атмосферном давлении в проточном реакторе с внутренним диаметром 18 мм со стационарным слоем катализатора. Порошок катализатора прессовали, формовали без связующего, разрезали и рассеивали для достижения определенного размера частиц. Использовали трубчатый кварцевый реактор, нагрев реактора вели в электрической печи, оборудованной регуляторами температуры и термопарой для контроля температуры. Каталитические эксперименты проводили при 500,550 и 600 °C; время каждого эксперимента 70 с. Для контроля расхода газа-носителя и сырья применяли ротаметр и шприцевой насос, соответственно. В реактор загружали определенное количество катализатора (4 г), после чего активировали его при 550 °C в сухом токе воздуха в течение 30 мин перед каждым экспериментом. Затем систему продували азотом (50 мл/мин) в течение

20 мин при температуре реакции, после чего начинали подачу *н*-гексана и *н*-гептана. По окончанию реакции катализатор продували 20 мин для десорбции углеводородов, адсорбированных на катализаторе. Выходящий из реактора поток охлаждали с применением бани со льдом и осуществляли разделение потока на жидкий и газовый продукт. Газовый продукт собирали в пробоотборный мешок, а жидкий продукт — в стеклянный приемник, установленный на ледяной бане. Затем газ анализировали методом газовой хроматографии для определения выхода отдельных углеводородов, расчета селективности по продуктам и конверсии в эксперименте.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Свойства катализаторов. Спектры РФА приведены на рис. 1. По спектрам можно заключить, что оба образца цеолита имеют структуру MFI, а спектры находятся в хорошем согласии с литературными данными.

Удельная площадь поверхности образцов равна 269.73 и 339.70 для ZSM-5(50) и ZSM-5(300) соответственно. Микрофотографии, полученные методом СЭМ, приведены на рис. 2. На фотографиях цеолиты ZSM-5 имеют упорядоченную кубическую форму с размером кристаллов около 24 и 2 мкм.

На рис. 3 приведены спектры ТПД NH_3 для образцов ZSM-5(50) и ZSM-5(300). На спектрах обнаруживается две группы пиков десорбции для обоих цеолитов, один в низкотемпературной области около 200 °C, соответствующей слабым кислотным центрам, а второй в высокотемпературной области 400-700 °C, соответствующей сильным кислотным центрам.

Рассчитанные значения кислотности по спектрам ТПД приведены в табл. 1. Общая кислотность катализатора ZSM-5(50) составляет 43.0 мкмоль

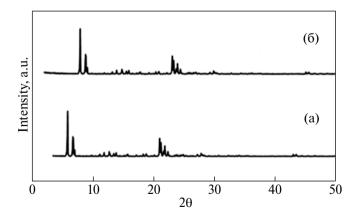


Рис. 1. Спектры РФА цеолитов (а) ZSM-5(50) и (б) ZSM-5(300).

Таблица 1. Результаты ТПД NH₃ для цеолитов ZSM-5

Катализатор	Площадь пика десорбции	Кислотность (мкмоль NH_3/Γ)		
ZSM-5(300)	5966	33.22		
ZSM-5(50)	7723	43.00		

 NH_3/Γ , что выше, чем кислотность образца ZSM-5(300), которая составляет 33.2 мкмоль NH_3/Γ . Таким образом, катализатор ZSM-5(50) характеризуется более высокой концентрацией кислотных центров, что находится в согласии с известными зависимостями между соотношением SiO_2/Al_2O_3 в цеолитах и их кислотными свойствами. Увеличение количества атомов алюминия приводит к увеличению кислотности цеолита [18, 19].

