

УДК 542.931:66.095.253.097.3:661.183.6:547.532:547.313.2

СИНТЕЗ МОДИФИЦИРОВАННОГО КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ПРОЦЕССА ЖИДКОФАЗНОГО АЛКИЛИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА ЭТИЛЕНОМ

© 2020 г. Д. А. Шавалеев¹, М. Л. Павлов², Р. А. Басимова², А. А. Садовников³, В. В. Судьин⁴, Е. М. Смирнова⁵, Н. Р. Демихова⁵, Ю. В. Григорьев⁶, А. Л. Максимов³, Е. Р. Наранов³, *

¹ООО “SNHGroup”, Салават, Башкортостан, 453261 Россия

²Научно-технический центр “Газпром нефтехим Салават”, Салават, Башкортостан, 453256 Россия

³Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, 119991 Россия

⁴Институт металлургии и материаловедения им. А.А. Байкова РАН, Москва, 119334 Россия

⁵Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина, Москва, 119991 Россия

⁶Институт кристаллографии им. А.В. Шубникова РАН, Москва, 119333 Россия

*E-mail: naranov@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 25.04.2020 г.

После доработки 05.05.2020 г.

Принята к публикации 12.05.2020 г.

Синтезированы высокоэффективные катализаторы процесса жидкофазного алкилирования бензола этиленом на основе цеолита Y без связующих веществ. Модифицирование осуществляли обработкой водными растворами соляной и лимонной кислот для удаления из его состава внеклеточного алюминия, образующегося при частичном деалюминировании цеолита Y. Синтезированные катализаторы были испытаны в алкилировании бензола этиленом при температуре 200°C, давлении 2.5 МПа, мольном соотношении бензол : этилен 5 : 1, объемной скорости подачи бензола 5 ч⁻¹. При использовании модифицированного катализатора содержание этилбензола (ЭБ) в алкилате увеличивается на 27%, а селективность по ЭБ – на 5%, по сравнению с исходным цеолитом Y.

Ключевые слова: синтез катализаторов, цеолит Y без связующих веществ, алкилирование, бензол, этилен, этилбензол

DOI: 10.31857/S0028242120050184

В настоящее время среди процессов алкилирования производство ЭБ занимает одно из ведущих мест, поскольку большая часть получаемого продукта используется в производстве стирола [1]. Около 40% ЭБ все еще получают с помощью устаревшего процесса алкилирования по Фриделю–Крафтсу с использованием хлорида алюминия [2]. Использование последнего создает серьезные экологические и эксплуатационные проблемы (высокая коррозионность среды и значительное количество химически загрязненных стоков). Поэтому, в последние 40 лет большое внимание уделяется получению ЭБ с использованием гетерогенных цеолитсодержащих катализаторов [3–6].

С 1990 г., благодаря успехам в области гетерогенного катализа, появились благоприятные условия (в т.ч. из-за лоббирования экологических активистов) для создания процесса получения алкилароматических углеводородов (УВ) по малоотходной, исключаящей загрязнение окружающей среды, технологии. Катализаторы алкилирования ароматических УВ этиленом должны обладать определенным набором свойств, позволяющих полу-

чать ЭБ с высокими выходами и с наименьшим коксообразованием [7–9]. В настоящее время изучение цеолитсодержащих компонентов твердокислотных катализаторов ведется достаточно активно [10–18]. Поэтому разработка гетерогенных катализаторов и создание на их основе непрерывного, безотходного процесса алкилирования имеет большое практическое и экологическое значение, а также представляет несомненный научный интерес [6, 12, 18–20]. Известны технологии получения ЭБ компаний “Mobil-Badger”, “Lummus-UOP”, “CDTech”, “DowChemical” [5]. В России созданием цеолитсодержащих катализаторов и технологий процессов алкилирования бензола этиленом и трансалкилирования бензола диэтилбензолами ранее занимались в ГрозНИИ, а сейчас – в ИНХС РАН и НТЦ ООО “Газпром нефтехим Салават” [6]. В последние годы наблюдается тенденция к переходу от газофазного к жидкофазному алкилированию бензола этиленом [6]. Данный процесс характеризуется большим выходом ЭБ, меньшим расходом и продолжительным межре-

Таблица 1. Условия получения и свойства катализатора НУ

| Показатели | НУ-ВФ |
|--|-------|
| Количество ионообменных обработок | Три |
| Температура прокаливания после обработки, °С | 600 |
| Степень обмена катионов Na ⁺ на H ⁺ | 0.96 |
| Содержание Na ₂ O в цеолите, мас. % | 0.46 |
| Равновесная адсорбционная емкость, см ³ /г, по парам: | |
| воды | 0.26 |
| бензола | 0.32 |
| Степень кристалличности цеолита, % | 0.98 |
| Модуль цеолита по данным РФА, моль/моль | 7.1 |

генерационным периодом эксплуатации катализатора.

