

УДК 544.478+546.831

СИНТЕЗ ИЕРАРХИЧЕСКОГО КАТАЛИЗАТОРА SAPO-34, МОДИФИЦИРОВАННОГО ЦИРКОНИЕМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ТЕМПЛАТА ИЗ НАНОТРУБОК, ДЛЯ КОНВЕРСИИ МЕТАНОЛА В ЛЕГКИЕ ОЛЕФИНЫ

© 2020 г. Ali Zeinali Varzaneh¹, Jafar Towfighi¹, Mojtaba Saei Moghaddam², *

¹Department of Chemical Engineering, Tarbiat Modares University, Tehran, P.O. Box 14115-143 Iran

²Department of Chemical Engineering, Quchan University of Advanced Technology, Quchan, P.O. Box 94771-6733 Iran

*E-mail: mojtabasaei@qiet.ac.ir

Поступила в редакцию 19.05.2019 г.

После доработки 14.06.2019 г.

Принята к публикации 14.10.2019 г.

Методами изоморфного замещения и пропитки были успешно синтезированы и исследованы в реакции превращения метанола в легкие олефины два иерархических цирконийсодержащих катализатора SAPO-34. Для создания мезопор в кристаллитах SAPO-34 в качестве мезопористого темплата были использованы углеродные нанотрубки. Физические и химические характеристики катализатора показали, что модификация SAPO-34 цирконием методами изоморфного замещения и пропитки приводит к различиям в кислотности, пористости и размере кристаллитов. Результаты изучения катализаторов в процессе МТО продемонстрировали, что срок эксплуатации образцов снижался в ряду ZrAPSO-34 > SAPO-34 > Zr/SAPO-34, в то время как селективность по этилену уменьшалась в порядке Zr/SAPO-34 > ZrAPSO-34 > SAPO-34.

Ключевые слова: иерархический, SAPO-34, цирконий, процесс МТО

DOI: 10.31857/S0028242120020094

Силикоалюмофосфатные (SAPO) молекулярные сита привлекают внимание множества исследователей. В 1980 г. ученые Union Carbide Company впервые синтезировали несколько материалов данной структуры. В частности, SAPO-34, обладающий структурой шабазита, малым размером пор, средней кислотностью и высокой гидротермальной стабильностью, рассматривался в качестве эффективного катализатора превращения метанола в легкие олефины [1, 2]. Тем не менее, к недостаткам SAPO-34 относятся быстрые коксование и дезактивация из-за ограничения массопереноса в узких порах [3]. Таким образом, одной из проблем в реакции МТО является разработка такого SAPO-34, который был бы в состоянии минимизировать образование кокса при сохранении, или даже повышении, каталитической активности. В качестве эффективного подхода к решению данных проблем была предложена разработка SAPO-34 с нанокристаллическим размером и/или иерархической сетью мезопор, обладающего увеличенной внешней поверхностью и малым путем диффузии, что приводит к ингибированию побочных реакций и ускорению образования этилена и пропилена [1, 4, 5].

Недавно было сделано несколько попыток синтезировать иерархические цеолиты с помощью углеродных темплатов [1, 4, 6]. Мезопоры можно создать при помощи включения мезоразмерного углеродного темплата в реакционную систему, разработанную для получения микропористых цеолитов. После того, как процесс кристаллизации для создания цеолитной структуры завершен, углеродный темплат может быть очень просто удален с помощью прокаливания. Поскольку этот метод прост и экономичен, он может быть использован для синтеза иерархических SAPO-34.

Известно, что изоморфное включение переходных металлов в решетку SAPO-34 является ключевым фактором в модификации физико-химических свойств SAPO-34 [4, 7, 8]. К настоящему моменту для образования молекулярных сит MeAPSO-34 в решетку SAPO-34 были внедрены многие переходные металлы, такие как Zr, Ni, Co, Fe и Mn [8, 9]. Благодаря этой модификации изоморфно замещенные металлами образцы SAPO-34, в основном, характеризуются увеличенной каталитической активностью и/или большим временем работы. С другой стороны, дополнительное пространство, существующее в мезопорах

иерархических SAPO-34, обеспечивает необходимый объем для осаждения металлических активных фаз методом пропитки [4]. Комбинация каталитических свойств таких металлических активных фаз с кислотными центрами SAPO-34 способствует возникновению бифункциональных катализаторов с интересной каталитической активностью.

Все преимущества, упомянутые ранее, являются причиной нашего интереса к синтезу модифицированных иерархических SAPO-34. В данной работе мы синтезировали два типа цирконий-содержащих иерархических катализатора SAPO-34 в присутствии углеродных нанотрубок в качестве мезопористого темплата методами изоморфного замещения и пропитки.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализатора. Источником решеточных элементов были изопропоксид алюминия (AIP, Merck), силикагель (Merck), фосфорная кислота (85 wt %, H_3PO_4 , Merck) и динитрат оксоциркония (2+) гидрат (Aldrich). Структурообразующим агентом и мезопористым темплатом были морфолин (MOR, Merck), гидроксид тетраэтиламония (TEAON, Merck) и многослойные углеродные нанотрубки с диаметром около 10–20 нм соответственно.