Калитический крекинг. Каталитическая активность образцов ZSM-5 изучалась в реакции крекинга легких алканов, включая *н*-гексан и *н*-гептан, на установке типа MAT по стандарту ASTM-D3907 при температурах 500, 550 и 600 °C. Легкие олефины включают этилен, пропилен и бутилены, среди которых в основном бутен-1, бутен-2 (включая *транс*-бутен-2 и *цис*-бутен-2), а также изобутилен. Соотношение катализатор/сырье составляло 3.0; продолжительность подачи сырья составляла 70 с. Результаты экспериментов приведены в табл. 2. Активность катализаторов оценивали по конверсии *н*-гексана и *н*-гептана, а также по селективности по газовым продуктам. Расчетные формулы приведены ниже:

Конверсия =
$$\frac{W_i - W_{
m o}}{W_i} imes 100\%$$
 Селективность = $\frac{W_p}{W_i - W_{
m o}} imes 100\%$, где

 W_i — масса сырья на входе в реактор, W_o — масса непрореагировавшего сырья на выходе из реактора [20], W_p — содержание каждого компонента в продукте. Следует отметить, что образование кокса на катализаторе было пренебрежимо мало, поэтому при расчете показателей процесса кокс не учитывался.

Из табл. 2 следует, что температура оказывает существенное влияние на каталитическую активность катализаторов. Степень превращения n-гексана и n-гептана увеличивается с повышением температуры (рис. 4). Хотя конверсия n-гексана имеет большее значение, нежели конверсия n-гептана, независимо от соотношения SiO_2/Al_2O_3 , характер изменения конверсии с увеличением температуры для обоих углеводородов схож. Несмотря на это, катализатор ZSM-5(50) позволяет достичь

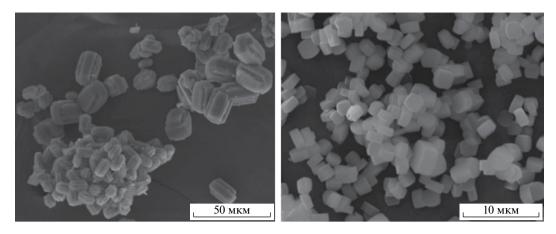


Рис. 2. Снимки СЭМ образцов цеолитов ZSM-5(50) (слева) и ZSM-5(300) (справа).

большей конверсии независимо от типа сырья. Для этого катализатора наблюдается больший наклон кривой конверсии в области 550-600 °C, по сравнению с областью 500-550 °C, в то время как для катализатора ZSM-5(300) наблюдается обратная тенденция. Каталитический крекинг происходит на кислотных центрах цеолита; конверсия при этом зависит от кислотности катализатора [21]. С другой стороны, кислотные свойства цеолитов существенно зависят от соотношения SiO₂/Al₂O₃ [5, 18]. С увеличением содержания алюминия повышается число доступных кислотных центров [19]. Таким образом, вполне объяснима более низкая конверсия на катализаторе ZSM-5(300). В целом, максимальная конверсия была достигнута на катализаторе ZSM-5(50) при 600 °C; она составила 93.8 и 88.9% для н-гексана и н-гептана соответственно.

Можно заключить, что для всех типов катализаторов и сырья селективность по этилену повышается с увеличением температуры (табл. 2). Данная тенденция объясняется тем, что этилен образуется из

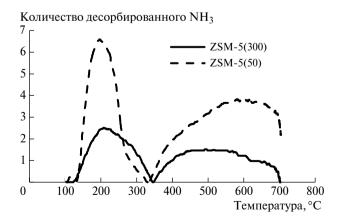


Рис. 3. Спектры ТПД NH_3 катализаторов на основе ZSM-5.

первичных карбокатионов по реакции с высокой энергией активации [5]. Повышение температуры способствует преодолению энергетического барьера.

Из данных, представленных в табл. 2, следует, что селективность цеолита ZSM-5 по пропилену выше, чем по этилену и бутиленам, независимо от сырья и соотношения SiO_2/Al_2O_3 . Тем не менее, катализатор ZSM-5(300) характеризуется более высокой селективностью по пропилену по сравнению с ZSM-5(50). Для этого катализатора были достигнуты следующие значения селективности: 30 мас.% для n-гексана и 28 мас.% для n-гептана. Наибольшее соотношение пропилен/этилен наблюдалось для ZSM-5(300) при 500 °C и составляло 2.70 и 2.48 для n-гексана и n-гептана соответственно.