Цель настоящей работы – изучение модифицирования катализатора НУ-ВФ, представляющего собой цеолит Y, не содержащий связующих веществ, в кислотной форме для процесса жидкофазного алкилирования бензола этиленом.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза цеолита НУ использовали методику, описанную в [22]; степень кристалличности полученного цеолита с силикатным модулем SiO₂/Al₂O₃, равным 5.5, составляла ~100%. Натриевую форму переводили в протонную H⁺-форму путем ионного обмена раствором нитрата аммония (1 М).

Модифицирование цеолита НУ осуществляли обработкой водными растворами соляной или лимонной кислот для удаления внеклеточного алюминия, образующегося при частичном dealюминировании цеолита. Обработку проводили растворами кислот с концентрацией 0.1; 0.3; 0.5 и 0.9 н при температуре 90°C, в течение 1 ч и соотношении гранулы/раствор = 1 : 7 (по объему). После обработки образцы промывали деионизированной водой, сушили при температуре 140°C в течение 4 ч и прокаливали в воздушной среде при температуре 600°C в течение 3 ч. Условия получения и свойства цеолита НУ приведены в табл. 1. Образцы, полученные с помощью кислотной обработки без связующих компонентов, были маркированы как НУ-ВФ (binder-free).

Содержание натрия в образцах определяли путем перевода оксида натрия из цеолита или катализатора в раствор воздействием на образцы плавиковой кислотой, с дальнейшим исследованием полученного раствора методом пламенной фотометрии с помощью анализатора ПФА-311

Фазовый состав, модуль цеолита и катализаторов определяли методом рентгенофазового анализа (РФА) на рентгеновском дифрактометре PHILIPS PW1800. Модуль цеолита рассчитывали согласно методике, описанной в [23].

Для определения равновесной адсорбционной емкости цеолитов использовали эксикаторный метод, основанный на определении величины полного насыщения цеолита парами адсорбата (воды, бензола или *n*-гептана), в стандартных условиях испытания (температура 25°C, $P/P_s = 0.8$).

Кислотные свойства катализаторов исследовали методом термопрограммированной десорбции аммиака ТПД NH₃.

Текстурные характеристики образцов определяли методом низкотемпературной адсорбции азота (77 К) с использованием прибора ASAP 2020 (“Micromeritics”). Перед анализом образцы вакуумировали 6 ч при 350°C. Удельная поверхность была рассчитана по БЭТ при относительном парциальном давлении $P/P_0 = 0.2$; общий объем пор определен по ВЖН при относительном парциальном давлении $P/P_0 = 0.95$ по ветви адсорбции.

Регистрацию спектров ЯМР ²⁷Al производили на спектрометре Bruker AVANCE II 400 с магнитным полем 9.4 Тл, что соответствует рабочим частотам $\nu^{27}\text{Al} = 104.23$ МГц. Спектры записывали для воздушно сухих образцов при вращении под магическим углом (54.7°) с частотой 12 кГц (ротор 4 мм ZrO₂). В качестве внешнего стандарта (0 м.д.) использовался 1 М-ный водный раствор Al(NO₃)₃. Для регистрации спектров применялась одноимпульсная последовательность (15° импульс). Период повторения импульсной последовательности составлял 0.5 с. Количество повторов – 2048.

Просвечивающие электронные микрофотографии (ПЭМ) образцов цеолитов выполнены на приборе FEI TecnaI Osiris, ускоряющее напряжение 200 кВ.

Морфологию синтезированных материалов и катализаторов изучали методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) на приборе Carl Zeiss NVision 40 со встроенными детекторами: InstrumentsX-Maxdetector и EsB – детектор обратно рассеянных электронов. Увеличение до 500 000×, пространственное разрешение 4 нм при 30 кВ.

