

НЕОРГАНИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ И НАНОМАТЕРИАЛЫ

УДК 544.723.54+544.47+546.8

ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ДЕГИДРИРОВАНИЕ ЭТАНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВАНАДИЙ-ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ СИСТЕМ НА ОКСИДНЫХ НОСИТЕЛЯХ

© 2023 г. Н. А. Жилиева^{а, *}, В. И. Елизарова^а, Е. Ю. Миронова^а, А. А. Малков^б, И. С. Бодалёв^б,
А. А. Малыгин^б, А. Б. Ярославцев^{а, с}

^аИнститут нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Ленинский пр-т, 29, Москва, 119991 Россия

^бСанкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),
Московский пр-т, 26, Санкт-Петербург, 190013 Россия

^сИнститут общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН,
Ленинский пр-т, 31, Москва, 119991 Россия

*e-mail: zhilyaeva@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 30.05.2022 г.

После доработки 21.07.2022 г.

Принята к публикации 27.07.2022 г.

Представлены сравнительные результаты исследования процесса окислительного дегидрирования этана (ОДЭ) на каталитических ванадий-фосфороксидных системах, нанесенных методом молекулярного наслаивания на поверхность оксидных носителей (Al_2O_3 , SiO_2). Установлено, что наиболее высокие активность в ОДЭ и селективность по этилену проявляют ванадий-фосфорсодержащие катализаторы. Показано влияние кислотности каталитических систем на активность и селективность процесса. Селективность процесса ОДЭ по этилену достигает 90%. Повышение концентрации кислорода в исходной смеси от 3.5 до 20% приводит преимущественно к понижению селективности процесса ОДЭ по отношению к выходу этилена.

Ключевые слова: окислительное дегидрирование, этан, этилен, ванадий-фосфороксидные системы, молекулярное наслаивание

DOI: 10.31857/S0044457X22600918, **EDN:** GVDJNL

ВВЕДЕНИЕ

Переработка природного газа и его компонентов (метан, этан) в ценные продукты (этилен и другие соединения) является чрезвычайно актуальной задачей [1, 2]. В некоторых месторождениях природного газа, попутных газах (в концентрациях до 10–15%) и в газах пиролиза нефтяного сырья – отходах получения олефинов C_2 – C_4 (до 5%) присутствует этан. Этот ценный углеводород практически не используется и сжигается вместе с метаном. Его выделение и конверсия в этилен путем окислительного дегидрирования (ОДЭ) позволяют получать дешевый этилен и продукты его полимеризации, потребность которых с каждым годом растет [3, 4]. Исследования в области ОДЭ направлены на поиск эффективных и селективных катализаторов. В настоящее время наиболее изученными и перспективными каталитическими системами для данного процесса являются смеси оксидов Mo, V, Te (или Fe) и Nb [5–11] и катализаторы на основе NiO [12–17], обладающие высокой конверсией и селективностью по этилену. В существенно меньшей степени изучены ка-

тализаторы на основе оксидов ванадия и фосфора (VPO) [18–20]. Указанные системы являются коммерческими катализаторами селективного окисления *n*-бутана в малеиновый ангидрид и используются в промышленности в больших масштабах [21]. Введение фосфора в состав ванадиевых катализаторов приводит к увеличению их каталитической активности и стабильности за счет равномерного распределения частиц металла, позволяет снизить агрегацию частиц [22].

К одним из перспективных катализаторов процесса ОДЭ можно отнести оксиды переходных металлов (V, Nb, Mo), нанесенные на Al_2O_3 с применением метода молекулярного наслаивания (МН) [23]. Этот метод основан на необратимом взаимодействии между низкомолекулярными реагентами и функциональными группами поверхности твердого субстрата с последующим удалением образующихся газообразных продуктов. Данный метод позволяет тонко регулировать как состав, так и строение формирующихся в процессе МН наноструктурированных моно- и многослойных каталитических систем, что поз-

воляет тонко влиять на активность и селективность катализатора [24–26]. Выбор металлов в качестве катализаторов связан с большой активностью в реакции ОДЭ и их свойствами: ванадий отвечает за активацию исходной молекулы этана, а молибден — за селективность процесса по этилену [27]. Ранее была показана возможность использования наноструктурированных катализаторов на основе Mo, Nb, V, Ti на оксиде алюминия, приготовленных методом МН, в реакции ОДЭ [27, 28]. Одним из широко используемых носителей в гетерогенном катализе является пористый оксид кремния [29–33]. Авторы [34] указывают на различие взаимодействия VOP с носителями SiO₂ и Al₂O₃ и изменение дисперсности фосфата ванадия на поверхности катализаторов. Можно полагать [35], что изменение кислотности ванадийфосфатов различного состава и разное взаимодействие их с оксидом кремния будут влиять на их каталитическую активность [36, 37].

Поскольку степень конверсии этана обычно заметно меньше 100%, важной составляющей процесса получения этилена является его выделение из смеси с этаном и продуктами превращения. Их высокоэффективное разделение можно проводить с использованием ионообменных мембран как в протонной, так и в серебряной форме [38, 39].

