

УДК 546.05,54.057,544.478,544.473

ПОЛУЧЕНИЕ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МИКРО-МЕЗОПОРИСТЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ФОЖАЗИТА

© 2016 г. О. В. Шуткина¹, Е. Е. Князева^{1,2}, И. И. Иванова^{1,2}

¹Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

²Московский Государственный университет имени М.В. Ломоносова

E-mail: shutkina@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 15.10.2015 г.

Получены микро-мезопористые образцы материалов на основе фожазита Y ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 85$) путем модифицирования в растворе, содержащем основание или основание и поверхностно-активное вещество (ПАВ). Исследовано влияние состава щелочного раствора (NaOH , NH_4OH , $(\text{CH}_3)_4\text{NOH}$) и присутствия в системе ПАВ в виде бромид цетилтриметиламмония (СТМА). Показано, что микро-мезопористые материалы на основе фожазита целесообразно получать путем воздействия органического основания гидроксида тетраметиламмония (ТМАОН). Установлено, что глубина десилилирования, определяющая химический состав и долю мезопор в материалах, зависит от концентрации ТМАОН и присутствия ПАВ. В присутствии СТМА образуются мезопоры диаметром около 40 Å, долю которых можно регулировать условиями обработки. Полученные материалы исследованы в реакции превращения циклогексанооксида в ϵ -капролактам. Установлено, среди образцов со сходными кислотными свойствами, но разными пористыми характеристиками более высокую стабильность проявляют материалы с комбинированной микро-мезопористой структурой.

Ключевые слова: цеолит, фожазит, микро-мезопористые материалы, мезопоры, низкотемпературная адсорбция азота, ИКС, ТПД NH_3 , перегруппировка Бекмана, циклогексанооксим.

DOI: 10.7868/S002824211602012X

Перспективы развития нефтепереработки и нефтехимии связаны не только с совершенствованием технологических процессов, но также с поиском и разработкой новых, более эффективных катализаторов. Большая часть мирового производства катализаторов содержит цеолитный компонент [1]. С участием цеолитов типа фожазит, морденит и пентасилы реализованы такие процессы нефтепереработки и нефтехимии, как каталитический крекинг, гидрокрекинг, изомеризация *n*-парафинов, алкилирование ароматических углеводородов, конверсия метанола, олигомеризация алкенов и др. Однако использование цеолитов ограничено из-за небольшого размера их пор (менее 1 нм), поэтому они не способны катализировать реакции с участием крупных органических молекул [1]. Появление мезопористых молекулярных сит с порами от 2 до 15 нм не решило эту проблему, поскольку такие материалы не обладали достаточной гидротермальной стабильностью и необходимыми кислотными свойствами [2]. Поэтому создание нового типа материалов с бимодальным распределением пор, сочетающего преимущества цеолитов и мезопористых молекулярных сит, представляет большой интерес.

Цеолиты со структурой фожазита являются основными компонентами катализаторов процессов каталитического крекинга и гидрокрекинга – самых крупнотоннажных и практически значимых процессов нефтепереработки [3]. Проблема глубокой переработки нефти и превращения крупных углеводородных молекул делает актуальной задачу синтеза новых каталитических материалов на основе этих цеолитов. Создание микро-мезопористых материалов на основе фожазита позволит уменьшить дезактивацию и диффузионные ограничения, возникающие при превращении крупных органических молекул.

В последние годы предпринимаются многочисленные попытки синтеза микро-мезопористых материалов на основе цеолитов [4–7]. Постсинтетические подходы по созданию мезопор в цеолитах могут быть различны: создание мезопор в кристаллах цеолита путем деалюминирования и/или десилилирования, получение микро-мезопористых нанокмозитов и др. В частности, для цеолитов типа фожазита было разработано несколько подходов, первый, наиболее часто используемый, основан на деалюминировании фожазитов [4]. Деалюминирование включает терми-

Таблица 1. Условия модифицирования образцов

Образец	Условия модифицирования		
	тип основания	С (основания), М	наличие СТМА
FAU80	—		—
DrF-1	NaOH	0.02	—
DrF-2	NH ₄ OH	0.05	—
DrF-3	TMAOH	1	—
DrF-4	TMAOH	0.5	—
DrF-5	TMAOH	0.25	—
DrF-6	TMAOH	1	+
DrF-7	TMAOH	0.5	+
DrF-8	TMAOH	0.25	+

ческую или термопаровую обработку, в результате которых частично разрушаются связи Si—O—Al, и кислотную обработку, в процессе которой “вымывается” часть атомов Al.