Реакцию алкилирования бензола этиленом (чистота 99.9 об. %) изучали на лабораторной установке, оборудованной реактором проточного типа, при следующих условиях проведения испытаний: температура 200°C; давление 2.5 МПа; объемная скорость по бензолу 5 ч⁻¹; мольное соотношение бензол/этилен 5/1. Пробу отбирали через 1 ч после выхода установки на режим.

Продукты реакции анализировали на хроматографе “Кристаллюкс 4000” с пламенно-иони-

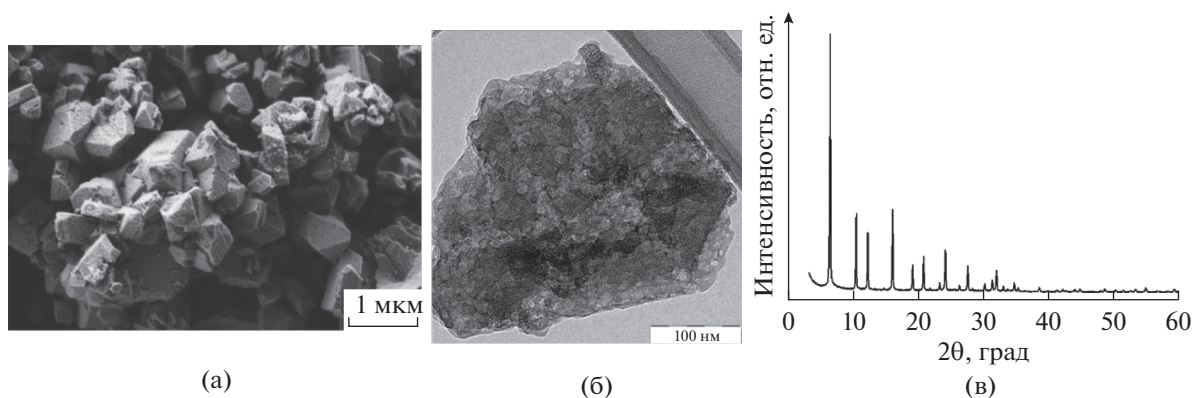


Рис. 1. Микрофотографии РЭМ (а) и ПЭМ (б), рентенограмма синтезированного цеолита НУ (в).

зационным детектором, кварцевой капиллярной колонкой размером 60 м × 0.32 мм × 1.0 мкм с неподвижной фазой ZB-1. Обработку результатов проводили на программно-аппаратном комплексе по методу “внутренней нормализации”.

Для оценки работы катализаторов в реакции жидкофазного алкилирования бензола этиленом использовали следующие показатели: конверсия бензола (Б), выход ЭБ от теоретического, селективность по ЭБ.

1. Конверсия бензола (степень превращения бензола), K_B , %, рассчитывали по формуле:

$$K_B = \frac{C_{исх}^B - C_{экс}^B}{C_{исх}^B} \times 100,$$

где: $C_{исх}^B$ – массовая доля бензола в исходном сырье, мас. %; $C_{экс}^B$ – массовая доля бензола в алкилате, мас. %.

2. Выход ЭБ – показатель, характеризующий полноту использования сырья в процессе алкилирования, $X_{теор}^{ЭБ}$, %, рассчитывается по формуле:

$$X_{теор}^{ЭБ} = \frac{C_{экс}^{ЭБ}}{X_{теор}^{ЭБ}} \times 100,$$

где: $C_{экс}^{ЭБ}$ – массовая доля ЭБ в алкилате, мас. %; $X_{теор}^{ЭБ}$ – теоретический (расчетный) выход ЭБ, %.

3. Теоретический выход этилбензола, %, рассчитывается по формуле:

$$X_{теор}^{ЭБ} = \frac{\mu^{ЭБ}}{\frac{B}{Э} \mu^B + \mu^Э} \times 100,$$

где: $\mu^{ЭБ}$, μ^B , $\mu^Э$ – молярные массы соответственно ЭБ, Б и Э, кг/кмоль; $\frac{B}{Э}$ – мольное соотношение Б/Э, моль/моль.