Иерархический SAPO-34, обозначенный SAPO-34, синтезировали из исходного геля с мольным составом $1Al_2O_3 : 1P_2O_5 : 0.4SiO_2 : 1TEAON : 1MOR : 60H_2O$, используя процесс гидротермальной кристаллизации. В раствор, содержащий фосфорную кислоту и деионизированную воду, добавляли необходимое количество источника алюминия и перемешивали в течение 2 ч. Затем к раствору прибавляли силикагель, морфолин и TEAON, после чего смесь интенсивно перемешивали 6 ч. К полученному гелю добавляли рассчитанное количество углеродных нанотрубок (массовое соотношение C/AIP = 0.4). И, наконец, в покрытый тефлоном автоклав из нержавеющей стали помещали полученный гель и выдерживали при 190°C в течение 24 ч под автогенным давлением. После кристаллизации твердый продукт фильтровали, промывали три раза, сушили и прокаливали при 650°C в течение 5 ч.

Иерархический ZrAPSO-34 синтезировали в соответствии с описанной выше процедурой приготовления SAPO-34 за исключением того, что после добавления углеродных нанотрубок добавляли рассчитанное количество динитрат оксоциркония (2+) гидрат (молярное соотношение $Zr/Al_2O_3 = 0.08$) к образованному гелю.

Для приготовления нанесенного иерархического цирконийсодержащего SAPO-34, обозначенного Zr/APSO-34, в деионизированной воде

растворяли измеренное количество динитрат оксоциркония (2+) гидрат, равное количеству, использованному для синтеза ZrAPSO-34, а затем суспендировали порошок иерархического SAPO-34 в растворе. После перемешивания в течение 3 ч образовавшуюся смесь сушили при 120°C в течение 12 ч, а затем прокаливали в атмосфере воздуха при 650°C в течение 5 ч.

Изучение активности и характеристик катализатора. Конверсию метанола изучали в реакторе с неподвижным слоем катализатора при 430°C и атмосферном давлении. Реактор, длиной 45 см и с внутренним диаметром 1.35 см, был изготовлен из нержавеющей стали марки 316. Для каждого эксперимента в центр реактора помещали 1 г катализатора. Реакционную смесь метанола с водой (концентрация метанола 30 мас. %) подавали в реактор с массовым расходом (WHSV) равным 4 ч^{-1} . Остальные детали методов оценки активности, а также характеристик катализаторов описаны в нашей предыдущей работе [4].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Характеристики приготовленных катализаторов. На рис. 1 показаны дифрактограммы синтезированных образцов. Обнаруженные дифракционные пики, согласно литературным данным [1, 10], характерны для структуры США без явных примесей. Ни в одном из модифицированных образцов не наблюдалось дополнительных пиков, связанных с цирконием, что доказывает внедрение Zr в структуру ZrAPSO-34 и высокую дисперсность Zr на внешней поверхности и в мезопорах Zr/APSO-34. Однако наблюдалось небольшое различие в интенсивности пиков. У модифицированных образцов иерархического SAPO-34 обнаруживалась немного меньшая интенсивность сигналов по сравнению с исходным образцом, особенно в случае с образцом, синтезированным методом пропитки. Данный факт свидетельствует о том, что кристаллическая структура SAPO-34 частично разрушена и/или поровая структура SAPO-34 полностью заполнена или частично сужена частицами циркония [4]. Добавление частиц Zr в исходный гель SAPO-34 могло ускорить образование затравок и замедлить рост кристалла, что приводит к снижению степени кристалличности [11]. С другой стороны, меньшая кристалличность Zr/APSO-34 может быть в какой-то степени связана с более высоким поглощением рентгеновских лучей поверхностью цирконисодержащего SAPO-34, которое обусловлено значением коэффициента поглощения Zr [12, 13]. Более того, исходя из рис. 1б, следует заметить, что добавление циркония в исходный гель вызывает сдвиг главного пика в область меньших углов, из чего можно сделать вывод об успешном внедрении Zr в решетку SAPO-34. Внедрение больших катионов,