Целью данной работы являлось изучение каталитической активности в процессе окислительного дегидрирования этана наноструктурированных ванадий-фосфороксидных систем, нанесенных с помощью метода молекулярного насаивания на поверхность пористых оксидов алюминия и кремния.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве носителей использовали γ -Al₂O₃ марки “АОА-1” (ГОСТ 8136-85) и силикагель марки “ШСКГ” (ГОСТ 3956-76) с размером частиц 0.2–0.4 мм. Оксидные носители перед синтезом обрабатывали в токе осушенного воздуха при 500°C в течение 5 ч. Синтез ванадий-фосфороксидных наноструктур различного состава и строения на поверхности носителей осуществляли методом МН путем их попеременной обработки в заданной последовательности при температуре 200–300°C парами VOCl₃, H₂O и PCl₃, которые доставляли в реактор в потоке осушенного газа-носителя (для VOCl₃ и PCl₃ — азот, для H₂O — воздух), с удалением после каждой стадии синтеза избытка паров реагента и газообразных продуктов реакции. Более подробно методика синтеза подобных материалов изложена в работах [23, 28]. На поверхности носителей были синтезированы каталитические системы, различающиеся химическим составом и строением и обозначенные как V, VP, VPV, VPVP (буква и ее расположение

слева направо характеризуют последовательность нанесения слоя оксида — ванадия или фосфора). Например, образец VPV получен попеременной обработкой пористой подложки парами VOCl₃, H₂O, PCl₃, H₂O, VOCl₃, H₂O с высушиванием после парофазного гидролиза промежуточных и конечного продуктов в потоке газа-носителя.

Анализ элементного состава синтезированных продуктов проводили на рентгенофлуоресцентном спектрометре ARL Perform[®]X. Для рентгенофазового анализа полученных каталитических систем использовали рентгеновский дифрактометр Rigaku Rotaflex D/MAX-RC.

Морфологию катализаторов исследовали с помощью сканирующего электронного микроскопа Carl Zeiss NVision 40, оснащенного рентгеноспектральным детектором Oxford X-Max, при ускоряющем напряжении 1 кВ.

Измерения структурных характеристик исходных и модифицированных образцов осуществляли с использованием адсорбционного анализатора удельной поверхности и пористости ASAP 2020 фирмы Micromeritics (США).

Кислотные свойства образцов изучали с помощью анализатора хемосорбции УСГА-101 методом термопрограммированной десорбции с использованием в качестве зонда молекул аммиака.

Каталитические исследования в реакции ОДЭ проводили в присутствии кислорода воздуха и газа-носителя гелия в импульсном реакторе ($V_{\text{импульса}} = 1$ мл) в изотермических условиях при температурах 370–450°C и атмосферном давлении. При каждой температуре достигалась стационарная активность катализаторов, что фиксировалось в отдельных экспериментах хроматографическим анализом исходных реагентов и продуктов реакции. Выше 450°C активизировались процессы карбонизации катализатора и эффективность процесса понижалась. Масса навески составляла 0.3 г, объем катализатора — 2 мл. Концентрация этана в исходной смеси составляла 80, 92, 96.5%. Анализ исходных веществ и продуктов реакции проводили на газовом хроматографе Кристаллюкс 4000М с детектором по теплопроводности и колонкой Porapak Q. Исследовали влияние содержания кислорода ($C_{\text{O}_2} = 20, 8, 3.5\%$) в составе исходной смеси ($\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2$) на выход этилена и селективность процесса по этилену. Скорость потока составляла 30 мл/мин, время контакта $\tau = 4$ с. Основные параметры процесса (конверсию этана $X_{\text{C}_2\text{H}_6}$ (%), селективность образования этилена $S_{\text{C}_2\text{H}_4}$ и его выход $B(\text{C}_2\text{H}_4)$) рассчитывали по соотношениям:

$$X_{\text{C}_2\text{H}_6} = \left(C_{(\text{C}_2\text{H}_6)_0} - C_{(\text{C}_2\text{H}_6)_f} \right) \times 100 / C_{(\text{C}_2\text{H}_6)_0}, \quad (1)$$

Таблица 1. Данные химического анализа образцов катализаторов

Катализатор	Содержание ванадия и фосфора, ммоль/г		V/P
	V ^{4+,5+}	P ⁵⁺	
V/Al ₂ O ₃	1.03	—	—
VP/Al ₂ O ₃	0.94	0.73	1.29
VPV/Al ₂ O ₃	1.13	0.76	1.49
VPVP/Al ₂ O ₃	0.83	1.54	0.54
V/SiO ₂	1.27	—	—
VP/SiO ₂	1.09	0.83	1.31
VPV/SiO ₂	1.42	0.84	1.69
VPVP/SiO ₂	1.27	1.46	0.87

где $C_{(C_2H_6)_0}$ — концентрация исходного, а $C_{(C_2H_6)_f}$ — непроореагировавшего этана (%).

$$S_{C_2H_4} = 2C_{C_2H_4} / (2C_{C_2H_4} + C_{CO_2}), \quad (2)$$

где $C_{C_2H_4}$ — концентрация образовавшегося этилена, а C_{CO_2} — оксида углерода.

$$B(C_2H_4) = (X_{C_2H_6} \times S_{C_2H_4} \times v_{C_2H_6}) / m_{g-a}, \quad (3)$$

где $v_{C_2H_6}$ — исходное количество C_2H_6 в петле (ммоль), m_{g-a} — количество грамм-атомов M(V) в навеске катализатора. Погрешность измерений конверсии и селективности составляет 3%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ элементного состава вещества модифицированных носителей показал, что максимальное содержание ванадия достигается в системах с покрытием типа VPV (табл. 1). После стадии обработки ванадийсодержащих образцов V и VPV парами трихлорида фосфора и воды количество ванадия в них уменьшается (образцы VP, VPVP). Снижение концентрации ванадия в образцах обусловлено его частичным удалением в газовую фазу в виде оксохлорида ванадила и замещением его на поверхности на фосфорсодержащие группировки вследствие меньшей энергии связи Si(Al)—O—V [40, 41]. При этом количество нанесенного фосфора в образце VPVP после обработки VPV трихлоридом фосфора увеличивается, достигая максимальной величины в продукте VPVP. Можно также предположить, что формирующиеся на стадии хемосорбции фосфорсодержащие группировки могут частично экранировать оксидные активные центры.