Помимо деалюминирования часто используют процедуру десилилирования фожазитов. Так, в [8] и [9] вторичную мезопористую структуру в фожазитах создают при помощи воздействия раствора NaOH с последующей термопаровой обработкой при 650°C NH₄-формы цеолита. Помимо использования NaOH в литературе также имеются сведения о возможности десилилирования в растворе других оснований, например, KOH [10]. Однако отмечается, что часть мезопор в подобных материалах представляет собой полости, соединенные с поверхностью кристалла посредством микропор, что не улучшает диффузию молекул внутри кристаллов [11]. В работе Ж. Цинь с соавт. описан метод, сочетающий десилилирование раствором NaOH и деалюминирование с использованием гексафторсилката аммония [12].

Еще один подход к созданию вторичной мезопористой структуры — постсинтетическое модифицирование в присутствии ПАВ [5, 13–16]. Отмечается, что алкиламмонийные катионы, в частности СТА⁺, являются наиболее эффективными агентами для образования мезопор [11]. Возможна, как рекристаллизация цеолитов в гидротермальных условиях в присутствии ПАВ и щелочей [5, 13, 14, 17] или глицерина [15, 16], так и проведение модифицирования в мягких условиях при комнатной температуре [18]. Этот подход позволяет регулировать вклад мезопор в широких пределах и получать материалы с комбинированной микро-мезопористой структурой. Если рекристаллизация достаточно хорошо освещена в литературе, то данных по модифицированию фожазитов при комнатной температуре мало.

Настоящая работа посвящена исследованию влияния условий постсинтетического модифици-

рования фожазита (типа щелочи и ее концентрации, присутствия ПАВ) при комнатной температуре на возможность получения катализаторов с комбинированной микро-мезопористой структурой, а также изучению влияния модифицирования пористой структуры на кислотные и каталитические свойства фожазита в реакции превращения циклогексаноноксима в ε-капролактам.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходного материала использовали коммерчески доступный цеолит FAU(Y) с SiO₂/Al₂O₃ = 85 фирмы Zeolyst, обозначенный как FAU80. Было получено 8 образцов путем варьирования типа основания (NaOH, NH₄OH, TMAOH), его концентрации (0.25–1 М) и наличия в обрабатываемом растворе бромиды цетилтриметиламмония (СТМА). В табл. 1 представлены условия модифицирования образцов.

Типичная процедура модифицирования выглядела следующим образом: 5 г цеолита перемешивали в 30 мл раствора основания необходимой концентрации в течение 30 мин, после чего в случае необходимости добавляли к раствору 7.76 г СТМА в 48 мл воды. Полученную смесь оставляли при комнатной температуре при перемешивании на 7 ч. После модифицирования твердый продукт отделяли на воронке Бюхнера и промывали дистиллированной водой от избытка СТМА. Образцы высушивали при 50°C в течении 24 ч и прокаливали при 550°C в течение 24 ч для отжига темплата. NH₄-формы образцов получали 3х-кратным ионным обменом в 0.1 М растворе NH₄NO₃ из расчета 10 мл раствора на 1 г цеолита. Для получения H-формы цеолита NH₄-формы образцов прокаливали в токе осушенного воздуха при температуре 550°C в течение 6 ч.

Для определения химического состава образцов их переводили в раствор действием концен-

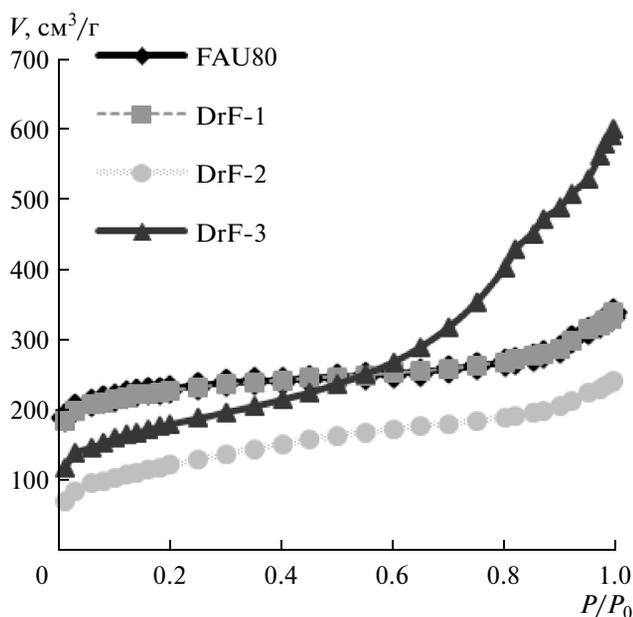
Таблица 2. Свойства материалов, полученных модифицированием фожазита, при использовании различных оснований

