

УДК 544.478.01;544.478.02;544.478.1;544.478.41

## ПРЕВРАЩЕНИЯ МЕТАНОЛА В НИЗШИЕ ОЛЕФИНЫ НА СИЛИКОАЛЮМОФОСФАТЕ СО СТРУКТУРОЙ АЕI: ВЛИЯНИЕ ТИПА АКТИВНОГО ЦЕНТРА

© 2016 г. В. И. Каснерик<sup>1</sup>, С. В. Коннов<sup>2</sup>, И. В. Добрякова<sup>1</sup>, А. О. Иванов<sup>2</sup>,  
Е. Е. Князева<sup>1,2</sup>, И. И. Иванова<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, химический факультет

<sup>2</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

E-mail: [eknyazeva62@mail.ru](mailto:eknyazeva62@mail.ru)

Поступила в редакцию 16.11.2015 г.

Исследовано влияние типа активного центра на каталитические свойства микропористых кристаллических силикоалюмофосфатов со структурой АЕI, синтезированных при температурах 150, 170, 190 °С в течение различных промежутков времени. Изменение состояния активного центра достигалось варьированием условий синтеза катализаторов. Установлено, что при синтезе силикоалюмофосфатов со структурой АЕI из реакционной смеси одного состава увеличение температуры и длительности кристаллизации приводит к увеличению содержания кремния и росту размера кристаллов. Наблюдаемые изменения физико-химических свойств сопровождаются изменением состояния кремния в структуре силикоалюмофосфатов с преимущественным образованием кремниевых «островов» по механизму SM3. Согласно данным ЯМР-спектроскопии <sup>29</sup>Si, для этих материалов наблюдается также формирование активных центров силикоалюмофосфатов по механизму SM2 в виде изолированных атомов кремния в структуре. Наличие таких центров, наряду с особенностями морфологии кристаллов, обусловило необычные каталитические свойства силикоалюмофосфата со структурой АЕI в конверсии метанола в низшие олефины, заключающиеся в высоком выходе этилена до 41 мас. % при мольном отношении этилен : пропилен = 1 : 6.

**Ключевые слова:** силикоалюмофосфаты, морфологические особенности, кислотные свойства, тип активного центра, конверсия метанола в олефины.

DOI: 10.7868/S0028242116030059

Наряду с кристаллическим силикоалюмофосфатом со структурой СНА (SAPO-34), силикоалюмофосфат со структурой АЕI (SAPO-18) является хорошо известным катализатором получения низших олефинов из метанола [1]. Впервые этот материал был получен в 1993 г. [2] и позже охарактеризован в [3]. Близость каталитических свойств SAPO-34 и SAPO-18 обусловлена особенностями кристаллической структуры этих материалов, относящихся к узкопористым молекулярным ситам с размером входного окна 0.38 нм. Структура силикоалюмофосфатов образована чередующимися слоями шестигранных призм. Отличия в их структурах связаны с тем, что в SAPO-34 имеет место только трансляционная симметрия, т.е. параллельная упаковка слоев, а в SAPO-18 – трансляционная зеркальная симметрия, при которой слои располагаются в зеркальной симметрии друг другу [3]. Как следствие этих различий, элементарная ячейка СНА имеет призматическую форму с размерами 0.94 × 1.27 нм, а ячейка АЕI – грушевидную форму с размером 1.16 × 1.27 нм [4].

По данным [5], различия в кислотных свойствах СНА и АЕI связаны с отсутствием у АЕI сильных кислотных центров. Согласно [6], по данным ЯМР <sup>1</sup>H, концентрация мостиковых гидроксильных групп в АЕI в три раза меньше, чем в СНА. Эти различия связывают с состоянием атомов кремния в структуре силикоалюмофосфатов, определяющим кислотные свойства этих материалов. Известные механизмы изоморфных замещений в структуре силикоалюмофосфатов, детально рассмотренные в работе [7], показывают, что для данных материалов, в силу невозможности образования связи Si–O–P, вероятны только два варианта вхождения кремния в структуру (рис. 1). Первый вариант (механизм SM2) предполагает вхождение кремния в виде изолированных тетраэдров при замещении  $P^{+5} \rightarrow Si^{+4} + H^{+}$ , в результате чего возникает мостиковая OH-группа и формируется кислотный центр. По второму варианту при замещении  $P^{+5} + Al^{+3} \rightarrow 2Si^{+4}$  (механизм SM3) кремний в структуре силикоалюмофосфата образует так называемые «кремниевые острова». При этом кислотные цен-