Распределение продуктов крекинга н-гексана и н-гептана для всех катализаторов при различных температурах приведено на рис. 5 и 6. Как показано, селективность по этилену, сухому газу и сумме олефинов подчиняется восходящему тренду с увеличением температуры реакции для обоих цеолитов, в то время, как селективность по алканам уменьшается. Для селективности по бутиленам не наблюдается существенного изменения. Селективность по пропилену, в отличие от других углеводородов, изменяется различным образом на разных цеолитах. На катализаторе ZSM-5(50) наблюдается линейное увеличение селективности по пропилену при повышении температуры, в то время, как на катализаторе ZSM-5(300) селективность практически не зависит от температуры независимо от типа сырья.

Суммарная селективность по алканам и олефинам приведена в табл. 2. Независимо от типа сырья, катализатор ZSM-5(50) более селективен по алканам, чем ZSM-5(300), в то время, как последний проявляет гораздо большую селективность по легким олефинам. Эти тенденции могут быть объяснены меньшей кислотностью ZSM-5(300), что,

Таблица 2. Конверсия и селективность по продуктам катализаторов ZSM-5 в реакции крекинга H-гексана и H-гептана

	Катали- затор	T, °C	Селективность, мас.%						
Сырье			Конверсия (%)	^а Сухой газ	Этилен	Пропилен	Бутены	^б Всего олефины	^в Всего алканы
Гексан	ZSM-5(50)	500	88.2	3.1	5.5	8.4	3.1	17.0	80.0
		550	88.9	6.1	9.4	10.9	2.7	23.0	70.9
		600	93.8	10.9	14.3	15.4	4.7	34.4	54.5
	ZSM-5(300)	500	42.1	3.0	11.4	31.0	5.3	47.7	47.6
		550	56.7	4.8	15.0	30.3	4.8	50.1	43.6
		600	64.0	6.0	19.5	27.4	4.7	51.6	42.3
Гептан	ZSM-5(50)	500	83.1	1.9	5.5	10.1	4.2	19.8	78.2
		550	84.2	4.4	7.7	11.2	4.1	23.0	72.5
		600	88.9	8.2	9.9	13.7	4.1	27.7	64.1
	ZSM-5(300)	500	32.1	2.1	11.4	28.2	8.3	47.9	50.0
		550	53.9	3.7	18.5	28.1	6.3	52.9	43.4
		600	57.4	4.4	20.4	28.0	7.4	55.8	39.8

^аСухой газ включает в себя водород и метан.

в свою очередь, приводит к подавлению реакций переноса водорода [5, 18], в которых олефины превращаются в алканы. При повышении температуры селективность катализатора ZSM-5(50) по алканам снижается; максимальная селективность была достигнута при 500 °C и составляла 80.0 и 78.2% в крекинге *н*-гексана и *н*-гептана соответственно. Соотношение алканы/олефины, рассчитанное для катализатора ZSM-5(50), составляло 4.5, 3 и 2 для температур 500, 550 и 600 °C для обоих типов сырья, а для катализатора ZSM-5(300) это соотношение при всех температурах составляло 1. Кроме того, имеется прямая зависимость

между общей селективностью по олефинам и конверсией (рис. 7).