4. Селективность по ЭБ – относительная концентрация ЭБ в расчете на продукты реакции, %, рассчитывается по формуле:

$$\delta^B = \frac{C_{экс}^{ЭБ} C_{исх}^B}{(C_{исх}^B - C_{экс}^B)} \times 100,$$

где: $C_{исх}^B$ – массовая доля бензола в исходном сырье, %; $C_{экс}^B$ – массовая доля бензола в алкилате, %; $C_{экс}^{ЭБ}$ – массовая доля ЭБ в алкилате, %.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение морфологии и кристалличности исходного образца НУ проводили методом РЭМ, ПЭМ и РФА (рис. 1). Результаты показали, что синтезированный образец обладал высокой степенью кристалличности, средний размер кристаллитов составлял ~ 300 нм, что соответствовало значению, полученному с помощью уравнения Шеррера: $D(\text{Å}) \sim 0.94\lambda/\Delta(2\theta)\cos(\theta)$ (0.94 – постоянная Шеррера, $\Delta(2\theta)$ – ширина рефлекса на полувысоте, θ – угол дифракции).

С помощью ПЭМ было установлено, что кислотная обработка (как соляной, так и лимонной кислотой) существенно не оказывает влияние на размер кристаллитов. Тем не менее, морфология цеолита претерпела изменения: грани кристаллитов аморфизовались в результате частичного растворения в кислотах (рис. 2). Полученные результаты согласуются с предыдущими исследованиями в данной области [21].

Влияние кислотной обработки на изменения цеолитного модуля оценивали с помощью элементного и рентгенофазового анализа. В табл. 2 приведены текстурные характеристики и данные о химическом составе и модуле образцов катализаторов до и после кислотной обработки.

Силикатный модуль материалов после обработки НУ растворами кислот, как и ожидалось, воз-

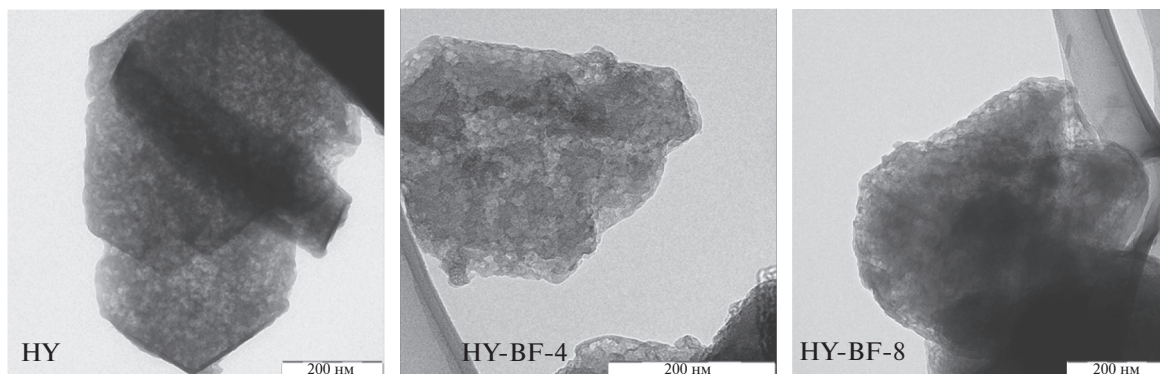


Рис. 2. Микрофотографии просвечивающей электронной микроскопии образцов НУ, НУ-ВФ-4 и НУ-ВФ-8.

растает. Рост модуля напрямую связан с деалюминированием цеолитов, причем обработка лимонной кислотой приводит к более высокой степени деалюминирования по сравнению с соляной кислотой, что вероятно связано с большей комплексообразующей способностью. Значения удельной поверхности и объема пор также существенно зависят от способа модифицирования. Так, при повышении концентрации соляной кислоты удельная поверхность заметно снижается с 650 до 510 м²/г, в то время как при использовании лимонной кислоты наблюдался максимум значений при использовании 0.1 н лимонной кислоты (705 м²/г и 0.37 см³/г).

Величина модуля, определенная по данным химического анализа, постоянно возрастает с увеличением концентрации растворов соляной и лимонной кислот, в то время как после обработки цеолита растворами соляной кислоты с концентрацией 0.1 и 0.3 н, а также 0.1 н раствором лимонной кислоты модуль катализаторов (по данным РФА) не изменяется. Это свидетельствует об удалении исключительно внеклеточного алю-

миния, а деалюминирование кристаллической структуры цеолита не происходит.

Для установления окружения атомов алюминия в материалах использовали метод ЯМР-спектроскопии твердого тела на ядрах ²⁷Al (рис. 3).