Данные сканирующей электронной микроскопии образцов катализаторов показывают, что они состоят из сравнительно крупных агломератов, представляющих собой высокопористые структуры, образованные сращениями мелкодис-

персных оксидов алюминия или кремния (рис. 1а, 1б). На поверхности SiO₂ также присутствуют отдельные более крупные пластинки с диаметром 200–700 нм и толщиной ~10–20 нм. Ванадийфосфатное покрытие однородное и равномерно распределено по всей поверхности катализатора. В образцах катализаторов присутствуют лишь ванадий, фосфор, алюминий (кремний) и кислород (рис. 1в, 1г). При этом атомное соотношение ванадия к алюминию или кремнию в материалах VPV/Al₂O₃ и VPV/SiO₂ составляет около 4 : 100.

Как следует из анализа рентгенограмм образцов на основе Al₂O₃ (рис. 2), при увеличении количества циклов МН новые рефлексы (в сравнении с рефлексами от исходной матрицы) не появляются. Это свидетельствует о рентгеноаморфности синтезируемых на поверхности ванадий-фосфороксидных структур, что неудивительно для тонких покрытий, получаемых методом молекулярного напыления, толщина которых после нескольких циклов обработки обычно не превышает 1–2 нм. В то же время сопоставление рентгенограмм исходного и ванадий-фосфорсодержащих образцов оксида кремния (рис. 3) свидетельствует о появлении пары линий, соответствующих формированию на поверхности носителя гидрата гидрофосфата ванадия [H₄V₃P₃O_{16.5}(H₂O)_x]. Данное соединение содержит фосфор в степени окисления +5, а ванадий в степени окисления +5 и +4 проявляет каталитическую активность в реакции окисления бутана в малеиновый ангидрид [42]. Ванадий(IV) образуется при восстановлении ванадия(V) хлоридом фосфора(III). Дополнительное окисление протекает за счет кислорода воздуха на стадии парового гидролиза. Можно полагать, что причиной формирования более крупных частиц является агломерация ванадийфосфата из-за его слабой адгезии с поверхностью оксида кремния, также имеющей кислотные свойства. Размер частиц ванадийфосфата на ок-

