

ЗАВИСИМОСТЬ КОНВЕРСИИ ЦИКЛОГЕКСАНА В *n*-ГЕКСАН НА НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ Rh/Ce_xZr_{1-x}O₂ ОТ СОСТАВА НОСИТЕЛЯ

© 2025 г. К. Е. Карташова^{1, 2}, Е. В. Байер¹, М. Ю. Машкин^{1, 2}, Г. И. Капустин²,
И. В. Мишин², К. Б. Калмыков¹, Л. М. Кустов^{1, 2, *}, А. Л. Кустов^{1, 2}

¹ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет,
Москва, 119991 Россия

² Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН,

Москва, 119991 Россия

*E-mail: lmk@ioc.ac.ru

Поступила в редакцию 26 сентября 2024 г.

После доработки 21 января 2025 г.

Принята к публикации 30 марта 2025 г.

Исследована серия образцов катализаторов 1Rh/Ce_xZr_{1-x}O₂, где $x = 0–1$ в реакции гидроконверсии циклогексана в *n*-гексан. Образцы носителей и катализаторов изучены рядом физико-химических методов: низкотемпературная адсорбция–десорбция азота, взаимодополняющие методы сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгеноспектрального микроанализа (PCMA), рентгенофазовый анализ (РФА), а также оценена их катализическая активность. Достигнута производительность по *n*-гексану до 8,3 ммоль_{*n*-гексана} Г_{катализатора} $^{-1}$ ч $^{-1}$ при 300°C и селективность по *n*-гексану до 77% при 275°C на образце 1Rh/ZrO₂.¹

Ключевые слова: конверсия циклогексана в *n*-гексан, родиевые катализаторы, оксид церия, оксид циркония, смешанный оксид церия–циркония

DOI: 10.31857/S0028242125010062, EDN: LKNFSG

Несмотря на многочисленные попытки приблизиться к решению проблемы возрастающих потребностей в ископаемых топливах, многие аспекты по-прежнему остаются темой повышенного интереса исследователей. Повышение цетанового числа дизельных топлив — важная задача с точки зрения их использования в смеси с фракцией легкого газойля катализитического крекинга, так как необработанные смеси обладают низкими цетановыми числами (требуемая величина ЦЧ ≥ 47) [1]. Данная задача может быть частично решена за счет раскрытия цикла циклических углеводородов с образованием линейных и моноразветвленных углеводородов в качестве продуктов [2]. Длина углеродной цепи алкана также определяет его характеристики: чем цепь длиннее, тем выше цетановое число [3, 4]. Поэтому необходим поиск высокоактивных и селектив-

ных катализаторов реакции раскрытия циклических углеводородов до линейных алканов.

В качестве модельной реакции раскрытия кольца была выбрана реакция превращения циклогексана в *n*-гексан [5–7], поскольку молекула циклогексана является простейшим алициклическим углеводородом с приемлемой стабильностью. В реакции используют различные катализаторы, наиболее активные и селективные из которых — катализаторы на основе благородных металлов (Rh, Ru, Pt, Ir), причем наиболее активными и селективными по отношению к линейным алканам оказались катализаторы на основе Rh [7–9]. Некоторое применение находят также катализаторы на основе Ir, которые также демонстрируют достаточно высокую эффективность в раскрытии кольца.

¹ Дополнительные материалы доступны в электронном виде по DOI статьи: 10.31857/S0028242125010062

Поведение катализатора во многом зависит и от носителей, среди которых описаны Al_2O_3 , SiO_2 , TiO_2 и цеолиты [10–17]. Важную роль в процессе раскрытия цикла играют как кислотные центры носителя, так и металлические центры активного компонента [7]. Перспективность этого направления исследования показали также катализаторы на основе оксида циркония в качестве носителя с различными добавками [18]. Применение смешанного оксидного носителя $\text{CeO}_2\text{--ZrO}_2$ для исследуемой реакции не описано, хотя широко используется в других процессах благодаря своим кислородным вакансиям и более развитой поверхности по сравнению с индивидуальными оксидами Ce или Zr.