Образец	Пористая структура полученных материалов			
	$S, \text{ м}^2/\text{г}$	$V, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{\text{микро}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$V_{\text{мезо}}, \text{ см}^3/\text{г}$
FAU80	790	0.48	0.24	0.19
DrF-1	790	0.48	0.23	0.20
DrF-2	440	0.35	0.02	0.27
DrF-3	630	0.82	0.09	0.70

трированной H_2SO_4 и HF с последующим упариванием до полного удаления SiO_2 ; остаток после упаривания растворяли в HCl . В полученном солянокислом растворе определяли содержание Na (с использованием метода пламенной фотометрии) и Al (с использованием атомно-адсорбционного спектрофотометра ААС-3). Содержание H_2O в образце определяли по потере массы при прокаливании образца при 800°C . Содержание SiO_2 рассчитывалось по остатку:

$$\omega(\text{SiO}_2) = 1 - \omega(\text{Na}_2\text{O}) - \omega(\text{Al}_2\text{O}_3) - \omega(\text{H}_2\text{O}).$$

Изотермы низкотемпературной адсорбции азота получали на автоматическом порометре ASAP2000 (Micromeritics, США). Объем пор рассчитывали по количеству сорбированного азота при относительном давлении $p/p_0 = 0.95$. Объем микропор определяли с использованием метода t -plot. Площадь поверхности рассчитывали методом БЭТ.

**Рис. 1.** Изотермы низкотемпературной адсорбции азота исходного фожазита и образцов DrF-1 – DrF-3.

ИК-спектры образцов цеолитов записывали на ИК-спектрофотометре PROTÉGÉ-460 (Nicolet) в области частот $400\text{--}1500 \text{ см}^{-1}$ (отношение цеолит : $\text{KBr} = 1 : 150$).

Кислотные свойства образцов изучали методом термопрограммированной десорбции (ТПД) аммиака на анализаторе “УСГА-101” (Унисит). Образец прокалывали в токе осушенного воздуха при 550°C в течение 1 ч, а затем в токе азота 30 мин, после чего охлаждали до комнатной температуры. Адсорбцию аммиака проводили в течение 30 мин при комнатной температуре, аммиак разбавляли азотом в соотношении 1 : 1. Физически сорбированный аммиак отдували в токе осушенного гелия при 100°C в течение 1 ч. ТПД-эксперименты проводили в интервале температур от 25 до 800°C в токе осушенного гелия (скорость 30 мл/мин). Скорость нагрева составляла $8^\circ/\text{мин}$.

Бекмановскую перегруппировку циклогексаноноксима в ϵ -капролактамы изучали в каталитической установке проточного типа с неподвижным слоем катализатора при температуре 210°C , атмосферном давлении и массовой скорости подачи циклогексаноноксима 0.28 ч^{-1} и скорости потока газа-носителя (N_2) 15 мл/мин. Циклогексаноноксим подавали в растворе бензола (10 мас. %). Продукты реакции анализировали методами ГЖХ на хроматографе “Кристалл 2000М” с ПИД с использованием кварцевой капиллярной колонки с нанесенной фазой SE-30. Активность катализатора оценивали по конверсии циклогексаноноксима, а также селективности и выходу ϵ -капролактама.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристики образцов, полученных модифицированием фожазита в присутствии оснований различного типа, приведены в табл. 2 и на рис. 1.

При использовании раствора неорганического основания NaOH площадь поверхности, объем пор и доля микропор в образце (DrF-1) практически не изменяется по сравнению с исходным FAU80. Анализ изотерм (рис. 1) показывает, что изотерма модифицированного образца идентична изотерме исходного фожазита, которая полностью соот-

Таблица 3. Свойства микро-мезопористых материалов, полученных модифицированием фожазита в растворе, содержащем гидроксид тетраметиламмония

Образец	Свойства полученных материалов							
	химический состав, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	фаза FAU по данным ИК	пористая структура					кислотные свойства
			S , м ² /г	V , см ³ /г	$V_{\text{микро}}$, см ³ /г	$V_{\text{мезо}}$, см ³ /г	$D_{\text{мезо}}$, Å	
FAU80	85	++	790	0.48	0.24	0.18	—	160
DrF-3	40	+	630	0.82	0.09	0.70	90	165
DrF-4	—*	+	670	0.60	0.14	0.42	50	—*
DrF-5	58	+	660	0.44	0.19	0.22	28	137
DrF-6	59	++	990	0.83	0.12	0.67	40	180
DrF-7	80	++	1030	0.94	0.12	0.81	40	119
DrF-8	85	++	910	0.72	0.19	0.48	38	151

* Не определяли.