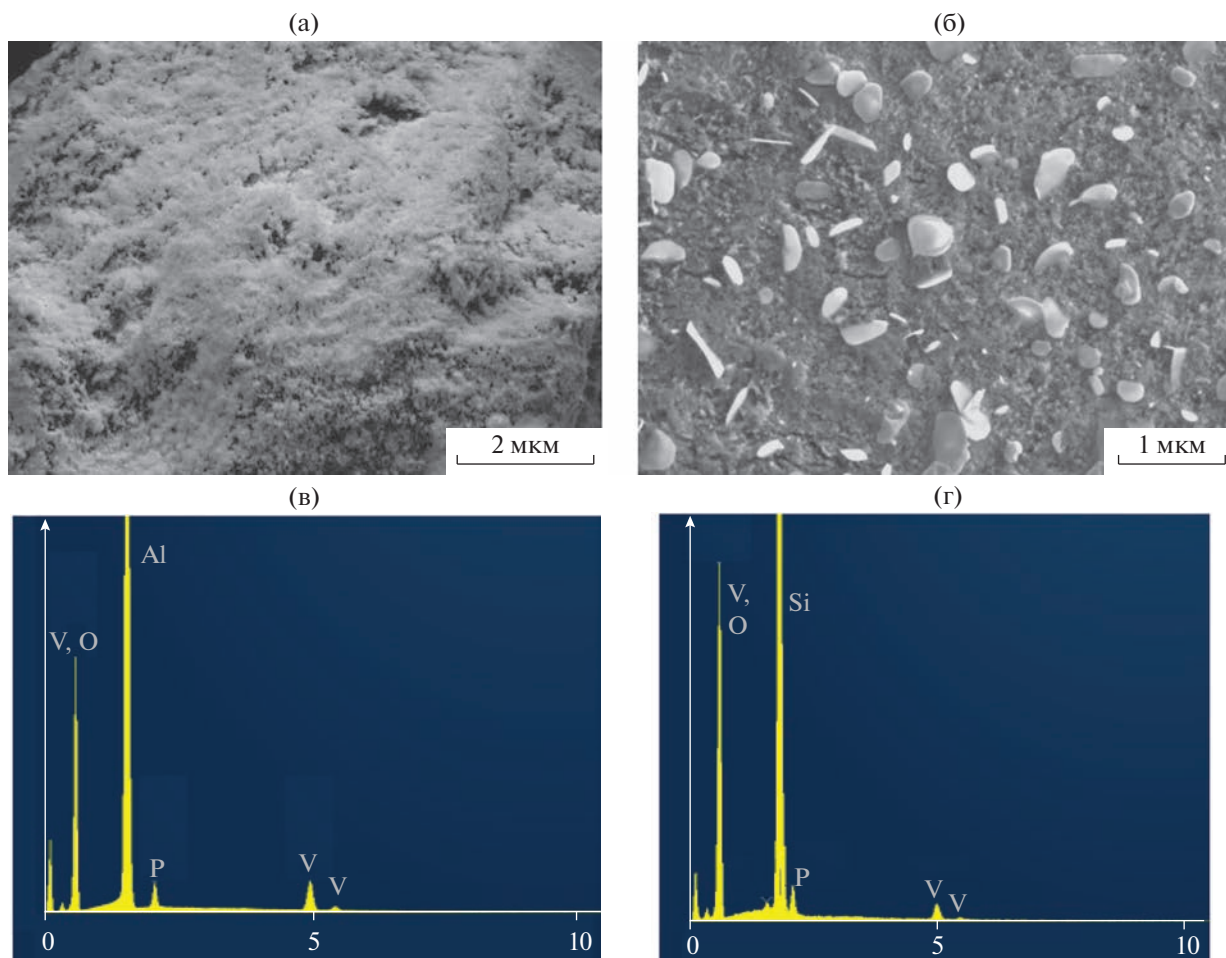


Рис. 1. Микрофотографии (а, б) и рентгеноспектральный анализ (в, г) образцов катализаторов VPV/ Al_2O_3 (а, в) и VPV/ SiO_2 (б, г).

сиде кремния, рассчитанный по формуле Шерре-ра, для разных образцов составляет 6–8 нм. Максимальная интенсивность рефлексов гидрата гидрофосфата ванадия наблюдается для системы VPV/ SiO_2 . Уменьшение их интенсивности при переходе от трехслойной системы VPV/ SiO_2 к четырехслойной VPVP/ SiO_2 согласуется с отмеченным выше снижением концентрации ванадия при обработке парами трихлорида фосфора (табл. 1).

Данные низкотемпературной адсорбции азота показывают, что образцы оксида кремния имеют более развитую поверхность и микропористую структуру по сравнению с Al_2O_3 . По мере наращивания ванадийфосфатной оболочки наблюдается некоторое уменьшение объема мезопор и величины удельной поверхности образцов (табл. 2). Эти результаты хорошо согласуются с данными для оксидных структур, полученных подобным образом [23, 27, 28].

Данные термопрограммированной десорбции (ТПД) аммиака для каталитических систем, нане-

сенных на оксид кремния, представлены на рис. 4. Кислотность полученных катализаторов резко возрастает по сравнению с чистыми носителями. Для всех этих систем наблюдаются пики десорбции аммиака с максимумом при температуре $\sim 190^\circ\text{C}$, причем максимальная их концентрация достигается для катализаторов состава VPV. Согласно данным [43], присутствие координационно-ненасыщенных ионов V заметно увеличивает кислотность этих материалов. Для каталитических систем, нанесенных на оксид алюминия, наблюдаются сходные закономерности (табл. 3).

Сравнительный анализ активности полученных катализаторов в реакции ОДЭ при концентрации кислорода в смеси 8% показывает сходные закономерности изменения их активности в ряду V–VP–VPV–VPVP (рис. 5, 6). Наименьший выход этилена наблюдается для образцов с нанесенным ванадием(V), наибольший – для образцов VPV с максимальным содержанием каталитически активной фазы (рис. 5а, 6а). Селективность

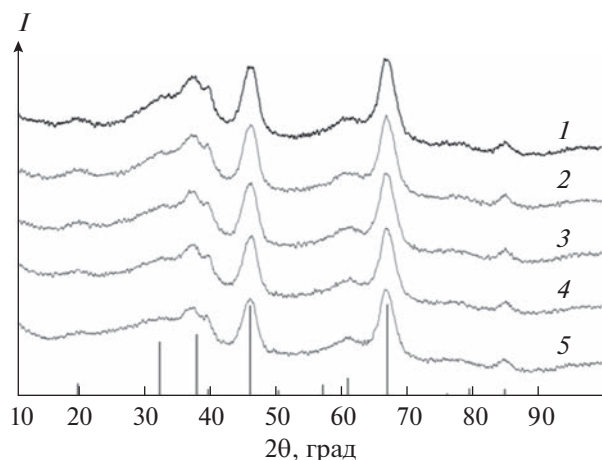


Рис. 2. Рентгенограммы исходного оксида алюминия (1), образцов состава $\text{V}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (2), $\text{VP}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (3), $\text{VPV}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (4), $\text{VPVP}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (5) и штрих-диаграмма γ - Al_2O_3 (база PDF-2, №79-1558).

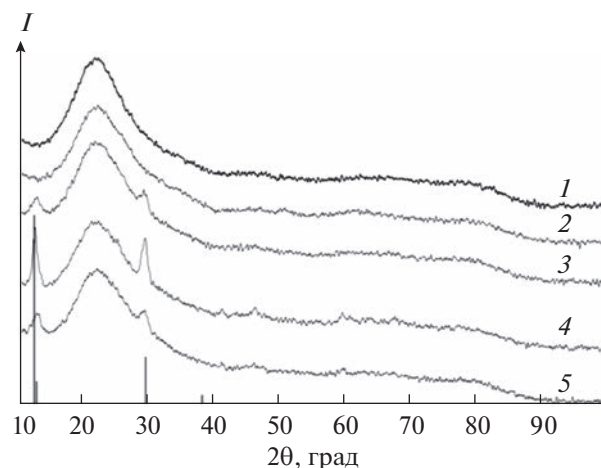


Рис. 3. Рентгенограммы исходного оксида кремния (1), образцов состава V/SiO_2 (2), VP/SiO_2 (3), VPV/SiO_2 (4), VPVP/SiO_2 (5) и штрих-диаграмма гидрата гидрофосфата ванадия $[\text{H}_4\text{V}_3\text{P}_3\text{O}_{16.5}(\text{H}_2\text{O})_x]$ (база PDF-2, №47-0967).