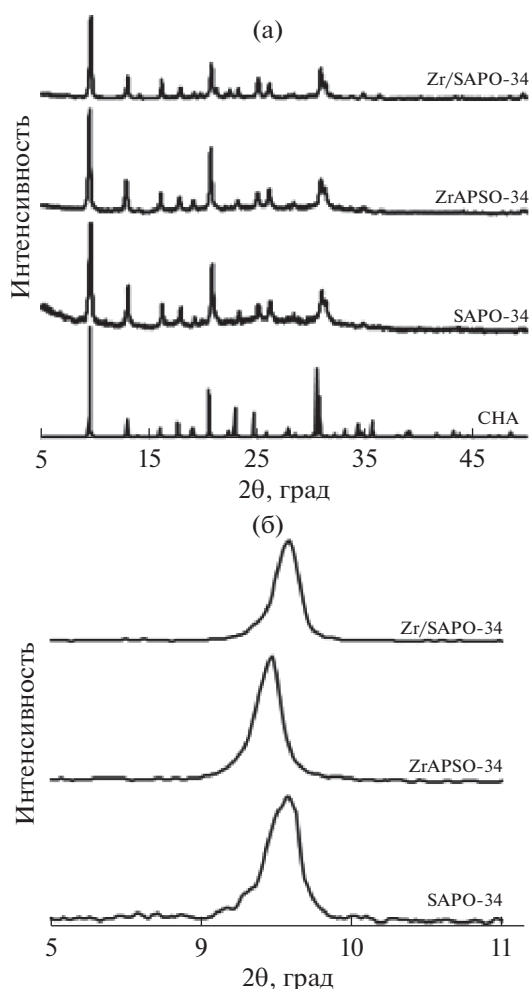


Рис. 1. Дифрактограммы образцов катализаторов, диапазон углов 2θ (а) с 5° до 50° и (б) с 8° до 11°.

таких как Zr^{4+} , приводит к изменению решетки цеолита и, следовательно, к изменению параметра элементарной ячейки, проявляющегося в сдвиге главного пика в область меньших углов [14].

СЭМ-изображения катализатора (не приведены в работе) демонстрируют, что все образцы имели кристаллы с типичной, похожей на куб, ромбоэдрической морфологией, которая характерна для структуры CHA. Из ПЭМ-изображений (рис. 2) видно, что образцы имеют похожие на канал мезопоры, открытые к внешней поверхности и проходящие через внутреннюю часть кристалла.

Общее количество и поверхностную концентрацию циркония определяли методами рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (ЭРС) соответственно. Как можно увидеть в табл. 1, общее количество циркония в обоих модифицированных цирконием образцах было близко по значению, в то время как концентрация Zr на поверхности в ZrAPSO-34 значительно ниже, чем в Zr/SAPO-34, что указывает на внедрение большего количества частиц циркония в решетку SAPO-34 в образце ZrAPSO-34.

На рис. 3 показаны изотермы адсорбции азота и распределение радиуса пор в синтезированных образцах. Изотермы адсорбции катализаторов представляют собой смесь изотерм I и IV типов с петлей гистерезиса при $P/P_0 > 0.5$, демонстрируя присутствие не только микропор, но и мезопор [1, 15]. Распределение размера пор всех образцов характеризовалось двумя пиками около 12 и 35 нм, характерных для мезопор. Меньший диаметр мезопор разумно согласуется с диаметром нанотрубок, использованных в качестве мезопористого темплата. Более крупные мезопоры могли быть получены в результате агрегации частиц углеродных нанотрубок и/или сборки кристаллитов.

В табл. 2 показаны текстурные свойства образцов. В случае ZrAPSO-34 удельная поверхность и общий объем пор были 468 m^2/g и 0.636 cm^3/g соответственно, что несколько меньше, чем у SAPO-34. Это может быть вызвано небольшим снижением степени кристалличности после внедрения ча-

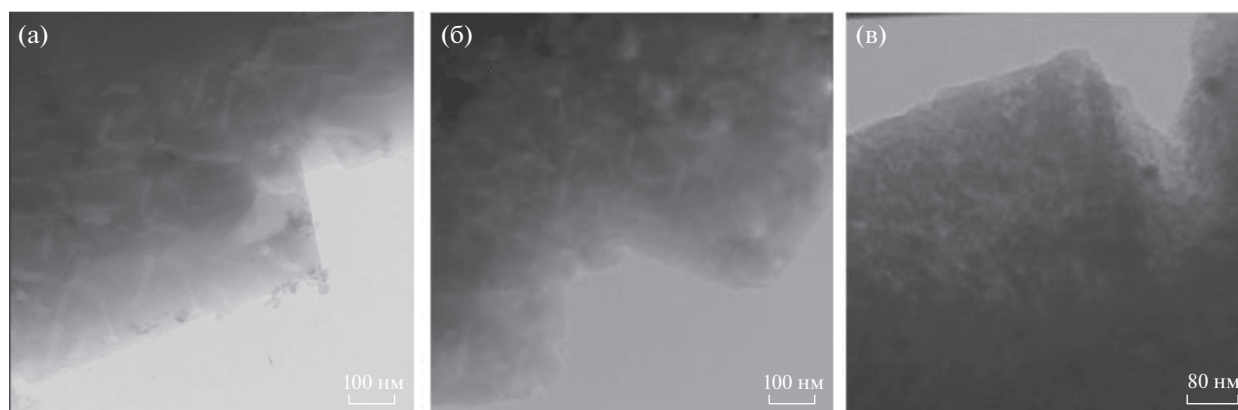


Рис. 2. ПЭМ-изображения образцов: (а) SAPO-34, (б) ZrAPSO-34 и (в) Zr/SAPO-34.

Таблица 1. Физико-химические свойства образцов

Образец	Степень кристалличности, % ^а	Общее количество Zr, % ^б	Концентрация поверхностного Zr, % ^в	Количество кислотных центров, ммоль/г ^г	
				слабые	сильные
SAPO-34	100	—	—	0.806	1.142
ZrAPSO-34	99	1.60	1.42	0.785	1.011
Zr/SAPO-34	90	1.84	3.02	0.607	0.770

^аОпределено с помощью рентгенофазового анализа, ^бизмерено методом РФА, ^визмерено методом ЭРС, ^гопределено с помощью ТПД.