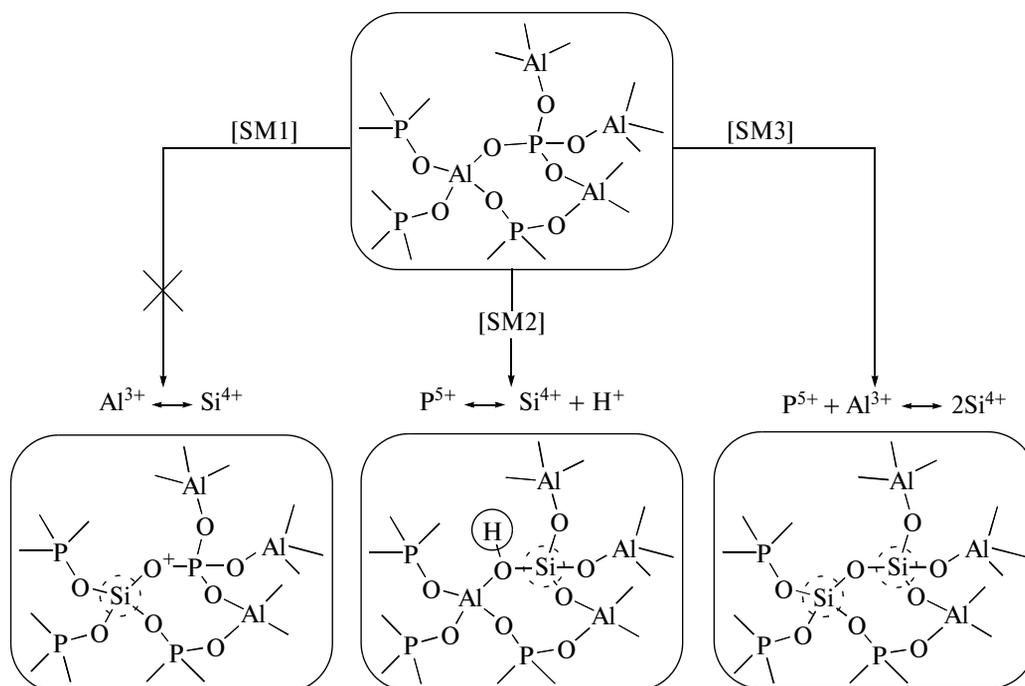


Рис. 1. Типы изоморфных замещений в структуре силикоалюмофосфатов.

тры образуются только на границе островов, и, как следствие, концентрация этих центров заметно ниже. Согласно существующим представлениям, для структур СНА и АЕИ имеют место оба механизма, но для АЕИ преобладающим считается механизм SM3.

Перечисленные особенности структуры, типов активных центров и кислотных свойств силикоалюмофосфатов обуславливают различия в их каталитических свойствах в реакции превращения метанола в олефины. Согласно [8], грушевидная форма элементарной ячейки АЕИ и возможные формы ориентации в ней коксовых отложений способствуют стабильной каталитической активности этого силикоалюмофосфата, в то время как СНА быстро дезактивируются. Низкая кислотность АЕИ приводит к преимущественному образованию пропилена: отношение этилен/пропилен в продуктах реакции, по данным [9], не превышает 0.54. Этот факт явился причиной снижения внимания исследователей к силикоалюмофосфату со структурой АЕИ.

Обращает на себя внимание тот факт, что, в отличие от SAPO-34, SAPO-18 характеризуется минимальным числом вариаций синтеза. Его получают по двум основным методикам с использованием в качестве структурообразователя (темплата) N,N-диизопропилэтиламина [3] и гидроксида тетраэтиламония [10]. Методика с использованием N,N-диизопропилэтиламина не обеспечивает высокую селективность кристаллизации, и продукты кристаллизации содержат примесь SAPO-5 [3].

В присутствии гидроксида тетраэтиламония фазово чистый SAPO-18 кристаллизуется с высоким выходом в виде плоских эллиптических кристаллов. Однако методика предусматривает жесткую гидротермальную обработку реакционной смеси при температуре 215°C в течение 5 суток, тогда как SAPO-34 кристаллизуется при более низкой температуре за значительно более короткое время. До настоящего времени синтез SAPO-18 в более мягких условиях и свойства таких материалов не исследованы.