ветствуют изотере I типа по номенклатуре ИЮПАК, т.е. DrF-1 обладает микропористой структурой. По всей видимости, это связано с низкой концентрацией основания, недостаточной для проведения десилилирования. Однако нами было установлено, что использование NaOH с концентрацией выше 0.05 М приводит к полной деструкции фожазита.

В случае модифицирования фожазита в растворе, содержащем только NH_4OH , происходит разрушение микропористой структуры образцов, что выражается в резком уменьшении объема микропор от 0.24 см³/г в исходном фожазите до 0.02 см³/г. Однако этот процесс не сопровождается созданием вторичной системы мезопор в кристаллах: объем мезопор практически не изменяется.

Использование органического основания ТМАОН позволило получить образцы с микро-мезопористой структурой. Вероятно, это связано с особенностями химии поверхности исходного цеолита (низкая концентрация алюминия и, как следствие, гидрофобность) и ажурностью его структуры. Абелло с коллегами также высказали предположение, что в присутствии катионов тетрапропиламмония поверхность цеолита экранирована от воздействия OH^- по сравнению с катионами натрия или аммония, кроме того TPA^+ обладают высокой способностью стабилизировать структуру цеолита [19]. В результате более мягкое, чем NaOH и NH_4OH , основание позволяет селективно воздействовать на цеолитную структуру и не растворять цеолит, а формировать в объеме его кристалла транспортные мезопоры. Интересно отметить, что при более высокой температуре (65°C) воздействия раствора ТРАОН на цеолит ZSM-5 в работе [19] доля мезопор среди пор размером до 30 нм в нем не превосходила 65%, в то время как при воздействии на

фожазит (DrF-3) она составляет 89%. Из данных табл. 2 видно, что объем мезопор в модифицированном образце составляет около 0.7 см³/г, при этом мезопоры имеют широкое распределение по размерам. Таким образом, можно заключить, что применение ТМАОН способствует образованию вторичной мезопористой структуры в фожазите, в то время как NaOH и NH_4OH приводят к разрушению цеолита.

Для более детального изучения влияния концентрации гидроксида тетраметиламмония на характеристики материалов было получено 2 серии образцов модифицированием ТМАОН с концентрацией 0.25–1 М: одна без ПАВ (DrF-3 – DrF-5) и вторая в присутствии СТМА (DrF-6 – DrF-8). В табл. 3 обобщены свойства синтезированных в присутствии ТМАОН образцов.

Анализ химического состава образцов (табл. 3) показывает, что при модифицировании FAU80 в образцах происходит вымывание части атомов кремния, но в 1 серии (образцы DrF-3 – DrF-5) этот процесс происходит более интенсивно по сравнению с образцами из 2 серии (DrF-6–DrF-8). Сопоставление полученных результатов позволяет предположить, что глубина десилилирования фожазитов зависит от двух факторов – концентрации ТМАОН и наличия СТМА в системе. Для обеих серий наблюдается прямо пропорциональная зависимость между концентрацией основания и глубиной десилилирования. Присутствие в системе СТМА предохраняет цеолит от глубокого растворения, и в результате мольное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в образцах 2 серии выше, чем у аналогичных в 1 серии.

Содержание фазы цеолита в полученных образцах оценивалось с использованием метода ИК-спектроскопии (рис. 2). О присутствии фазы FAU свидетельствует наличие и интенсивность