процесса по этилену на образцах VPV на обоих носителях достигает $>85\%$ (рис. 5б, 6б). При синтезе катализатора на поверхности оксидного носителя методом МН практически весь ванадий остается доступным для адсорбции реагирующих этана и кислорода. Однако полученные данные указывают на то, что сам по себе ванадий проявляет сравнительно низкую активность, которая повышается при введении фосфора, оптимальное содержание которого, соответствующее в нашем случае соотношению ванадия к фосфору 1.5–1.7, достигается для систем VPV. Следует отметить, что реально оптимальное соотношение может быть и выше. Нельзя исключать, например, что каталитическая активность этих систем обусловлена формированием на поверхности оксидов рентгеноаморфных гетерополикислот, содержащих ванадий и фосфор, характеризующихся вы-

сокой кислотностью, для которых присутствие фосфора является обязательным, но соотношение M/P может быть существенно выше.

Выход этилена снижается в 1.8 раза при использовании в качестве носителя оксида кремния, несмотря на более высокое содержание каталитически активной фазы (рис. 5а, 6а), но селективность по этилену для таких систем остается высокой. Данный эффект может быть обусловлен блокированием части каталитически активной фазы в более развитой микропористой структуре силикагеля (табл. 2) или более слабым взаимодействием носителя с ней.

Неожиданным для данной системы оказывается повышение селективности по этилену с ростом температуры. Обычно при этом селективность понижается за счет более интенсивного ро-

Таблица 2. Адсорбционные характеристики синтезированных катализаторов

Катализатор	$S_{\text{ВЕТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$S_{\text{MESO}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$S_{\text{MICRO}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\text{пор}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$d_{\text{пор}}, \text{ нм}$
Al_2O_3	225	210	15	0.68	12
$\text{V}/\text{Al}_2\text{O}_3$	212	203	9	0.63	11.8
$\text{VP}/\text{Al}_2\text{O}_3$	200	193	7	0.59	11.8
$\text{VPV}/\text{Al}_2\text{O}_3$	192	185	7	0.55	11.6
$\text{VPVP}/\text{Al}_2\text{O}_3$	194	191	3	0.55	11.3
SiO_2	272	241	31	0.91	13.3
V/SiO_2	255	222	33	0.84	13.2
VP/SiO_2	228	199	29	0.74	12.9
VPV/SiO_2	233	208	25	0.77	12.9
VPVP/SiO_2	220	200	20	0.68	12.4

Таблица 3. Количество кислотных центров, рассчитанное методом ТПД NH_3 , на исследуемых каталитических системах

Образец	Количество кислотных центров, мкмоль/г
$\text{V}/\text{Al}_2\text{O}_3$	57
$\text{VP}/\text{Al}_2\text{O}_3$	70
$\text{VPV}/\text{Al}_2\text{O}_3$	95
$\text{VPVP}/\text{Al}_2\text{O}_3$	90
V/SiO_2	55
VP/SiO_2	60
VPV/SiO_2	103
VPVP/SiO_2	87

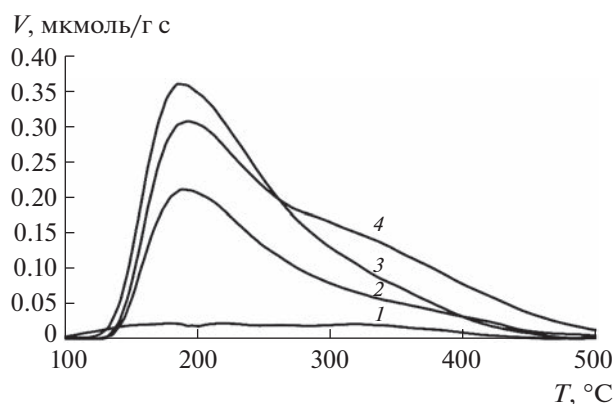
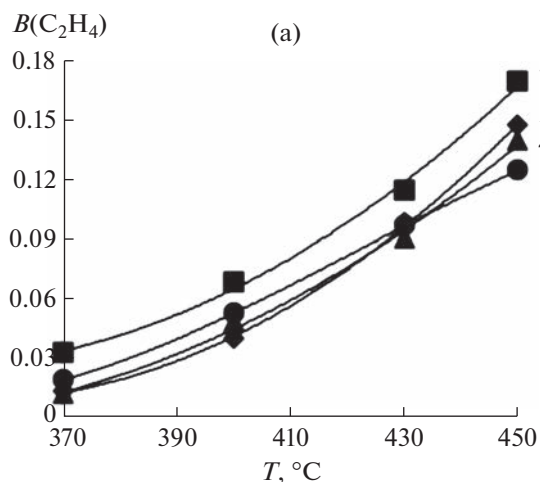


Рис. 4. ТПД NH_3 для SiO_2 (1) и нанесенных на его поверхность ванадий-фосфорсодержащих катализаторов VP (2), VPV (3) и VPVP (4).



ста скорости нежелательных реакций. Однако в нашем случае это сказывается лишь при еще более высоких температурах, когда существенную роль начинают играть процессы образования углерода на катализаторе.