В настоящей работе всесторонне изучены физико-химические и каталитические свойства силикоалюмофосфатов со структурой АЕИ и разным состоянием активных центров. Изменение состояния активного центра у образцов, синтезированных из реакционной смеси одинакового состава, достигалось варьированием условий синтеза катализаторов, таких как температура кристаллизации (150, 170, 190°C) и длительность гидротермальной обработки (6–72 ч).

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез силикоалюмофосфатов со структурой АЕИ осуществляли гидротермальной кристаллизацией из реакционной смеси состава  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 0.6\text{SiO}_2 \cdot 4(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{NOH} \cdot 140\text{H}_2\text{O}$ . В качестве исходных реагентов были использованы изопропоксид алюминия, водный силиказоль (40 мас. %), фосфорная кислота (85 мас. %) и водный раствор гидроксида тетраэтиламония

(35 мас. %). После смешивания исходных компонентов реакционную смесь гомогенизировали в течение 1 ч, затем добавлением концентрированной HCl доводили pH до 7, и вновь гомогенизировали 1 ч. Длительность кристаллизации составляла: при 150°C – 24 и 72 ч, при 170°C – 12 и 18 ч, при 190°C – 6 и 12 ч. По окончании кристаллизации твердые продукты отделяли от жидкой фазы центрифугированием, отмывали, высушивали при 100°C в течение 12 ч и прокаливали при 500°C в течение 2 ч в токе воздуха (скорость нагрева 2 град/мин). Таким образом были получены шесть образцов катализаторов, далее они обозначены как T-N, где T – температура синтеза (°C), N – длительность синтеза (ч).

Фазовый анализ силикоалюмофосфатов проводили с использованием дифрактограмм, полученных на рентгеновском дифрактометре D2PHASER (Bruker), излучение CuK $\alpha$ . Запись дифрактограмм проводили в интервале углов 5–40°2 $\theta$  с шагом 0.05 град., ширина щелей 1 мм, время регистрации в точке 3 с.

Термогравиметрический (ТГА) и дифференциальный термический (ДТА) анализ проводили на приборе SDT Q600 (TA Instruments). Кривые ТГ-ДТА регистрировали в режиме линейного подъема температуры со скоростью 10 град/мин в интервале температур 20–800°C в токе воздуха (100 мл/мин).

Характеристики пористой структуры силикоалюмофосфатов определяли с использованием метода низкотемпературной адсорбции-десорбции азота. Регистрацию изотерм проводили по стандартной методике на поромере ASAP 2010 (Micromeritics, США).

Электронно-микроскопические изображения образцов получали на электронном микроскопе "CAMSCAN". Перед съемкой на поверхность образцов напылением в вакууме наносили слой золото-иридиевого сплава.

Кислотные свойства образцов изучали методом термопрограммированной десорбции (ТПД NH<sub>3</sub>) аммиака. Эксперименты проводили на анализаторе хемосорбции УСГА-101 производства компании "УНИСИТ" (Россия). В кварцевый трубчатый реактор помещали 0.15–0.20 г образца; стандартная автоматическая предобработка включала последовательные операции прокаливания образца при 500°C в течение 1 ч в токе гелия, насыщения аммиаком при температуре 60°C в течение 15 мин, удаления физически адсорбированного аммиака в токе гелия при 100°C. Эксперимент по ТПД NH<sub>3</sub> проводили в токе гелия (30 мл/мин) со скоростью подъема температуры 8°/мин, выделяющийся аммиак регистрировали детектором по теплопроводности.

Каталитические свойства образцов в реакции превращения метанола в низшие олефины изучали в проточной каталитической установке. На-

веску катализатора 1 г (фракция 0.5–1 мм) помещали в кварцевый реактор. Предобработка катализатора предусматривала прокаливание при 500°C в течение 1 ч в токе азота 50 мл/мин. Эксперимент проводили при 400°C, атмосферном давлении, массовой скорости подачи сырья 2 ч<sup>-1</sup> и мольном отношении N<sub>2</sub>/метанол = 5/1. Хроматографический анализ продуктов реакции проводили с использованием хроматографов Кристалл 5000 фирмы "Хроматек Аналитик", снабженных ПИД и ДТП, оснащенных колонкой Porabond Q и Porapak Q.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтезированные образцы силикоалюмофосфатов охарактеризованы с помощью комплекса физико-химических методов. С использованием рентгенофазового анализа установлено, что выбранные условия синтеза обеспечивают получение высококристаллических образцов, представляющих собой фазово чистый материал со структурой AEI. Набор линий на дифрактограммах образцов (рис. 2а) полностью соответствует литературным данным. Кристалличность образцов была высокой и составляла 90–100%. Выход кристаллической фазы, определенный по отношению массы полученного образца к сумме масс каркасообразующих элементов в реакционной смеси, зависел от температуры и достиг максимального значения 80% у образца 170-18 (табл. 1), что заметно выше по сравнению с SAPO-34, для которого выходы при аналогичных синтезах не превышают 25%.