стиц Zr в решетку SAPO-34. Кроме того, значения и удельной поверхности ($S_{\text{ВЕТ}}$, S_{ext} , S_{micro}), и объема пор (V_p , V_{micro} , V_{meso}) у Zr/SAPO-34 были ниже, чем эти значения у SAPO-34 и ZrAPSO-34, по причине полной блокировки и/или сужения пор частицами Zr после пропитки. Также можно заметить, что объем мезопор у Zr/SAPO-34 в сравнении с объемом микропор снизился сильнее. Это доказывает, что в мезопорах находится большее количество частиц циркония, согласно результатам ПЭМ.

Результаты ТПД аммиака (рис. 4 и табл. 1) свидетельствуют о снижении количества и силы кислотных центров после модификации SAPO-34 цирконием. Согласно результатам ТПД аммиака, количество и сила кислотных центров снижалась в ряду SAPO-34 > ZrAPSO-34 > Zr/SAPO-34. Ре-

зультаты для Zr/SAPO-34 демонстрируют наименьшее количество кислотных центров по сравнению с ZrAPSO-34 и SAPO-34 из-за того, что частицы Zr накрывают внешние кислотные центры и/или происходит блокировка пор, которая приводит к тому, что некоторые кислотные центры в порах недоступны для NH_3 . С другой стороны, в ZrAPSO-34 атомы Zr, внедренные в структуру SAPO-34, взаимодействуют с мостиковым ОН и, в некоторой степени, проявляют свойства внедренного Al, таким образом оказывая отрицательное влияние на количество кислотных центров [16].

Испытание активности. Для исследования влияния модификацией Zr на каталитическую активность иерархического SAPO-34 реакцию МТО проводили при 430°C и атмосферном давлении.

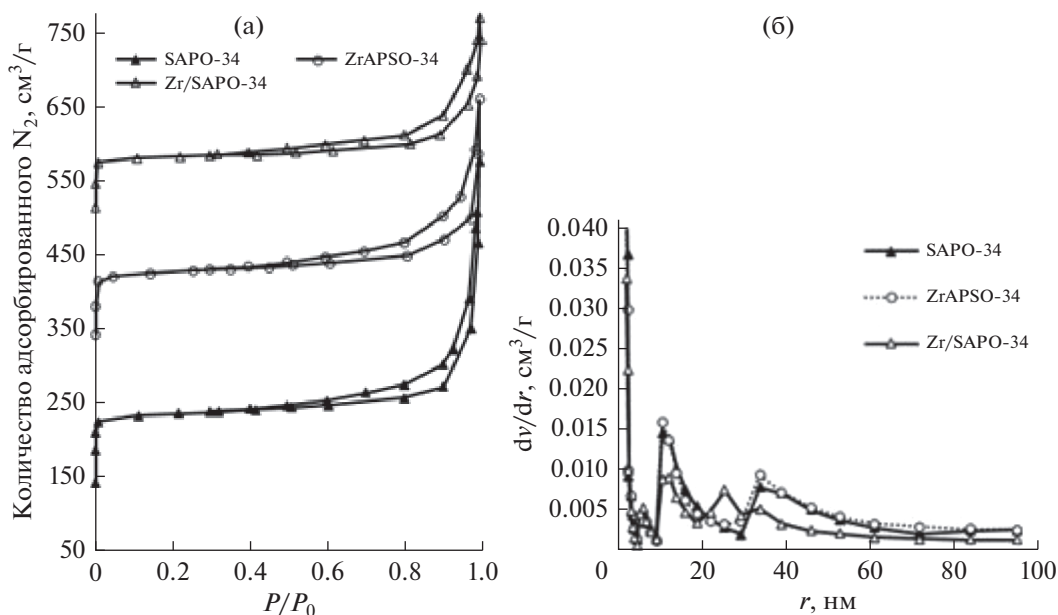


Рис. 3. (а) Изотермы адсорбции азота и (б) распределение пор по размеру (БДХ) образцов катализаторов.

Таблица 2. Текстульные свойства синтезированных образцов

Катализатор	Удельная поверхность, м ² /г			Объем пор, см ³ /г		
	$S_{\text{ВЕТ}}$	$S_{\text{ext}}^{\text{б}}$	$S_{\text{micro}}^{\text{б}}$	$V_{\text{p}}^{\text{а}}$	$V_{\text{micro}}^{\text{б}}$	$V_{\text{meso}}^{\text{в}}$
SAPO-34	475	77	398	0.671	0.215	0.456
ZrAPSO-34	468	74	394	0.636	0.225	0.411
Zr/SAPO-34	424	41	383	0.494	0.199	0.295

^а V_{p} , суммарный объем пор, ^бвнешняя удельная поверхность, поверхность и объем микропор рассчитаны методом *t*-plot, ^вобъем мезопор был рассчитан как разница общего объема пор и объема микропор.