Важную роль в окислительном дегидрировании играет и соотношение концентраций органического соединения и кислорода. Можно было ожидать, что повышение концентрации кислорода в смеси должно привести к повышению конверсии этана. Влияние концентрации кислорода в реакционной смеси $\text{C}_2\text{H}_6/\text{O}_2$ на каталитическую активность исследуемых структур в процессе ОДЭ представлено на рис. 7. Наиболее высокие значения выхода этилена и селективности по этилену показывают материалы с покрытием VPV. Низкое содержание O_2 в исходной смеси приводит к высокой селективности процесса по этилену с максимальными значениями ~90% на образцах с покрытием VPV (рис. 7б). Неожиданно, что повышение концентрации O_2 в смеси до 20% не столь существенно меняет выход этилена на полученных катализаторах (рис. 7а), но при этом резко снижает селективность процесса по этилену (рис. 7б). Это обусловлено интенсификацией более глубокого окисления при повышенном содержании кислорода. При переходе к катализаторам на основе оксида кремния эти закономерности сохраняются.

Конверсия этана (табл. 4) в исследуемых условиях невелика, максимальное значение 25% достигает на катализаторе VPV/ Al_2O_3 при большем содержании кислорода в исходной смеси (20% O_2), но при этом селективность по этилену составляет около 70% (рис. 7б).

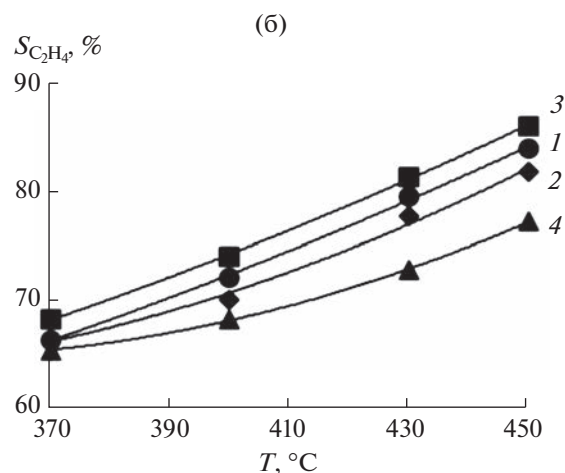


Рис. 5. Выход этилена (ммоль/г-ат. V) (а) и селективность процесса по этилену (%) (б) при различной температуре на ванадий-фосфорсодержащих системах, нанесенных на Al_2O_3 (1 – V, 2 – VP, 3 – VPV, 4 – VPVP). Концентрация кислорода в исходной смеси – 8%, концентрация этана – 92%.

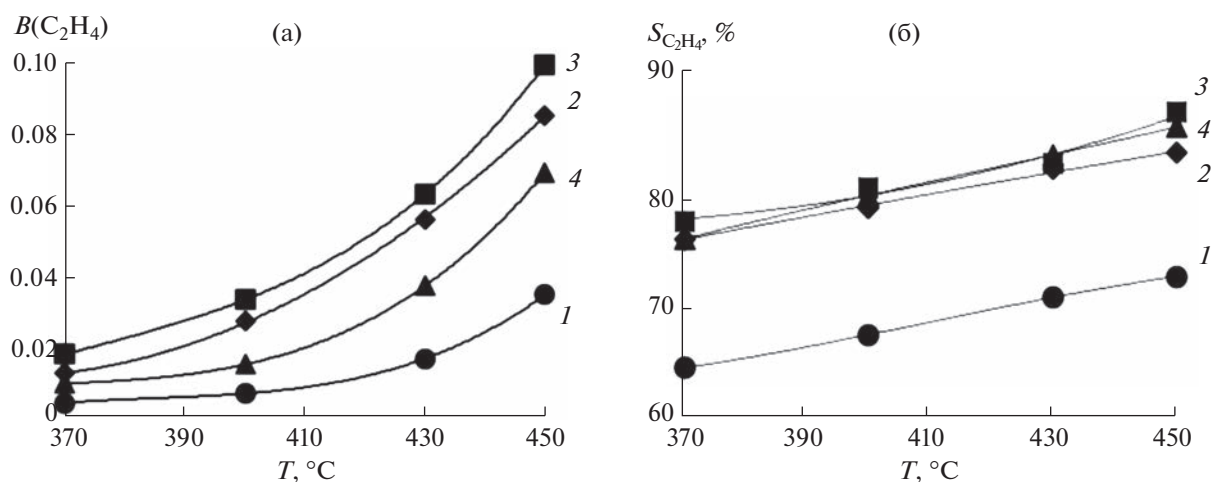


Рис. 6. Выход этилена (ммоль/г-ат. V) (а) и селективность процесса по этилену (%) (б) при различной температуре на ванадий-фосфорсодержащих системах, нанесенных на SiO_2 (1 – V, 2 – VP, 3 – VPV, 4 – VPVP). Концентрация кислорода в исходной смеси – 8%, концентрация этана – 92%.