Как видно из данных, приведенных на рис. 3, в спектре ЯМР ²⁷Al исходного образца НУ присутствуют два сигнала, из которых основной сигнал при δ = 56 ppm соответствует атомам алюминия, имеющим тетраэдрическое окружение в кристаллической структуре, в то время как доля внеклеточного шестикординатного алюминия сравнительно мала. В спектрах ЯМР ²⁷Al образцов НУ-ВФ-4, полученного в результате кислотной обработки HCl (0.9 н), и НУ-ВФ-8, полученного кислотной обработкой 0.9 н лимонной кислотой, отсутствуют сигналы внеклеточного алюминия. Стоит отметить тот факт, что основной сигнал в образцах после обработки концентрированными кислотами стал более уширен, что свидетельствует о частичном деалюминировании кристаллической структуры цеолита.

Равновесные адсорбционные емкости материалов по парам воды, бензола и гептана приведены в табл. 3.

Результаты показали, что после обработки цеолита растворами кислот с концентрацией 0.1 и 0.3 н, величина адсорбционной емкости катализаторов практически не изменялась. С увеличением концентрации наблюдалось снижение адсорбционной емкости вследствие частичной аморфизации кристаллической решетки цеолита.

Анализ образцов методом ТПД аммиака показал, что наибольшей концентрацией сильных кислотных центров обладает исходный цеолит НУ. Снижение концентрации сильных кислотных центров при обработке соляной и лимонной кислотами коррелирует со степенью кристаллическости материалов (рис. 4). Стоит отметить, что для материалов, полученных с помощью лимонной кислоты, снижение концентрации сильных кислот-

Таблица 2. Физико-химические характеристики материалов

| Образец | S _{БЭТ} , м ² /г | V _{пор} , см ³ /г | Модуль по элементному анализу | Модуль по данным РФА |
|---------|--------------------------------------|---------------------------------------|-------------------------------|----------------------|
| НУ-ВФ | 650 | 0.35 | 7.1 | 7.1 |
| НУ-ВФ-1 | 630 | 0.33 | 7.2 | 7.1 |
| НУ-ВФ-2 | 605 | 0.33 | 7.7 | 7.1 |
| НУ-ВФ-3 | 570 | 0.30 | 8.1 | 7.7 |
| НУ-ВФ-4 | 510 | 0.30 | 8.6 | 8.6 |
| НУ-ВФ-5 | 705 | 0.37 | 7.7 | 7.1 |
| НУ-ВФ-6 | 670 | 0.34 | 8.6 | 7.7 |
| НУ-ВФ-7 | 650 | 0.34 | 9.2 | 8.0 |
| НУ-ВФ-8 | 610 | 0.36 | 10.9 | 9.2 |

ных центров с уменьшением pH раствора происходит постепенно, в то время как для материалов, полученных с помощью соляной кислоты не наблюдается явной закономерности. Данное наблюдение может служить косвенным подтверждением предположения о селективной экстракции внещелочного алюминия лимонной кислотой. При увеличении концентрации растворов этих кислот концентрация слабых кислотных центров практически не изменяется в случае использования лимонной кислоты.

Степень кристалличности катализаторов начинает уменьшаться после обработки 0.3 н раствором лимонной кислоты и 0.5 н раствором HCl. При этом, по данным РФА, наблюдается увеличение модуля кристаллической решетки цеолита. Следовательно, удаляется не только внещелочный алюминий, но и алюминий в кристаллической структуре цеолита. Повышение концентрации кислот приводит к дальнейшему деалюминированию катализаторов.

Катализаторы HY-BF-2 и HY-BF-5, обладающие оптимальной кислотностью и текстурными характеристиками, были выбраны для дальнейших исследований каталитических свойств. В табл. 4 приведены результаты каталитических экспериментов по жидкофазному алкилированию бензола этиленом с использованием исходного цеолита HY и модифицированных катализаторов HY-BF-2 и HY-BF-5.

При использовании катализаторов HY-BF-2 и HY-BF-5 основные показатели процесса – конверсия бензола, концентрация ЭБ в алкилате, выход ЭБ и селективность по ЭБ оказались выше по сравнению с исходным цеолитом HY.

Полученные результаты, прежде всего свидетельствуют о том, что в данном процессе концентрация сильных кислотных центров катализатора не является ключевой характеристикой. Суммарная кислотность вкупе с развитой поверхностью определяет высокую каталитическую активность.