На рис. 5 показана зависимость конверсии метанола в присутствии трех катализаторов от времени реакции. Начальная степень превращения на всех катализаторах была одинакова и равнялась почти 100%. Однако можно заметить, что все три катализатора характеризовались разным временем работы в реакции МТО. Время стабильного превращения метанола у SAPO-34 было около 140 мин, в то время, как для ZrAPSO-34 значение возрастало, а для Zr/SAPO-34 – снижалось, составляя 201 и 125 мин соответственно. Это доказывает, что модификация Zr методом изоморфного замещения может увеличить время работы SAPO-34 в реакции МТО.

Деактивация SAPO-34 в реакции МТО происходит из-за образования и иммобилизации кокса в порах и полостях, что приводит к ограничению массопереноса и отравлению кислотных центров. На рис. 6 показаны результаты ТГА анализа, использованного в данной работе для измерения содержания кокса для трех образцов катализаторов после реакции МТО. На кривых ТГА всех образцов в диапазоне 25–900°C находятся

две области потери массы. Первая потеря массы, возникающая при температурах ниже 200°C, происходит из-за десорбции физически адсорбированной воды, в то время, как вторая, при температурах выше 200°C, связана с выгоранием углеродных отложений и кокса [2, 17]. Снижение массы из-за выжига кокса в образцах SAPO-34, ZrAPSO-34 и Zr/SAPO-34 составляло 15.91, 13.66 и 12.82 мас. % соответственно. Эти результаты свидетельствуют о том, что количество образующегося кокса в катализаторах SAPO-34, модифицированных цирконием, меньше, чем у исходного SAPO-34.

Увеличение времени работы ZrAPSO-34 в ходе реакции МТО может быть связано с уменьшением силы и количества кислотных центров. Уменьшение силы кислотных центров способствует снижению скорости химических реакций, и, соответственно, уменьшает скорость образования кокса. С другой стороны, снижение концентрации кислотных центров приводит к увеличению расстояния между центрами. Благодаря этому в ходе диффузии интермедиаты вступают в

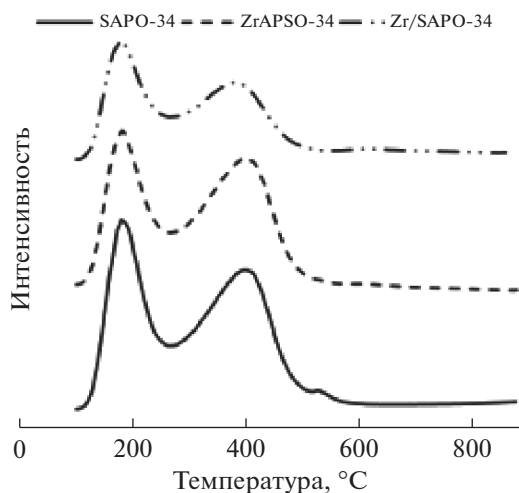


Рис. 4. Кривые ТПД аммиака для образцов катализаторов.

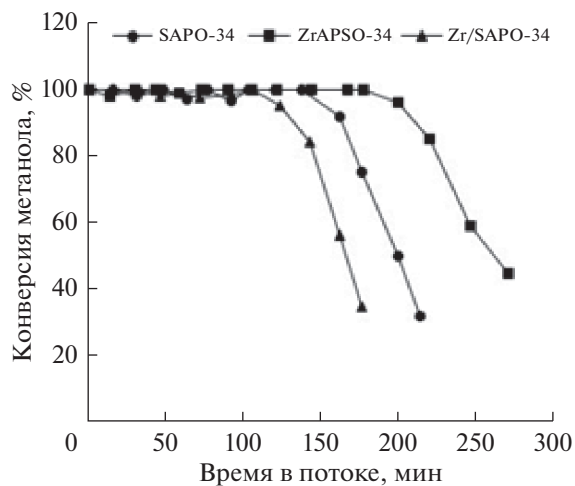


Рис. 5. Зависимость конверсии метанола от времени в потоке на разных катализаторах.

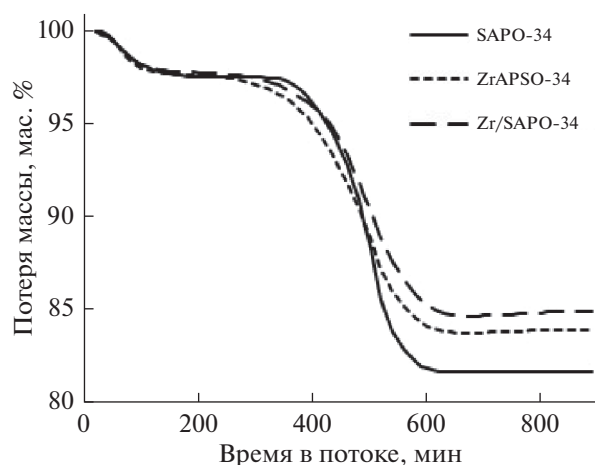


Рис. 6. Кривые ТГА катализаторов после реакции МТО.