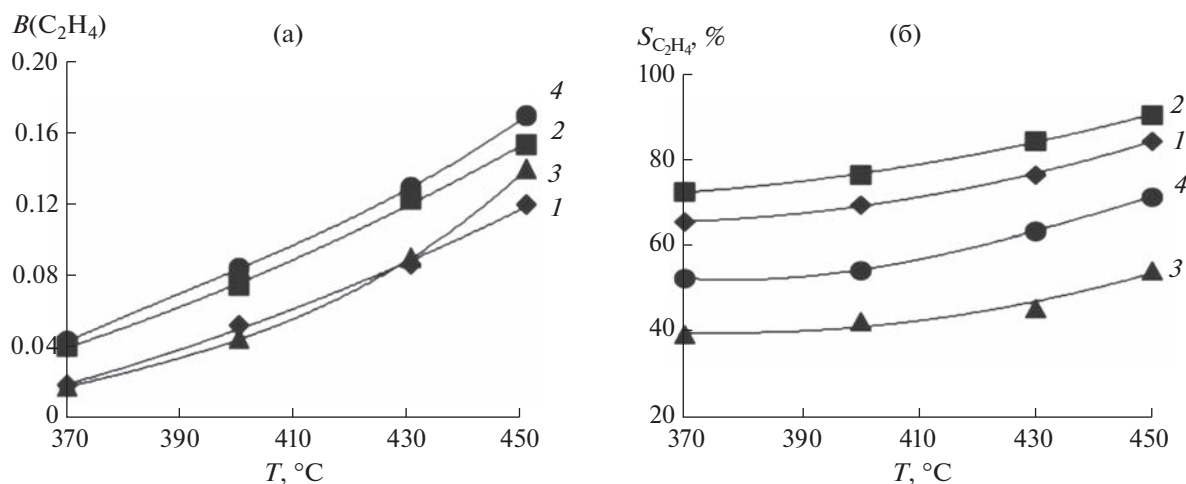


Рис. 7. Выход этилена (ммоль/г-ат. V) (а) и селективность процесса по этилену (%) (б) при различной температуре на ванадий-фосфорсодержащих системах, нанесенных на Al_2O_3 , при различных концентрациях кислорода в исходной смеси: 3.5% (1 – VP, 2 – VPV), 20% (3 – VP, 4 – VPV).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом молекулярного наслаивания синтезированы наноструктурированные ванадий-фосфороксидные слои разного состава на поверхности пористых оксидов алюминия и кремния. Наибольшая концентрация ванадия наблюдается

после трех циклов обработки обеих подложек последовательно парами $VOCl_3$, H_2O , PCl_3 , H_2O , $VOCl_3$ (образец VPV).

Показано, что катализаторы VPV проявляют более высокую активность в процессе окислительного дегидрирования этана, обеспечивая

Таблица 4. Конверсия этана (%) при температуре реакции 450 °C на катализаторах с разными носителями при различной концентрации кислорода в исходной смеси

Катализатор	Al_2O_3			SiO_2		
	3.5% O_2	8% O_2	20% O_2	3.5% O_2	8% O_2	20% O_2
VP	7	11	15	6	7	14
VPV	10	15	25	9	11	15
VPVP	7	10	14	7	6	14

наиболее высокую селективность по этилену. Более высокий выход этилена достигается при использовании в качестве носителя Al_2O_3 . Показано, что повышение концентрации кислорода в смеси с этаном от 3.5 до 20% незначительно меняет производительность процесса ОДЭ, но приводит к существенному понижению его селективности.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследование выполнено в рамках государственного задания ИНХС РАН. Приготовление катализаторов методом молекулярного наслаивания осуществлялось в Санкт-Петербургском государственном технологическом институте (техническом университете) в Первом всероссийском инжиниринговом центре технологии молекулярного наслаивания (Соглашение с Минобрнауки РФ № 075-15-2021-028).