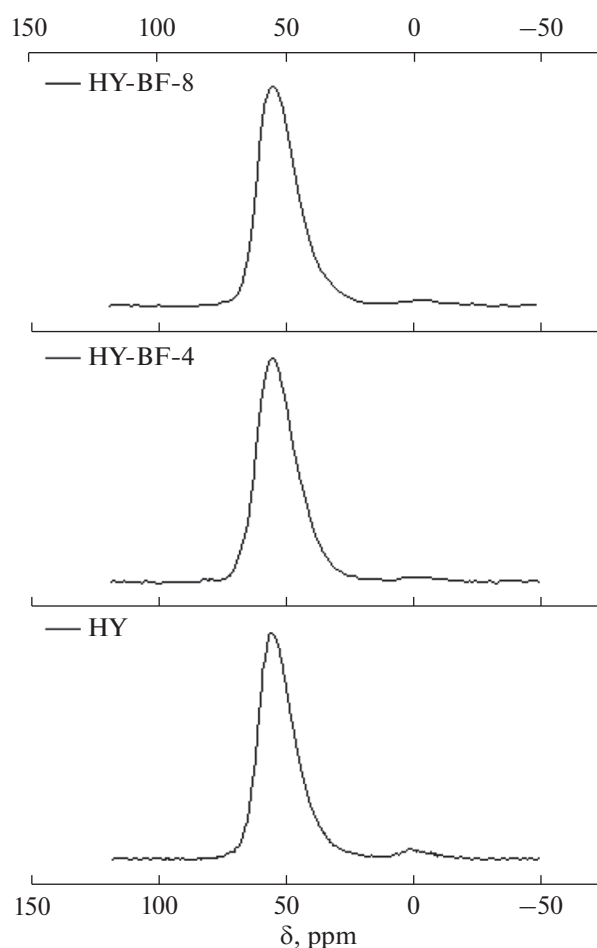


Рис. 3. Спектры ЯМР ^{27}Al для образцов HY, HY-BF-4, HY-BF-8.

Так, образец HY-BF-2 обладает высокой общей кислотностью и примерно схожими текстурными характеристиками с исходным HY; при этом концентрация ЭБ в алкилате выше на 27.6%, а селективность по ЭБ – на 5.1%.

Таблица 3. Условия обработки HY-BF, равновесная адсорбционная емкость по парам различных адсорбатов

| Образец $\text{H}_2\text{OС}_6\text{H}_6\text{C}_7\text{H}_{16}$ | Концентрация обрабатывающего раствора | Равновесная адсорбционная емкость, $\text{cm}^3/\text{г}$, по парам | | |
|---|--|--|------|------|
| | | | | |
| HY | — | 0.26 | 0.32 | 0.34 |
| HY-BF-1 | 0.1 н HCl | 0.26 | 0.32 | 0.34 |
| HY-BF-2 | 0.3 н HCl | 0.26 | 0.32 | 0.34 |
| HY-BF-3 | 0.5 н HCl | 0.25 | 0.31 | 0.33 |
| HY-BF-4 | 0.9 н HCl | 0.24 | 0.30 | 0.32 |
| HY-BF-5 | 0.1 н лимонная кислота | 0.26 | 0.32 | 0.34 |
| HY-BF-6 | 0.3 н лимонная кислота | 0.25 | 0.32 | 0.34 |
| HY-BF-7 | 0.5 н лимонная кислота | 0.24 | 0.0 | 0.32 |
| HY-BF-8 | 0.9 н лимонная кислота | 0.22 | 0.28 | 0.30 |