меньшее количество последовательных химических реакций, что приводит к снижению скорости образования кокса [18]. Принимая во внимания результаты СЭМ, большее время работы Zr/SAPO-34 также может быть связано с меньшим размером кристаллитов данного образца, что облегчает диффузию прекурсоров кокса из объема кристаллов [1, 5]. С другой стороны, хотя кислотность и содержание кокса в Zr/SAPO-34 были ниже, чем в исходном SAPO-34, его время работы было меньше. Таким образом, возникает вопрос: почему время работы Zr/SAPO-34 было меньше, хотя содержание кокса после реакции МТО также меньше, чем в SAPO-34? Различия в текстурных свойствах этих двух катализаторов могут быть логичным объяснением. Как показали результаты ПЭМ и низкотемпературной адсорбции азота, за счет распределения частиц циркония в мезопорах и на внешней поверхности SAPO-34 может возникать блокировка некоторых микропор и/или сужение мезопор. Блокировка некоторого количества микропор частицами циркония приводит к тому, что данные поры вместе с их кислотными центрами становятся недоступными для метанола. С другой стороны, сужение мезопор может вызывать уменьшение переноса прекурсоров кокса, образующихся внутри мезопоры, из объема кристалла (на внешнюю поверхность). Вот почему Zr/SAPO-34 дезактивировался даже при небольшой степени коксования.

На рис. 7 показана зависимость селективности образования этилена и пропилена от времени в потоке на изученных катализаторах. Можно отметить, что модификация цирконием способствует увеличению начальной селективности по этилену. Начальная селективность по этилену на трех катализаторах снижается в порядке Zr/SAPO-34 > Zr/SAPO-34 > SAPO-34, составляя

39.5, 36 и 33.5% соответственно. При этом начальная селективность по пропилену на разных катализаторах практически одинакова и составляет 28%. Можно сделать вывод, что модификация Zr главным образом приводит к увеличению селективности по этилену. С увеличением времени реакции селективность по этилену на всех катализаторах сначала возрастает, достигает максимального значения, а затем убывает, в то время как селективность по пропилену непрерывно убывает на протяжении всего времени реакции. Увеличение селективности по этилену с течением времени в потоке связано с диффузионными ограничениями в порах кристаллов SAPO-34, возникающими из-за накопления объемных углеводородов в полости цеолита по ходу реакции. Эти объемные углеводороды препятствуют диффузии крупных молекул реагентов и продуктов, вызывая сдвиг в селективности в сторону этилена, поскольку он является менее объемной молекулой [10].

Принято считать, что образование этилена и пропилена в реакции МТО происходит согласно механизму “hydrocarbon pool” (HP). В данном механизме в качестве активных центров рассматривают кислотные центры и активные органические соединения, известные как HP. Двумя наиболее активными HP типами частиц в реакции МТО являются ароматические углеводороды, такие как полиметилбензолы, и высшие олефины, через которые реализуются два различных маршрута реакции, известные как олефиновый и ароматический циклы. Полагают, что этилен в основном образуется в ходе ароматического цикла в результате отщепления алкильных заместителей ароматических соединений, в то время как пропилен – в основном в результате реакции метилирования и за счет крекинга в олефиновом цикле. Механизм олефинового цикла контролируется слабыми Бренстедовскими кислотными центрами цеолита, на которых затруднено образование ароматических углеводородов [18, 19]. Результаты, показанные на рис. 5, указывают на 100% первоначальную конверсию метанола на всех трех катализаторах. Это свидетельствует о том, что сила и количество кислотных центров достаточны для реакции МТО. Более того, селективность по пропилену непрерывно снижается с ростом времени в потоке, что противоречит олефиновому циклу. Таким образом становится очевидно, что ароматический цикл является управляющим механизмом реакции.

Согласно литературным данным [18, 19], пониженная кислотность SAPO-34 должна способствовать увеличению образования пропилена в реакциях олефинового цикла и способствовать снижению образования этилена. Тем не менее, результаты МТО указывают на то, что образцы Zr/SAPO-34 и Zr/SAPO-34, с меньшей по сравне-