В работе использовано оборудование ЦКП ИПФХ РАН “Новые нефтехимические процессы, полимерные композиты и адгезивы” и ЦКП ИНХС РАН “Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии”.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lopez-Nieto J.M., Botella P., Vazquez M.I. et al. // Chem. Commun. 2002. V. 17. P. 1906. <https://doi.org/10.1039/B204037A>
2. Fattahi M., Kazemeini M., Khorasheh F. et al. // Chem. Eng. Technol. 2013. V. 36. № 10. P. 1691. <https://doi.org/10.1002/ceat.201300148>
3. Gärtner C.A., van Veen A.C., Lercher J.A. // Chem-CatChem. 2013. V. 5. P. 3196. <https://doi.org/10.1002/cctc.201200966>
4. Heracleous E., Lemonidou A.A. // J. Catal. 2006. V. 237. № 1. P. 162. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2005.11.002>
5. Lazareva E.V., Bondareva V.M., Svintsitskiy D.A. et al. // Catal. Today. 2021. V. 361. P. 50. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.12.029>
6. Chu B., Truter L., Nijhuis T.A. et al. // Appl. Catal. A. 2015. V. 498. P. 99. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.03.039>
7. Fazlinezhad A., Naeimi A., Yasari E. // Chem. Eng. Res. Des. 2019. V. 146. P. 427. <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2019.04.028>
8. Mishanin I.I., Bogdan V.I. // Mendeleev Commun. 2019. V. 29. P. 455. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2019.07.034>
9. Kucherov A.V., Finashina E.D., Kustov L.M. et al. // Mendeleev Commun. 2020. V. 30. P. 657. <https://doi.org/10.1016/j.mencom.2020.09.035>
10. Chu B., An H., Chen X. et al. // Appl. Catal. A. 2016. V. 524. P. 56. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.05.026>
11. Ermilova M., Kucherov A., Orekhova N. et al. // Chem. Eng. Process. 2018. V. 126. P. 150. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2018.02.011>
12. Savova B., Loidant S., Filkova D. et al. // Appl. Catal. A. 2010. V. 390. P. 148. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.10.004>
13. Solsona B., Concepciyon P., Demicol B. et al. // J. Catal. 2012. V. 295. P. 104. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2012.07.028>
14. Zhu H., Dong H., Laveille P. et al. // Catal. Today. 2014. V. 228. P. 58. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.11.061>
15. Sanchis R., Delgado D., Agouram S. et al. // Appl. Catal. A. 2017. V. 536. P. 18. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.02.012>
16. Boukhlof H., Barama A., Benrabaa R. et al. // C.R. Chim. 2017. V. 20. P. 30. <https://doi.org/10.1016/j.crci.2016.02.016>
17. Zhang Z., Ding J., Chai R. et al. // Appl. Catal. A. 2018. V. 550. P. 151. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.11.005>
18. Solsona B., Zazhigalov V.A., López Nieto J.M. et al. // Appl. Catal. A. 2003. V. 249. P. 81. [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(03\)00178-9](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(03)00178-9)
19. Lisi L., Ruoppolo G., Casaletto M.P. et al. // J. Mol. Catal. A: Chem. 2005. V. 232. P. 127. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2005.01.035>
20. Vedrine J.C., Hutchings G.J., Kiely C.J. // Catal. Today. 2013. V. 217. P. 57. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2013.01.004>
21. Ivars-Barceló F., Hutchings G.J., Bartley J.K. et al. // J. Catal. 2017. V. 354. P. 236. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2017.08.020>
22. Haddad N., Bordes-Richard E., Barama A. // Catal. Today. 2009. V. 142. P. 215. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2008.09.015>
23. Mikhailovskii S.V., Chernov A.S., Mironova E.Yu. et al. // Russ. J. Appl. Chem. 2014. V. 87. № 1. P. 23. [Михайловский С.В., Чернов А.С., Миронова Е.Ю. и др. // Журн. прикл. химии. 2014. Т. 87. № 1. С. 26.] <https://doi.org/10.1134/S1070427214010030>
24. Sosnov E.A., Malkov A.A., Malygin A.A. // Russ. J. Appl. Chem. 2021. V. 94. P. 1189. <https://doi.org/10.1134/S1070427221090020>
25. Дроздов Е.О., Дубровенский С.Д., Малыгин А.А. // Журн. общ. химии. 2020. Т. 90. № 5. С. 795. <https://doi.org/10.31857/S0044460X20050212>
26. Захарова Н.В., Аккулева К.Т., Малыгин А.А. // Журн. общ. химии. 2020. Т. 90. № 9. С. 1414. <https://doi.org/10.31857/S0044460X20090139>
27. Zhilyaeva N.A., Ermilova M.M., Orekhova N.V. et al. // Inorg. Mater. 2018. V. 54. № 11. P. 1136. [Жиляева Н.А., Ермилова М.М., Орехова Н.В. и др. // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. № 11. С. 1202.] <https://doi.org/10.1134/S002016851811016X>
28. Mikhailovskii S.V., Zhilyaeva N.A., Obletsova A.A. et al. // Russ. J. Appl. Chem. 2016. V. 89. № 1. P. 34. [Михайловский С.В., Жиляева Н.А., Облецова А.А. и др. //

- Журн. прикл. химии. 2016. Т. 89. № 1. С. 37.]
<https://doi.org/10.1134/S1070427216010055>
29. Wang Sh., Murata K., Hayakawa T. *et al.* // Stud. Surf. Sci. Catal. 2000. V. 130. P. 1829.
[https://doi.org/10.1016/S0167-2991\(00\)80467-X](https://doi.org/10.1016/S0167-2991(00)80467-X)
30. Peng X., Zhu J., Yao L. *et al.* // J. Energy Chem. 2013. V. 22. P. 653.
[https://doi.org/10.1016/S2095-4956\(13\)60086-8](https://doi.org/10.1016/S2095-4956(13)60086-8)
31. Botavina M.A., Martra G., Agafonov Yu.A. *et al.* // Appl. Catal. A. 2008. V. 347. P. 126.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.05.037>
32. Ates A., Hardacre Ch., Goguet A. // Appl. Catal. A. 2012. V. 441–442. P. 30.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.06.038>
33. Zhu J., Qin S., Ren S. *et al.* // Catal. Today. 2009. V. 148. P. 310.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2009.07.074>
34. Casaletto M.P., Lisi L., Mattogno G. *et al.* // Surf. Interface Anal. 2004. V. 36. P. 737.
<https://doi.org/10.1002/sia.1751>
35. Le Bars J., Vadrine J.C., Auroux A. *et al.* // Appl. Catal. A. 1992. V. 88. № 2. P. 179.
[https://doi.org/10.1016/0926-860X\(92\)80214-W](https://doi.org/10.1016/0926-860X(92)80214-W)
36. Grabowski R., Słoczynski J. // Chem. Eng. Process. 2005. V. 44. P. 1082.
<https://doi.org/10.1016/j.cep.2005.03.002>
37. Klisinska A., Samson K., Gressel I. *et al.* // Appl. Catal. A. 2006. V. 309. P. 10.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.04.028>
38. Zhilyaeva N.A., Mironova E.Yu., Ermilova M.M. *et al.* // Sep. Purif. Technol. 2018. V. 195. P. 170.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.12.011>
39. Volkov A.O., Golubenko D.V., Yaroslavytsev A.B. // Sep. Purif. Technol. 2021. V. 254. P. 117562.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117562>
40. Nguyen T.-D., Do T.-O. // Langmuir. 2009. V. 25. № 9. P. 5322.
<https://doi.org/10.1021/la804073a>
41. Uskokovic V. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2020. V. 22. P. 5531.
<https://doi.org/10.1039/C9CP06529F>
42. Harju P.H., Pasek E.A. Pat. 4374756 US: Filed 09.09.1981: Granted 22.02.1983
43. Cavani F., Trifiro F. // ChemInform. 1994. V. 25. № 34.
<https://doi.org/10.1002/chin.199434086>