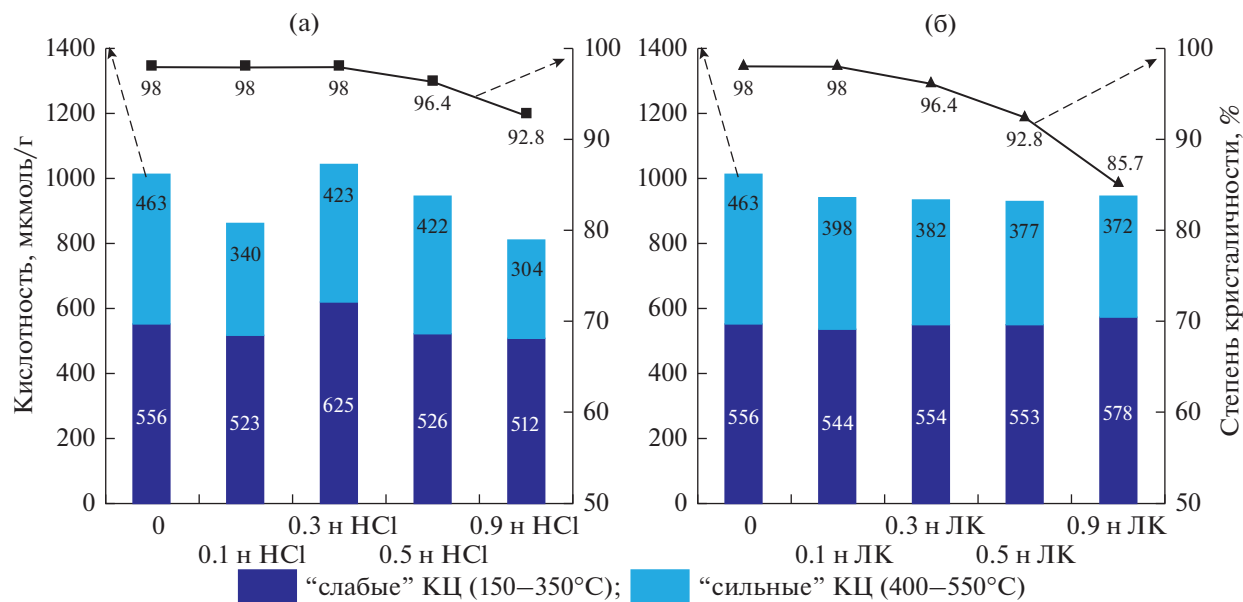


Рис. 4. Зависимость степени кристалличности и кислотности образцов катализаторов до и после обработки соляной (а) и лимонной (б) кислотами от концентрации обрабатывающих растворов.

Таким образом, разработан эффективный способ модифицирования цеолита НУ с помощью кислотной обработки. Полученные материалы

обладают оптимальными текстурными характеристиками и кислотностью. Данные свойства материалов позволяют достаточно селективно

Таблица 4. Результаты твердокислотного алкилирования бензола этиленом на разработанных катализаторах (200°C; 2.5 МПа; ОСПС = 5 ч⁻¹ по бензолу, бензол : этилен = 5 : 1 моль/моль)

| Показатели | Наименование катализатора | | |
|----------------------------------|---------------------------|---------|---------|
| | НУ | НУ-BF-2 | НУ-BF-5 |
| 1. Углеводородный состав, мас. % | | Алкилат | |
| неароматические углеводороды | 0.46 | 0.44 | 0.37 |
| бензол | 82.16 | 78.39 | 80.20 |
| толуол | 0.032 | 0.035 | 0.030 |
| этилбензол | 12.77 | 16.29 | 14.67 |
| изо-пропилбензол | 0.077 | 0.051 | 0.081 |
| ксилолы | 0.000 | 0.000 | 0.001 |
| н-пропилбензол | 0.002 | 0.004 | 0.004 |
| этилтолуол | 0.192 | 0.132 | 0.204 |
| м-диэтилбензол | 1.061 | 1.417 | 1.205 |
| п-диэтилбензол | 0.788 | 0.866 | 0.822 |
| о-диэтилбензол | 0.775 | 0.696 | 0.721 |
| С11 и выше (ПАБ) | 1.685 | 1.676 | 1.705 |
| Сумма | 100.0 | 100.0 | 100.0 |
| 2. Конверсия бензола, % | 17.67 | 21.46 | 19.4 |
| 3. Выход ЭБ от теоретического, % | 50.37 | 64.27 | 57.40 |
| 4. Селективность по ЭБ, % | 72.27 | 75.92 | 74.65 |

проводить процесс алкилирования бензола этиленом.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ И БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН. В части электронной микроскопии, работа выполнена с использованием оборудования ЦКП ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН в рамках выполнения работ по Государственному заданию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Автор А.Л. Максимов является главным редактором журнала “Нефтехимия”. Остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Шавалеев Дамир Ахатович, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2381-6032>

Павлов Михаил Леонардович, д.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4545-8870>

Басимова Рашида Алмагиевна, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-0645-7795>

Садовников Алексей Александрович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3574-0039>

Смирнова Екатерина Максимовна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5638-9105>

Демихова Наталия Руслановна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-0492-4094>

Григорьев Юрий Васильевич, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2358-0784>