Морфология кристаллов полученных образцов также соответствовала литературным данным: кристаллы имели форму плоских эллипсов (рис. 2б). Как следует из данных табл.1, размер осей эллипса *a* и *b* и толщина кристалла *c* увеличивались с ростом длительности и температуры кристаллизации, максимальные размеры кристалла достигнуты у образцов, полученных при 190°C. Толщина кристаллов у образца 190-12 составила 0.3 мкм, что в 2 и 1.5 раза превосходит этот размер у кристаллов образцов 150-72 и 170-18 соответственно.

Как показывают данные табл.1, все синтезированные образцы обладают развитой пористой структурой, на что указывают высокие значения объемов пор и объемов микропор. В то же время необходимо отметить, что по величине объемов пор образцы 190-6 и 190-12 заметно уступают своим аналогам. Очевидно, формирование кристалла в условиях повышенной температуры имеет свои особенности. Можно предположить, что наблюдаемое уменьшение объема микропор может быть связано с наличием в кристалле зон с несквозной пористостью, образующихся в условиях быстрого роста кристаллов.

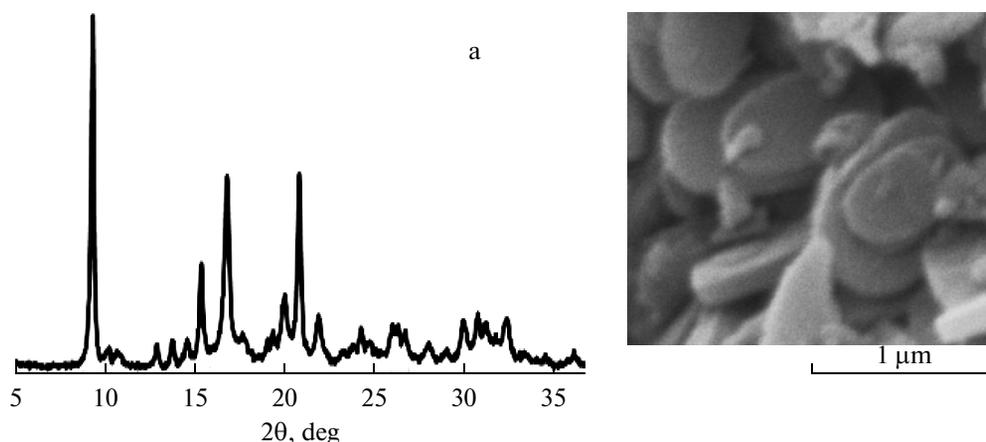


Рис. 2. Дифрактограмма образца 170-18 (а) и изображение СЭМ образца 190-12.

Анализ химического состава образцов, синтезированных из реакционной смеси одного состава (табл. 1), показал, что увеличение температуры синтеза и длительности кристаллизации практически не влияло на концентрацию  $P_2O_5$ , но приводило к росту содержания  $SiO_2$  в образцах. Максимальное отношение  $SiO_2/Al_2O_3$ , составляющее 0.18 и 0.20, достигнуто у образцов 190-6 и 190-12.

Как было показано в [11], содержание темплата в структуре силикоалюмофосфата после синтеза может служить количественной характеристикой высокой кристалличности этих материалов. Данные табл. 1 указывают на то, что, независимо от температуры и длительности синтеза, содержание темплата в образцах очень близко и различается не более чем на 4%. Величины концентрации катиона темплата  $(C_2H_5)_4N^+$  в образцах составля-

ют 1070–1120 мкмоль/г и подтверждают, наряду с данными рентгенофазового анализа, высокую кристалличность полученных образцов.