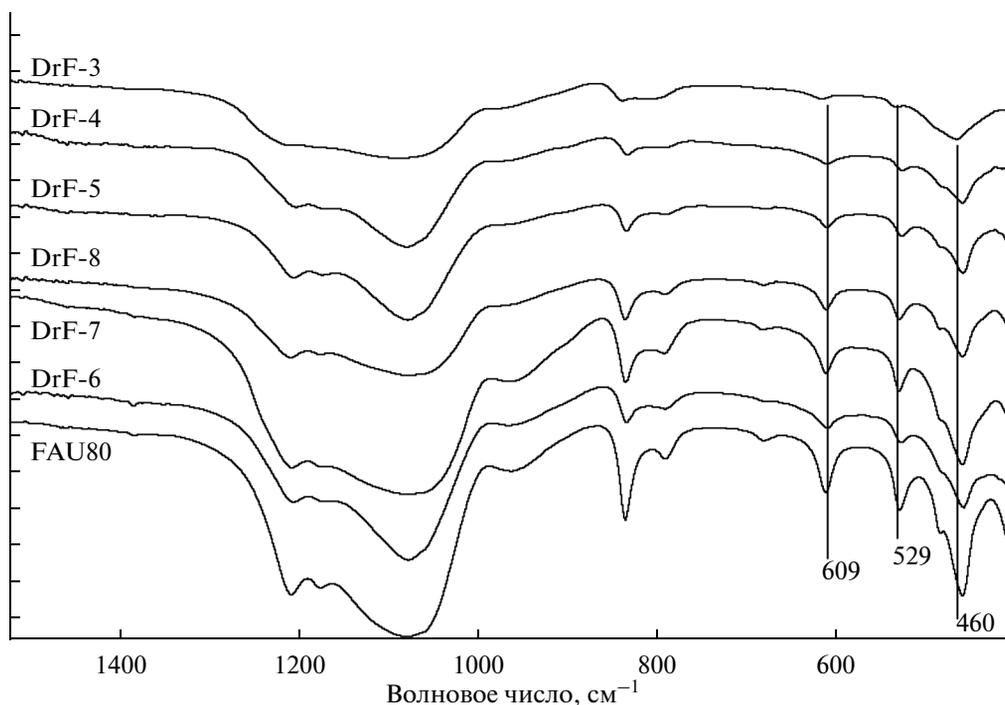


Рис. 2. ИК-спектры исходного фожазита и образцов, модифицированных в присутствии ТМАОН.

характеристических полос поглощения в области $400\text{--}650\text{ см}^{-1}$. Сопоставление ИК-спектров исходного и модифицированных в присутствии ТМАОН образцов показывает, что они имеют одинаковый набор полос поглощения (п.п.), т.е. в ходе модифицирования структура фожазита сохраняется. В то же время для образцов, полученных при модифицировании в растворе, не содержащем ПАВ, интенсивность п.п. уменьшается, что может свидетельствовать о протекании частичной аморфизации цеолитного материала, степень которой коррелирует с концентрацией ТМАОН. В образцах, модифициро-

ванных в растворах с ПАВ, этот процесс протекает с меньшей интенсивностью.

На рис. 3 на примере образца DrF-7 показан характерный вид изотерм для образцов, модифицированных с использованием органического основания. Как видно, изотерма соответствует IV типу по номенклатуре ИЮПАК, что свидетельствует о присутствии в образцах значительного количества мезопор. Таким образом, процедура модифицирования приводит к получению материалов с комбинированной микро-мезопористой структурой.

Из табл. 3 видно, как происходит изменение объемов микропор и мезопор в образцах, полученных при воздействии ТМАОН. Величины объемов микропор соответствуют наличию значительных количеств микропористой фазы в образцах, что подтверждает данные ИК-спектров. Количество микропор в образцах антибатно зависит от концентрации обрабатывающего раствора ТМАОН: чем больше концентрация раствора, тем меньше объем микропор в получаемом материале. Для величин объемов мезопор, наоборот, эта зависимость прямая. Тот факт, что у образца DrF-6 (2 серия) объем мезопор меньше, чем у образца DrF-7, может быть объяснен тем, что при обработке в более концентрированном (1 М) растворе процесс десилилирования цеолитного материала преобладает над процессом формирования вторичной мезопористой структуры.

Анализ кривых распределения мезопор по размерам (рис. 4) показывает, что также как и хими-

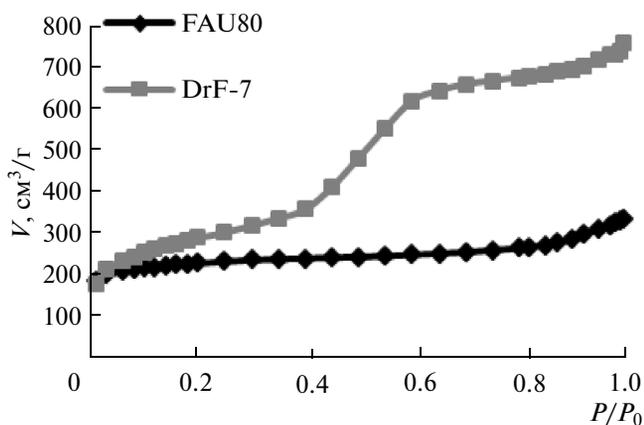


Рис. 3. Изотермы низкотемпературной адсорбции азота для исходного цеолита и образца DrF-7.