Судьин Владислав Витальевич, без уч. степени, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9091-855X>

Максимов Антон Львович, чл.-корр. РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9297-4950>

Наранов Евгений Русланович, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3815-9565>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Čejka J., Wichterlová B. // *Catalysis Reviews – Science and Engineering*. 2002. V. 44. № 3. С.375.
2. Galadima A. // *Microporous Mesoporous Mater.* 2015. V. 213. P. 169.
3. Arstad B., Kolboe S., Swang O. // *J. of Physical Chemistry B*. 2004. V. 108. № 7. P. 2300.
4. Christensen C.H., Johannsen K., Schmidt I., Christensen C.H. // *J. Am. Chem. Soc.* 2003. V. 125. № 44. P. 13370.
5. Degnan T.F., Smith C.M., Venkat C.R. // *Applied Catalysis. A: General*. 2001. V. 221. № 1–2. P. 283.
6. Naranov E.R., Dement'ev K.I., Gerzeliev I.M., Kolesnichenko N. V., Roldugina E.A., Maksimov A.L. // *Petrol. Chemistry*. 2019. V. 59. № 3. P. 247.
7. Shi Y., Xing E., Xie W., Zhang F., Mu X., Shu X. // *Applied Catalysis. A: General*. 2015. V. 497. P. 135.
8. Liu K., Xie S., Liu S., Xu G., Gao N., Xu L. // *J. of Catalysis*. 2011. V. 283. № 1. P. 68.
9. Gao N., Xie S., Liu S., Xin W., Gao Y., Li X., Wei H., Liu H., Xu L. // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2015. V. 212. P. 1.
10. Grzybek J., Kubů M., Roth W.J., Gil B., Čejka J., Kasneryk V. // *Catalysis Today*. 2019.
11. Gushchin P.A., Kolesnikov I.M., Vinokurov V.A., Ivanov E.V., Lyubimenko V.A., Borshch V.N. // *J. of Catalysis*. 2017. V. 352. P. 75.
12. Naranov E.R., Sadovnikov A.A., Maximov A.L., Karakhanov E.A. // *Microporous and Mesoporous Materials*. 2018. V. 263. P. 150.
13. Naranov E.R., Maximov A.L. // *Catalysis Today*. 2019. V. 329. P. 94.
14. Naranov E.R., Badeeva A.S., Sadovnikov A.A., Kardashev S.V., Maksimov A.L., Lysenko S. V., Vinokurov V.A., Karakhanov E.A. // *Petroleum Chemistry*. 2016. V. 56. № 7. P. 599.
15. Naranov E.R., Sadovnikov A.A., Vatsouro I.M., Maximov A.L. // *Inorg. Chemistry Frontiers*. 2020. V. 7. № 6. P. 1400.
16. Afokin M.I., Smirnova E.M., Starozhitskaya A.V., Gushchin P.A., Glotov A.P., Maksimov A.L. // *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*. 2020. P. 1.
17. Shirokopoyas S.I., Baranova S. V., Maksimov A.L., Kardashev S.V., Kulikov A.B., Naranov E.R., Vinokurov V.A., Lysenko S.V., Karakhanov E.A. // *Petrol. Chemistry*. 2014. V. 54. № 2. P. 94.
18. Roldugina E.A., Glotov A.P., Isakov A.L., Maksimov A.L., Vinokurov V.A., Karakhanov E.A. // *Russian J. of Applied Chemistry*. 2019. V. 92. № 8. P. 1170.
19. Naranov E.R., Golubev O.V., Guseva A.I., Nikulshin P.A., Maksimov A.L., Karakhanov E.A. // *Petrol. Chemistry*. 2017. V. 57. № 6. P. 965.
20. Wang Y., Gao Y., Xie S., Liu S., Chen F., Xin W., Zhu X., Li X., Jiang N., Xu L. // *Catalysis Today*. 2018. V. 316. P. 71
21. Ristić A., Fischer F., Hauer A., Zabukovec Logar N. // *J. of Materials Chemistry. A*. 2018. V. 6. № 24. P. 11521.
22. Шавалеев Д.А., Павлов М.Л., Басимова Р.А., Шавалеева Н.Н., Эрштейн А.С., Травкина О.С., Куртенов Б.И. // Патент РФ № 2553876. Опубл. 10.06.15. Бюл. 17.
23. Брек Д. // Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир, 1976. 782 с.