С использованием метода ТПД( $NH_3$ ) были определены концентрации кислотных центров  $a_0(NH_3)$  в образцах, представленные в табл. 1. Сопоставление величин  $a_0(NH_3)$  показывает, что для образцов 150-24, 150-72, 170-12 и 170-18 увеличение длительности кристаллизации приводило к росту  $a_0$ . Для образцов, синтезированных при  $190^\circ C$ , с ростом времени синтеза величина  $a_0(NH_3)$  уменьшалась. Независимо от температуры синтеза образцов, с увеличением длительности кристаллизации наблюдалась общая тенденция роста количества сильных кислотных центров в образцах. Этот факт фиксировался по появлению на кривых ТПД( $NH_3$ ) (рис. 2) плеча (для образца 150-72,

Таблица 1. Физико-химические свойства силикоалюмофосфатов со структурой АЕ1

	Образцы					
	150-24	150-72	170-12	170-18	190-6	190-12
Выход кристаллического продукта, %	73	78	62	80	50	57
Размер кристаллов, мкм						
<i>a</i>	1.0	1.0	1.0	1.1	1.3	1.4
<i>b</i>	0.50	0.60	0.55	0.65	0.70	0.80
<i>c</i>	0.15	0.17	0.18	0.20	0.20	0.30
Объем пор, см <sup>3</sup> /г	0.358	0.360	0.362	0.350	0.235	0.240
Объем микропор, см <sup>3</sup> /г	0.237	0.248	0.252	0.261	0.155	0.168
Химический состав, моль/моль $Al_2O_3$ :						
$P_2O_5$	0.97	0.95	0.94	0.95	0.94	0.95
$SiO_2$	0.07	0.16	0.10	0.17	0.18	0.20
Содержание $(C_2H_5)_4N^+$ , мкмоль/г	1080	1115	1070	1100	1070	1120
Концентрация кислотных центров, $a_0(NH_3)$ , мкмоль/г	850	910	970	1050	1040	790

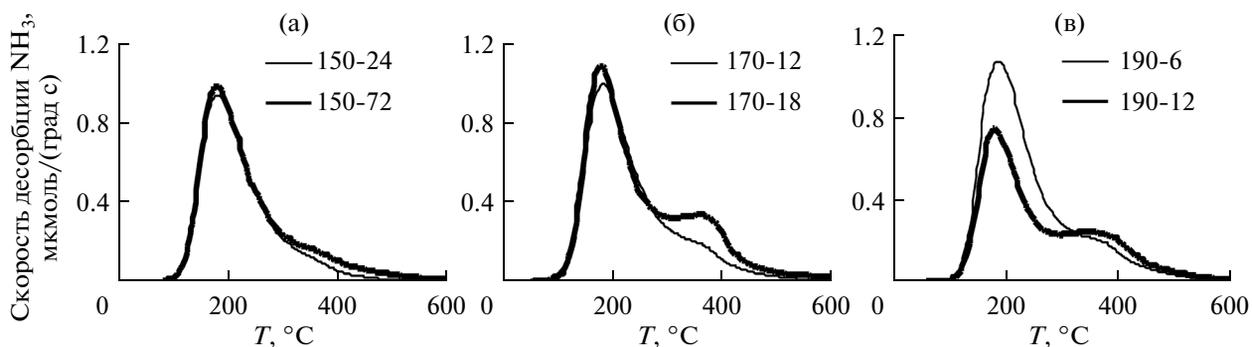


Рис. 3. Кривые ТПД( $\text{NH}_3$ ) силикоалюмофосфатов со структурой АЕI.

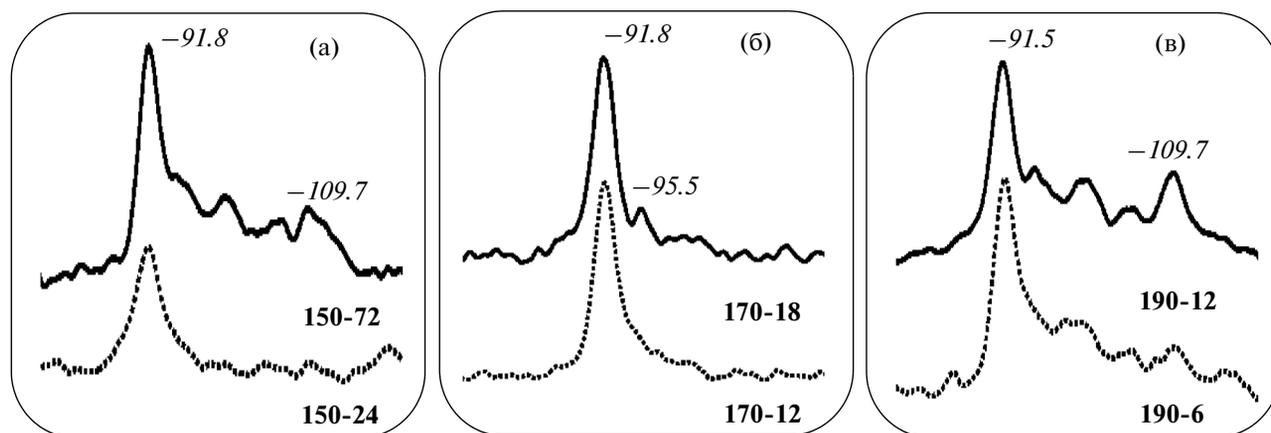


Рис. 4. ЯМР-спектры  $^{29}\text{Si}$  силикоалюмофосфатов со структурой АЕI.