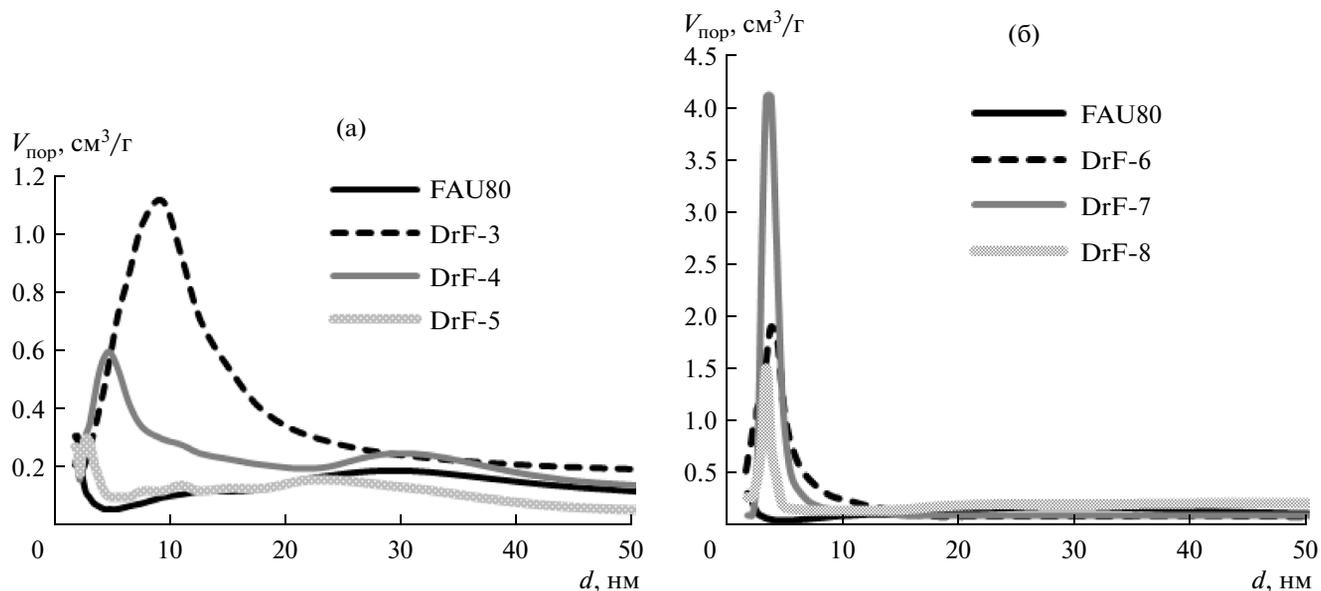


Рис. 4. Кривые распределения объема пор по диаметру для образцов, полученных при модифицировании в присутствии ТМАОН: а) без СТМА, б) с СТМА.

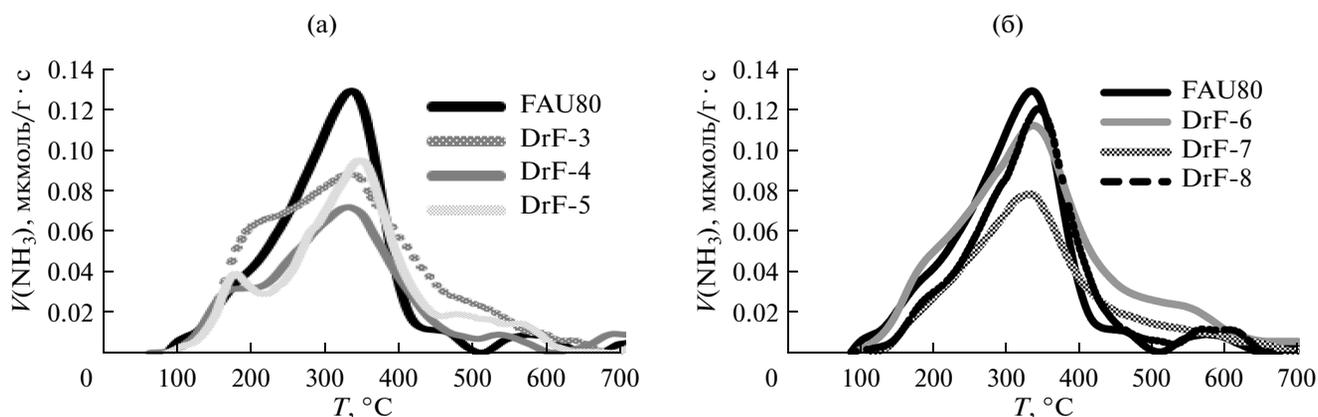


Рис. 5. Кривые ТПД NH₃ образцов, полученных при модифицировании в присутствии ТМАОН а) без СТМА, б) с СТМА.

ческий состав модифицированных фожазитов, размер образующихся мезопор зависит от концентрации раствора ТМАОН и наличия СТМА в растворе.