Как показано на рис. 7, селективность по олефинам увеличивается с повышением конверсии при температурах 500, 550 и 600 °С. Таким образом, температура оказывает положительный эффект на показатели ZSM-5 в процессе каталитического крекинга. Повышение температуры вызывает увеличение, как конверсии, так и селективности по олефинам. Вследствие этого, каталитический крекинг на ZSM-5 желательно проводить при повышенных температурах. Кроме того, можно отметить, что при повышении температуры реакции крекинга на ZSM-5(50)

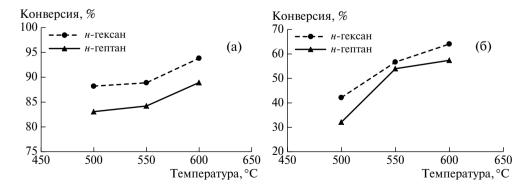


Рис. 4. Зависимость конверсии n-гексана и n-гептана от температуры на катализаторах ZSM-5(50) (а) и ZSM-5(300) (б).

⁶Всего олефины – этилен, пропилен и бутены.

^вВсего алканы — этан, пропан и бутаны.

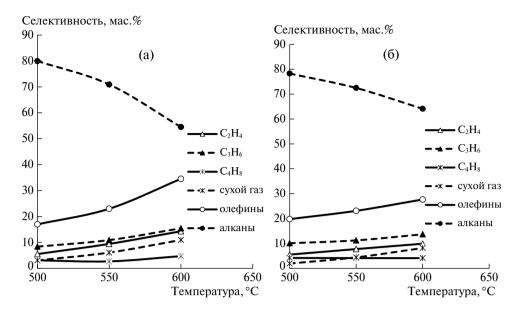


Рис. 5. Зависимость селективности по продуктам от температуры на катализаторе ZSM-5(50) в крекинге *н*-гексана (а) и *н*-гептана (б).

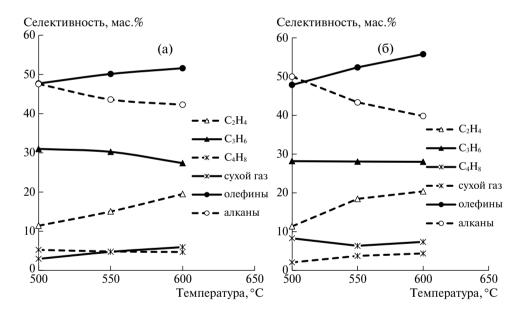


Рис. 6. Зависимость селективности по продуктам от температуры на катализаторе ZSM-5(300) в крекинге *н*-гексана (а) и *н*-гептана (б).

протекают более эффективно; при увеличении температуры с 550 до 600 °C показатели катализатора улучшаются без существенного снижения конверсии.

В работе изучен каталитический крекинг n-гексана и n-гептана на двух различных цеолитах типа ZSM-5, ZSM-5(50) и ZSM-5(300), с различным соотношением SiO₂/Al₂O₃, 50 и 300 соответственно, при атмосферном давлении. Измерены показатели катализаторов при трех различных температурах: 500, 550 и 600 °C. Показано, что увеличение

температуры приводит к повышению как конверсии, так и селективности по олефинам. Из всех олефинов, максимальная селективность была достигнута для пропилена, причем этот показатель был выше на катализаторе ZSM-5(300), чем на ZSM-5(50). Более высокая селективность по пропилену в крекинге *н*-гексана и *н*-гептана наблюдалась для катализатора на основе ZSM-5 с более высоким соотношением Si/Al. Такой факт может быть объяснен сниженной кислотностью катализатора, что приводит к подавлению вторичных

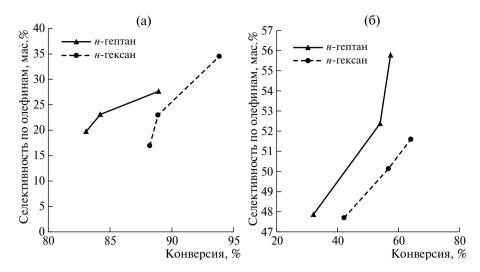


Рис. 7. Зависимость общей селективности по олефинам в крекинге H-гексана и H-гептана от конверсии на катализаторах ZSM-5(50) (a) и ZSM-5(300) (б).