рис. 3а) или максимумов (для образцов 170-18 и 190-12, рис. 3б, в) в области температур около  $400^\circ\text{C}$ . Очевидно, увеличение времени синтеза силикоалюмофосфатов приводило не только к изменению концентрации  $\text{SiO}_2$  в образцах, но и к качественным изменениям их кислотных свойств.

Для выяснения природы формирующихся центров с использованием ЯМР-спектроскопии на ядрах  $^{29}\text{Si}$  было изучено локальное окружение кремния. Из ЯМР-спектров, представленных на рис. 4, следует, что в образцах 150-24 и 170-12 кремний присутствует, главным образом, в виде изолированных тетраэдров. Об этом свидетельствует единственный максимум в области  $-91.8$  м.д. (рис. 4а, б). Вероятно, в данных условиях синтеза силикоалюмофосфатов реализуется механизм SM2. Увеличение длительности синтеза приводит к образованию так называемых “кремниевых островов”, что фиксируется в ЯМР- спектрах  $^{29}\text{Si}$  образцов 150-72 и 170-18 по появлению сигналов  $-95.5$  и  $-109.7$  м.д. Наблюдаемые изменения спектров указывают на то, что в условиях более длительного синтеза внедрение кремния в структуру силикоалюмофосфата протекает как по механизму SM2, так и по механизму SM3, причем в случае образца 170-18 об-

разование кремниевых островов протекает в меньшей степени, чем в случае образца 150-72, что, видимо, обусловлено меньшим временем его кристаллизации. В более жестких условиях кристаллизации, при температуре синтеза  $190^\circ\text{C}$ , кремний присутствует в структуре силикоалюмофосфатов 190-6 и 190-12 в основном в виде кремниевых островов (рис. 4в). Очевидно, наблюдаемые различия в состоянии кремния связаны с особенностями синтеза силикоалюмофосфатов при различных температурах, но этот факт требует специального исследования.

Изучение каталитических свойств образцов силикоалюмофосфатов со структурой АЕI в реакции превращения метанола в низшие олефины показало следующее. Все образцы имели высокую начальную конверсию, составлявшую 97–100%. Как показывают зависимости активности образцов от времени реакции (рис. 5), дезактивация образцов протекала с разной скоростью. Наиболее быстрое снижение активности имело место у образцов 150-24 и 170-12, для которых время стабильной работы составило 100 и 130 мин соответственно (рис. 5а, б). Идентичный вид кривых ТПД( $\text{NH}_3$ ) и ЯМР-спектров  $^{29}\text{Si}$  для этих образцов

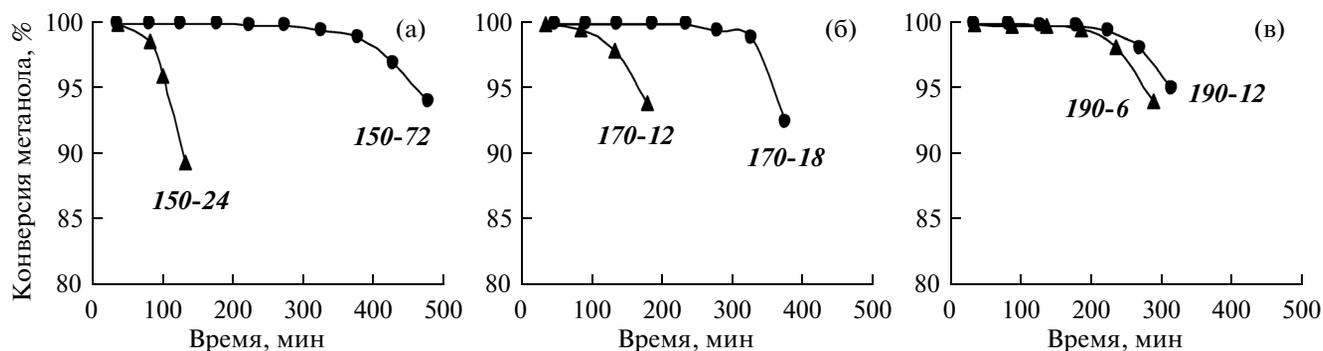


Рис. 5. Изменение каталитической активности силикоалюмофосфатов со структурой АЕI в реакции превращения метанола в олефины в зависимости от условий синтеза.