Обработка цеолита в растворе основания приводит к формированию мезопор с широким распределением (рис. 4а). С ростом концентрации раствора ТМАОН растет высота пика кривой распределения, что свидетельствует об увеличении концентрации мезопор в образцах, а также увеличивается диаметр мезопор от 30 до 90 Å. В присутствии СТМА с ростом концентрации раствора основания доля мезопор в образцах также увеличивается, но при этом образуются поры с очень узким распределением и максимумом около 40 Å, что соответствует размеру мицелл СТМА [11].

Таким образом, присутствие ПАВ защищает микропористую структуру цеолита от глубокого воздействия основания и способствует образованию пор строго определенного размера.

Кислотные свойства синтезированных образцов изучали с использованием термопрограммированной десорбции (ТПД) аммиака. Кривые термодесорбции представлены на рис. 5, значения концентрации кислотных центров, определяемых по площади под кривой термодесорбции – в табл. 3. Для сравнения на графиках ТПД также показана кривая для исходного цеолита.

На кривой ТПД исходного фожазита присутствует один пик с максимумом десорбции при 350°C, свидетельствующий о наличии в образце кислотных центров средней силы. Как следует из

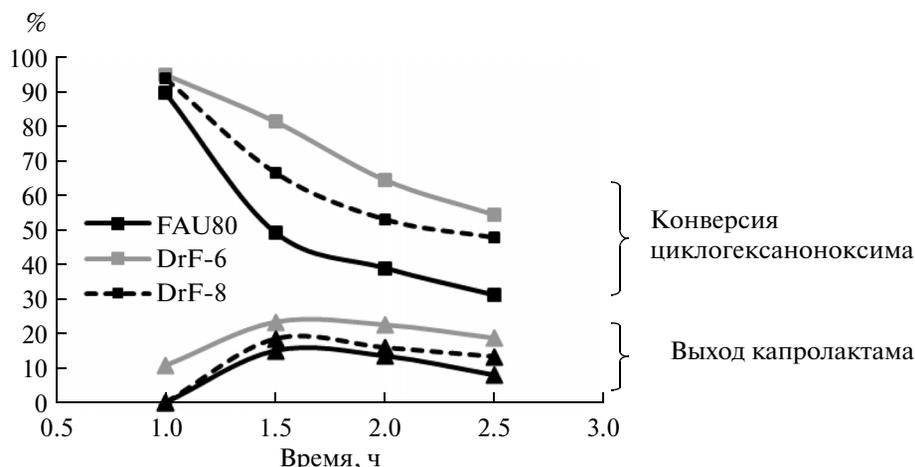
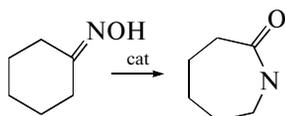


Рис. 6. Каталитические свойства исходного фожазита и микро-мезопористых материалов.

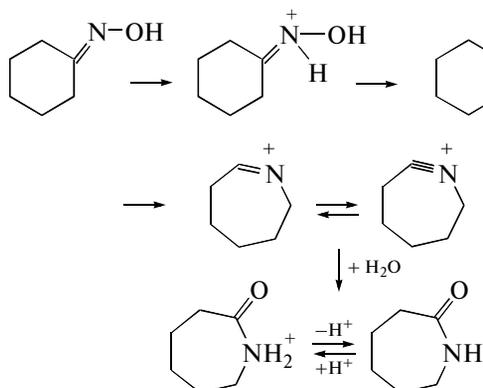
рис. 5 и табл. 3, в образцах без использования ПАВ концентрация кислотных центров уменьшается, что, по всей видимости, связано с аморфизацией материала. В образцах, модифицирование которых проводили в присутствии СТМА, концентрация кислотных центров практически не изменяется за исключением образца DrF-7.

Каталитические свойства образцов исследовали в модельной реакции превращения циклогексаноноксима в ϵ -капролактаме, которая схематично может быть представлена следующим образом:



Промышленная важность ϵ -капролактама обусловлена тем, что при его полимеризации получают капрон, нейлон 6 и другие синтетические волокна и пластмассы.

Согласно литературным данным [20] на цеолитах механизм перегруппировки Бекмана, к которой относится и реакция превращения циклогексаноноксима в ϵ -капролактаме, можно представить в таком виде:



Выбор реакции был связан с необходимостью выявления роли транспортных мезопор в превращениях крупных органических молекул на кислотных центрах катализатора. В качестве катализаторов были выбраны образцы DrF-6 и DrF-8, обладающие сходными кислотными свойствами, одинаковым диаметром мезопор, но различающиеся долей мезопор.