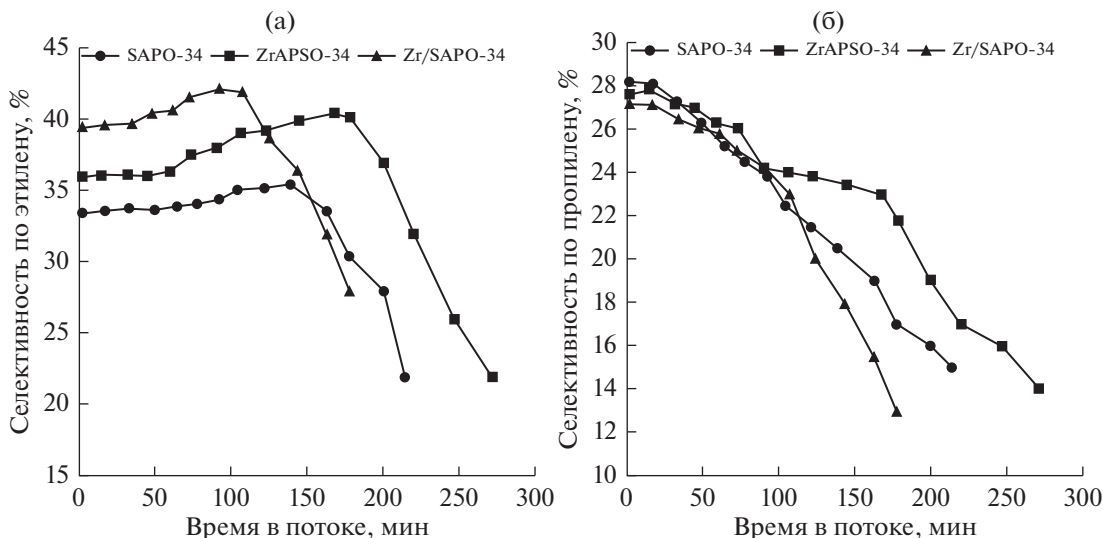


Рис. 7. Зависимость селективности по (а) этилену и (б) пропилену от времени в потоке для разных катализаторов.

нию с SAPO-34 кислотностью, характеризуются большей селективностью по этилену на начальном этапе реакции. Эти результаты согласуются с приведенным выше выводом о том, что ароматический цикл является управляющим механизмом реакции. По этой причине можно отметить, что увеличение селективности по этилену на модифицированных образцах не связано с кислотностью модифицированного катализатора.

Хотя конверсия метанола на всех трех катализаторах была одинаковой на начальном этапе, селективность по этилену различалась. Это значит, что активные частицы НР, образующиеся в канале катализатора, были различны. В связи с этим для установления структуры органических соединений в каналах SAPO-34 использовали ГХ-МС. На рис. 8 показаны хроматограммы образовавшихся органических соединений на трех катализаторах после 5 минут реакции. Исходя из рис. 8 можно отметить, что первоначально образующиеся органические соединения главным образом состоят из метилбензолов и метилнафталинов. Низшие метилбензолы являются активными НР частицами для образования этилена в ходе ароматического цикла, в то время как кислородсодержащие соединения и метилнафталины могут быть причиной дезактивации SAPO-34 [20–22]. По сравнению с SAPO-34, на ZrAPSO-34 и Zr/SAPO-34 образуется больше метилбензолов, особенно с меньшим количеством метильных заместителей. С другой стороны, рассматривая результаты для образцов Zr/SAPO-34 и ZrAPSO-34 на рис. 8, можно заключить, что большее количество низших метилбензолов образуется на Zr/SAPO-34. Это означает, что частицы циркония в мезопорах и на внешней поверхности SAPO-34,

доступные для молекул метанола, были более активны в образовании метилбензолов в сравнении с внедренными частицами циркония, менее доступными для молекул реагента. В сочетании с результатами МТО, где Zr/SAPO-34 продемонстрировал бóльшую в сравнении с Zr/APSO-34 селективность по этилену, можно сделать вывод о том, что частицы циркония способствуют образованию метилбензолов, которые выступают в роли активных частиц НР в образовании этилена в ароматическом цикле.

Таким образом, иерархический SAPO-34 был модифицирован цирконием с помощью методов изоморфного замещения и пропитки. С одной стороны, модификация SAPO-34 изоморфным замещением способствует увеличению времени работы из-за снижения кислотности и уменьшения размера кристаллитов SAPO-34, в то время как модификация SAPO-34 методом пропитки приводит к снижению срока эксплуатации за счет блокировки мезопор и/или сужения мезопор частицами циркония. С другой стороны, модификация SAPO-34 обоими методами способствует образованию низших метилбензолов, которые выступают в роли активных НР частиц для образования этилена по ароматическому циклу. На SAPO-34, модифицированном методом пропитки, образуется большее количество низших метилбензолов по сравнению с изоморфно замещенным SAPO-34, свидетельствуя о том, что частицы циркония являются активными центрами образования низших метилбензолов.