позволяет предположить, что причина дезактивации связана с типом кислотных центров в этих образцах. Для образца 190-6 дезактивация происходила с меньшей скоростью, и время стабильной работы этого образца составило 230 мин (рис. 5в).

Для дальнейшего сравнения были выбраны образцы 150-72, 170-18 и 190-12, для которых время стабильной работы уменьшалось в ряду  $150-24 > > 170-18 > 190-12$  и составило 430, 330 и 270 мин соответственно (рис. 5). Анализ состава продуктов реакции показал, что основными продуктами конверсии метанола были газообразные олефины  $C_2-C_4$ , жидкие углеводороды  $C_{5+}$  и метан. Газообразные алканы  $C_2-C_4$  образовывались в незначительных количествах, их выход не превысил 0.2 мас. %. Содержание  $CO_x$  и водорода в продуктах реакции не превышало 1%.

Данные табл. 2 показывают, что суммарный выход олефинов  $C_2-C_4$  изменялся от 83.0 до 90.7 мас. %, с наибольшим выходом низшие олефины образовывались на образце 170-18. На рис. 6 представлены выходы отдельных продуктов конверсии метанола от времени реакции. Как следует из представленных

зависимостей по выходам индивидуальных олефинов, образцы образуют следующие ряды:

Этилен  $170-18 > 150-24 > 190-12$ ;  
 Пропилен  $190-12 > 170-18 > 150-24$ ;  
 Бутилены  $190-12 > 150-24 > 170-18$ .

Для образца 190-12 существует тенденция образования более тяжелых продуктов реакции: этот образец превосходит другие по образованию углеводородов  $C_{4=}$  и  $C_{5+}$  (рис. 6в). Можно предположить, что причиной этой особенности образца, также как и причиной его быстрой дезактивации по сравнению с образцами 150-72 и 170-18 является больший транспортный путь молекул – участников реакции по объему кристалла, составляющего 0.26 мкм<sup>3</sup>, тогда как для образцов 150-72 и 170-18 – 0.08 и 0.11 мкм<sup>3</sup> соответственно.

Совокупность данных по каталитической активности и составу продуктов конверсии метанола для образца 170-18 показывает, что в этом образце реализуется оптимальное сочетание морфологических особенностей, кислотных свойств и структуры активного центра, позволяющих достичь необычных для силикоалюмофосфата со структурой АЕI каталитических свойств. Каталитические

Таблица 2. Каталитические свойства силикоалюмофосфатов со структурой АЕI в конверсии метанола в низшие олефины

Показатель процесса	Образец	Время реакции, мин				
		80	180	280	380	480
Суммарный выход олефинов $C_2-C_4$	150-72	85.9	87.4	88.2	87.7	84.5
	170-18	89.0	90.7	89.5	83.0	
	190-12	85.8	88.8	83.8		
Мольное отношение этилен/пропилен	150-72	1.22	1.34	1.39	1.40	1.40
	170-18	1.56	1.62	1.68	1.57	
	190-12	1.05	1.10	1.12		