В качестве продуктов реакции образовывались капролактаме, 5-цианопентен-1, циклогексанон, 5-цианопентан, циклогексенон-2 и другие. Как показывают кривые изменения конверсии циклогексаноноксима во времени (рис. 6), образец DrF-6 превосходит остальные катализаторы по стабильности. Учитывая схожую селективность образования капролактама, связанную с близостью кислотных свойств цеолитных катализаторов, высокая активность этого образца спустя 2.5 ч проведения эксперимента, видимо, обусловлена наличием транспортных мезопор, объем которых в образце составил $0.67 \text{ см}^3/\text{г}$. Высокая стабильность и активность образца DrF-6 обусловила наибольший выход целевого продукта — капролактама.

Таким образом, показано влияние различных типов оснований (NaOH , NH_4OH , ТМАОН) на возможность получения мезопористых фожазитов. Установлено, что только обработка в присутствии органического основания позволяет получить микро-мезопористые материалы на основе цеолита фожазита. Показано, что глубина десилирования, определяющая химический состав и долю мезопор в материалах, зависит от концентрации ТМАОН и присутствия ПАВ. В присутствии бромиды цетилтриметиламония образуются мезопоры диаметром около 40 \AA , доля которых может регулироваться условиями обработки. Установлено, что модифицирование фожазита в присутствии ПАВ не оказывает заметного влияния на концентрацию кислотных центров. Показано, что наличие

транспортных мезопор в модифицированных образцах приводит к увеличению стабильности в реакции превращения циклогексаноноксима в ϵ -капролактамы.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки РФ (уникальный идентификатор прикладных научных исследований RFMEFI60715X0113).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Corma A. // *Chemical Reviews*. 1997. V. 97. № 6. P. 2373.
2. Perego C., Millini R. // *Chemical Society Reviews*. 2013. V. 42. № 9. P. 3956.
3. Martínez C., Corma A. // *Coordination Chemistry Reviews*. 2011. V. 255. № 13–14. P. 1558.
4. Serrano D.P., Escola J.M., Pizarro P. // *Chemical Society Reviews*. 2013. V. 42. № 9. P. 4004.
5. Ivanova I.I., Knyazeva E.E. // *Chem. Soc. Reviews*. 2013. V. 42. № 9. P. 3671.
6. Su B.-L., Sanchez C., Yang X., Hierarchically Structured Porous Materials: From Nanoscience to Catalysis, Separation, Optics, Energy, and Life Science. Weinheim: Wiley-VCH. 2012. 651 p.
7. Na K., Choi M., Ryoo R. // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2013. V. 166. P. 3.
8. Qin Z., Shen B., Yu Z., Deng F., Zhao L., Zhou S., Yuan D., Gao X., Wang B., Zhao H., Liu H. // *J. of Catalysis*. 2013. V. 298. P. 102.
9. Shen B., Qin Z., Gao X., Lin F., Zhou S., Shen W., Wang B., Zhao H., Liu H. // *Chinese J. of Catalysis*. 2012. V. 33. № 1. P. 152.
10. Liu D.-S., Bao S.-L., Xu Q.-H. // *Zeolites*. 1997. V. 18. № 2–3. P. 162.
11. Li K., Valla J., Garcia-Martinez J. // *Chem. Cat. Chem*. 2014. V. 6. № 1. P. 46.
12. Qin Z., Shen B., Gao X., Lin F., Wang B., Xu C. // *Journal of Catalysis*. 2011. V. 278. № 2. P. 266.
13. Garcia-Martinez J., Johnson M., Valla J., Li K., Ying J.Y. // *Catalysis Science & Technology*. 2012. V. 2. № 5. P. 987.
14. Maňko M., Chal R., Trens P., Minoux D., Gérardin C., Makowski W. // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2013. V. 170. P. 243.
15. Guzmán-Castillo M.L., Armendáriz-Herrera H., Pérez-Romo P., Hernández-Beltrán F., Ibarra S., Valente J.S., Fripiat J.J. // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2011. V. 143. № 2–3. P. 375.
16. Pérez-Romo P., Armendáriz-Herrera H., Valente J.S., Guzmán-Castillo M.d.L., Hernández-Beltrán F., Fripiat J.J. // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2010. V. 132. № 3. P. 363.
17. Иванова И.И., Князева Е.Е. Патент РФ 2282587. 2006.
18. Иванова И.И., Князева Е.Е., Добрякова И.В., Монахова Ю.В., Шуткина О.В., Тихонова А.А. Патент РФ 2393992. 2010.
19. Abelló S., Bonilla A., Pérez-Ramírez J. // *Applied Catalysis A: General*. 2009. V. 364. № 1–2. P. 191.
20. Marthala V.R.R., Jiang Y., Huang J., Wang W., Gläser R., Hunger M. // *J. of the Am. Chem. Soc.* 2006. V. 128. № 46. P. 14812.