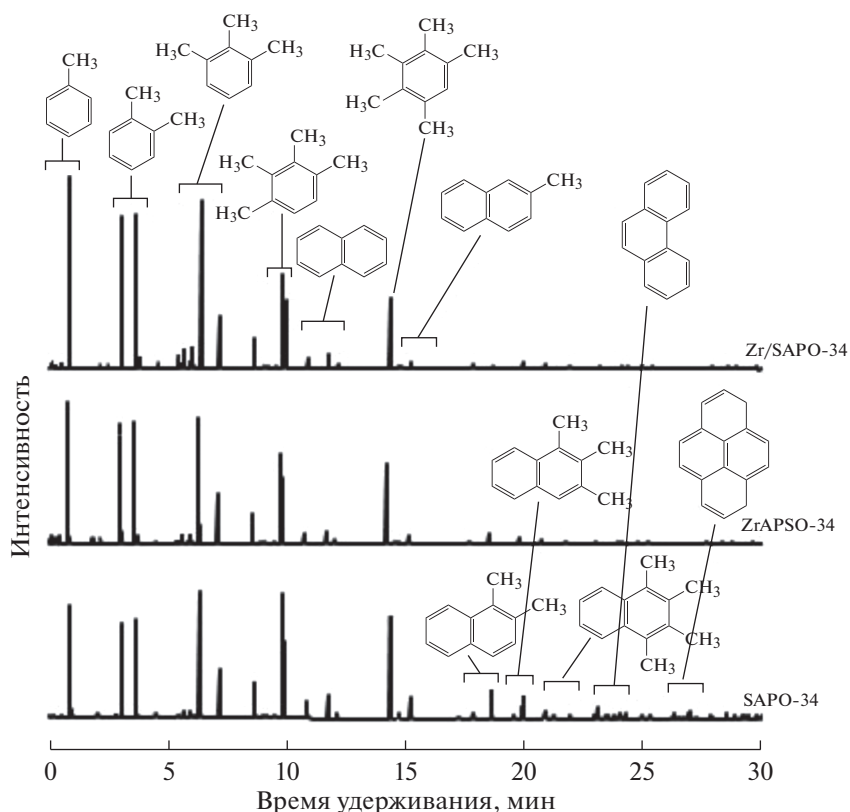


Рис. 8. Хроматограммы образовавшихся углеводородов на трех катализаторах через 5 мин реакции.

БЛАГОДАРНОСТИ

Мы высоко ценим финансовую поддержку Chemical Engineering Center of Excellence at Tarbiat Modares University и Quchan University of Advanced Technology.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы декларируют отсутствие конфликта интересов.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Ali Zeinali Varzaneh <https://orcid.org/0000-0001-8673-0263>

Jafar Towfighi <https://orcid.org/0000-0003-4203-3102>

Mojtaba Saei Moghaddam <https://orcid.org/0000-0001-6834-5046>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Varzaneh A.Z., Towfighi J., Sahebdehfar S., Bahrami H. // J. Anal. Appl. Pyrol. 2016. V. 121. P. 11.
2. Dai W., Wu G., Li L., Guan N., Hunger M. // ACS Catalysis. 2013. V. 3. P. 588.
3. Varzaneh A.Z., Towfighi J., Mohamadizadeh A. // J. Anal. Appl. Pyrol. 2014. V. 107. P. 165.
4. Varzaneh A.Z., Towfighi J., Sahebdehfar S. // Micropor. Mesopor. Mater. 2016. V. 236. P. 1.
5. Chen D., Moljord K., Fuglerud T., Holmen A. // Micropor. Mesopor. Mater. 1999. V. 29. P. 191.
6. Qiu Y., Wang L., Zhang X., Liu G. // RSC Advances. 2015. V. 5. P. 78238.
7. Varzaneh A.Z., Towfighi J., Kootenaee A.H.S., Mohamadizadeh A. // React. Kinet. Mech. Cat. 2015. V. 115. P. 719.
8. Kang M. // J. Mol. Catal. A. Chem. 2000. V. 160. P. 437.
9. Jung S.H., Lee J.-H., Yoon J.W., Hwang J.-S., Park S.-E., Chang J.-S. // Micropor. Mesopor. Mater. 2005. V. 80. P. 147.
10. Wang P., Lv A., Hu J., Xu J., Lu G. // Micropor. Mesopor. Mater. 2012. V. 152. P. 178.
11. Jung S.H., Lee J.H., Chang J.-S. // Micropor. Mesopor. Mater. 2008. V. 112. P. 178.
12. Zakaria Z.Y., Linnekoski J., Amin N.A.S. // Chem. Eng. J. 2012. V. 207–208. P. 803.
13. Varzaneh A.Z., Moghaddam M.S., Darian J.T. // Pet. Chem. 2018. V. 58. P. 13.
14. Cui Q., Wang S., Wei Q., Mu L., Yu G., Zhang T., Zhou Y. // Fuel. 2019. V. 237. P. 597.
15. Sun Q., Wang N., Guo G., Chen X., Yu J. // J. Mater. Chem. A. 2015. V. 3. P. 19783.

16. Hou X., Zhu W., Tian Y., Qiu Y., Diao Z., Feng F., Zhang X., Liu G. // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2019. V. 276. P. 41.
17. Varzaneh A.Z., Kootenaei A.H.S., Towfighi J., Mohamadizadeh A. // *J. Anal. Appl. Pyrol.* 2013. V. 102. P. 144.
18. Hu X., Yuan L., Cheng S., Luo J., Sun H., Li S., Li L., Wang C. // *Catal. Commun.* 2019. V. 123. P. 38.
19. Wang C.-M., Wang Y.-D., Du Y.-J., Yang G., Xie Z.-K. // *Catal. Sci. Technol.* 2015. V. 5. P. 4354.
20. Zhou J., Zhang J., Zhi Y., Zhao J., Zhang T., Ye M., Liu Z. // *Ind. & Eng. Chem. Res.* 2018. V. 57. P. 17338.
21. Song W., Fu H., Haw J.F. // *J. Phys. Chem. B.* 2001. V. 105. P. 12839.
22. Borodina E., Sharbini Harun Kamaluddin H., Meirer F., Mokhtar M., Asiri A.M., Al-Thabaiti S.A., Basahel S.N., Ruiz-Martinez J., Weckhuysen B. M. // *ACS Catalysis.* 2017. V. 7. P. 5268.