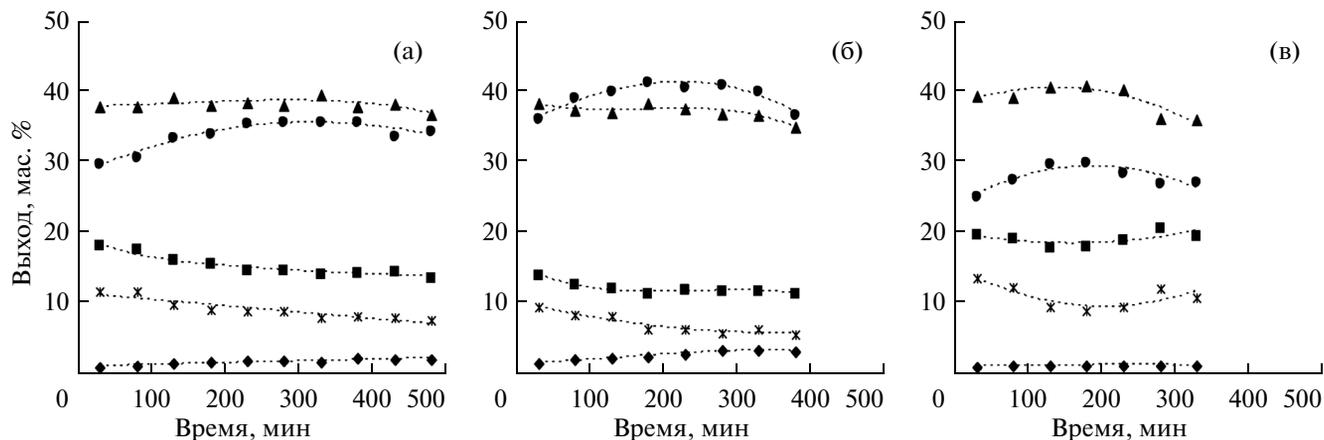


Рис. 6. Выходы продуктов реакции конверсии метанола в присутствии силикоалюмофосфатов со структурой АЕI во времени для образцов: а – 150-72, б – 17-18, в – 190-12. Обозначения: ● – этилен, ▲ – пропилен, ■ – бутилены, \* – жидкие углеводороды  $C_{5+}$ , ◆ – метан.

свойства образца 170-18 заметно отличаются от свойств образцов 150-72 и 190-12: он превосходит свои аналоги по выходу этилена (рис. 6б), достигающему 40.6–41.2 мас. %. Как следствие, величины выходов суммы (этилен+пропилен) и суммарного выхода низших олефинов для него среди изученных образцов также наибольшие. Данные табл. 2 показывают, что для этого образца фиксируется очень высокое мольное отношение этилен/пропилен в продуктах реакции, составляющее 1.56–1.68. Необходимо отметить, что для образцов 150-72 и 190-12 мольные отношения этилен/пропилен также выше описанных в литературе.

Таким образом, проведение синтеза силикоалюмофосфатов со структурой АЕI в мягких условиях (150–190°C, 6–72 ч) позволило регулировать физико-химические свойства материалов, в т.ч. размер кристаллов и содержание кремния, а также варьировать структуру активного центра и кислотные свойства. Особенности каталитических свойств силикоалюмофосфатов, полученных в мягких условиях, определялись совокупностью морфологических особенностей, состояния активного центра и кислотных свойств. Показано отличие каталитических свойств синтезированных материалов от известных литературных данных, заключающееся в высоких значениях мольного отношения этилен/пропилен в продуктах конверсии метанола. Установлено, что наиболее перспективным является кристаллический силикоалюмофосфат со структурой АЕI, синтезированный при 170°C в течение 18 ч, для которого

суммарный выход низших олефинов достигает 90.7 мас. %. при выходе этилена до 41.2 мас. % и мольном отношении этилен/пропилен до 1.68.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Haw J.F., Marcus D.M.* / Handbook of Zeolite Science and Technology. Eds.: Auerbach S.M., Carrado K.A., Dutta P. K. CRC Press. 2003. P. 833–866.
2. Патент США № 5609843А. 1997. Заявлен 17.08.1993. Опубликовано 11.03.1997.
3. *Chen J., Thomas J.M., Wright P.A.* // Catalysis Letters. 1994. V. 28. P. 241.
4. *Chen J., Li J., Wei Y., Yuan C., Li B., Xu S., Zhou Y., Wang J., Zhang M., Liu Z.* // Catalysis Communications. 2014. V. 46. P. 36.
5. *Yoo K.S., Kim J.-H., Park M.-J., Kim S.-J.* // Appl. Catal. A: Gen. 2007. V. 330. P. 57.
6. *Hunger M., Seiler M., Buchholz A.* // Catalysis Letters. 2001. V. 74. P. 61.
7. *Sastre G., Lewis D.W., Catlow C.* // J. Mol. Catal. A: Chem. 1997. V. 119. P. 349.
8. *Marcus D.M., Song W., Ng L.L., Haw J. F.* // Langmuir. 2002. V. 18. P. 8386.
9. *Chen J., Wright P.A., Thomas J. M., Natarajan S., Marchese L., Bradley S.M., Sankar G., Catlow R.A.* // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. P. 10216.
10. Verified syntheses of zeolitic materials. Eds.: Robson H., Lillerud K.P. Elsevier. 2001. 266 p.
11. *Князева Е.Е., Коннов С.В., Шуткина О.В., Добрякова И.В., Пономарева О.А., Иванова И.И.* // Нефтехимия. 2014. Т. 54. № 4. С. 287. / Petrol. Chem. 2014. V. 54. № 4. P. 288.