реакций с участием пропилена и бутиленов. Максимальная селективность по этилену наблюдалась для катализатора ZSM-5(300) при температуре 500 °C для всех типов сырья. Обнаружено, что катализатор ZSM-5(50) проявляет гораздо более высокую селективность по алканам, нежели по олефинам. В то же время, ZSM-5(50) позволяет достичь более высокой конверсии по сравнению с ZSM-5(300) независимо от типа сырья. Максимальная конверсия была достигнута для катализатора ZSM-5(50) при 600 °C, в то время, как наибольшая селективность по легким олефинам наблюдалась на катализаторе ZSM-5(300). Также, селективность по олефинам коррелирует с конверсией. Подводя итог, соотношение SiO₂/Al₂O₃ и температура существенно влияют на показатели катализаторов. Катализатор ZSM-5(300) в оптимальных условиях может быть использован как ценный катализатор синтеза легких олефинов, в особенности пропилена.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят Иранский Институт полимеров и нефтехимического сырья (IPPI) за финансовую поддержку.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Urata K., Furukawa S., Komatsu T. // App Catal. A: Gen. 2014. V. 475. P. 335.
- Gao X., Tang Z., Zhang H., Ji D., Lu G., Wang Z., Tan Z. // J. Mol. Catal. 2010. V. 325. P. 36.
- Rownaghi A., Rezaei F., Hedlund J. // Chem. Eng. J. 2012.
 V. 191. P. 528.
- 4. Alipour S.M. // Chin. J. Catal. 2016. V. 37. P. 671.

- Wang Y., Yokoi T., Namba S., Kondo J.N., Tatsumi T. // Appl. Catal. A: Gen. 2015. V. 504. P. 192.
- Konno H., Okamura T., Kawahara T., Nakasaka Y., Tago T., Masuda T. // Chem. Eng. J. 2012. V. 207–208. P. 409.
- 7. Park Y.-K., Lee C.W., Kang N.Y., Choi W.C., Choi S., Oh S.H., Park D.S. // Catal. Surv. Asia. 2010. V. 14. P. 75.
- 8. Jiang G., Zhang L., Zhao Z., Zhou X., Duan A., Xu C., Gao J. // Appl. Catal. A: Gen. 2008. V. 340. P. 176.
- 9. *Nakasaka Y., Nishimura J., Tago T., Masuda T.* // Chem. Eng. J. 2015. V. 278. P. 159.
- Weckhuysen B.M., Schoonheydt R.A. // Catal. Today. 1999. V. 51. P. 223.
- Corma A., Mengual J., Miguel P. // J. Catal. 2015. V. 330. P. 520.
- 12. Janda A., Bell A.T. // JACS. 2013. V. 135. P. 19193.
- 13. Wang Y., Yokoi T., Namba S., Kondo J.N., Tatsumi T. // J. Catal. 2016. V. 333. P. 17.
- 14. *Chen F., Ma L., Cheng D., Zhan X.* // Catal. Commun. 2012. V. 18. P. 110.
- 15. *Sadeghbeigi R*. Fluid catalytic cracking handbook, design, operation and troubleshooting of FCC facilities (Gulf Professional Publishing, 2000).
- 16. *Chester A.W., Derouane E.G.* Zeolite characterization and catalysis: A (Springer, 2009).
- 17. *Kubo K., Iida H., Namba S., Igarashi A.* // Micropor. Mesopor. Mat. 2012. V. 149. P. 126.
- 18. Nakasaka Y., Okamura T., Konno H., Tago T., Masuda T. // Micropor. Mesopor. Mater. 2013. V. 182. P. 244.
- 19. Bhattacharya D., Chatterjee M., Sivasanker S. // React. Kinet. Catal. Lett. 1997. V. 60. P. 395.
- Meng Q., Liu B., Piao J., Liu Q. // J. Catal. 2012. V. 290. P. 55.
- Rahimi N., Karimzadeh R. // Appl. Catal. A: Gen. 2011.
 V. 398. P. 1.