Поскольку в настоящей работе исследованы сложные носители на основе оксидов металлов большой (Ce — 140) и близкой к ней (Zr — 91) молярной массы, прямое исследование дисперсности частиц Rh методами электронной микроскопии практически невозможно. Например, в работе [19] были исследованы аналогичные системы и единственны кристаллические фазы, обнаруженные в изображениях ПЭМ высокого разрешения, соответствовали CeO_2 . Кроме того, сложный состав носителя затрудняет количественную оценку его кислотных свойств; так, например, в работе [20] даже для более простой системы ИК-спектры диффузного отражения были проанализированы только качественно — на предмет наличия или отсутствия кислотности.

Цель данной работы — приготовление родиевых катализаторов на носителях $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$, их исследование физико-химическими методами и проведение каталитических испытаний в реакции раскрытия циклогексана под действием водорода для изучения воздействия природы и физико-химических свойств носителя и катализатора на активность и селективность в исследуемой реакции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для выявления зависимости свойств катализаторов состава $1\text{Rh}/\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ от мольного соотношения церия и циркония в носителе темплатным методом синтезировали серию катализаторов состава, где $x = 0; 0,25; 0,5; 0,5; 0,75; 1$, далее обозначаемых как CeO_2 , $\text{Ce}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_2$, $\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$, $\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$, ZrO_2 . В качестве темплата использовали цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ).

К 0,15 мольному раствору темплата в воде добавляли предварительно растворенные в небольшом количестве воды навески нитратов церия и цирконила и при интенсивном перемешивании по каплям вводили аммиак. Для уменьшения вязкости раствора на этом этапе вносили небольшое количество спирта. Осадки подвергали старению в растворе в течение двух часов, после чего центрифugировали для отделения осадков от жидкости. Промывали осадок этанолом, разливали раствор по пробиркам и повторяли центрифугирование. Влажные осадки оставляли на ночь в закрытых емкостях, затем два часа сушили при 120°C и прокаливали четыре часа в проточном кварцевом реакторе в токе воздуха при 600°C; скорость нагрева составляла 10°C/мин. Полученные материалы фракционировали на ситах сечением 0,25–0,5 мм. Родий наносили из водного раствора комплекса $(\text{NH}_4)_3\text{RhCl}_6$ по влагоемкости в количестве 1 мас.%. Образец сушили при 90°C шесть часов и отжигали при 550°C четыре часа. Непосредственно перед проведением реакции образец восстанавливали в реакторе в токе водорода (50 мл/мин) при 40 атм и 450°C в течение трех часов.

Анализ текстурных характеристик катализаторов проводили путем измерения изотерм адсорбции–десорбции N_2 при 77 К на приборе ASAP 2020 Plus (Micromeritics, США). Нанесенные родиевые катализаторы исследовали методом низкотемпературной адсорбции–десорбции азота: определение удельной площади поверхности и пористости использовали методы БЭТ, БДХ и метод t -графика. Перед адсорбцией N_2 образцы вакуумировали при 300°C и давлении 10^{-5} мм Hg в течение четырех часов.

Микрофотографии СЭМ и ЭДС-спектры были получены с помощью электронного микроскопа LEO EVO 50 XVP (Karl Zeiss, Германия) с энергодисперсионным спектрометром INCA-Energy 350 (Oxford Instruments, Великобритания).

Рентгеновскую дифракцию проводили на образцах после прокаливания; использовали дифрактометр ARL X'TRA (Thermo Fisher Scientific, США) с излучением $\text{Cu}K_\alpha$ со скоростью сканирования 1,2° в мин при комнатной температуре, а также дифрактометр ДРОН-3. Исследование осуществляли в диапазоне $10^\circ < 2\theta < 70^\circ$. Для идентификации использовали данные базы ICSD. Нанесенные ро-

диевые катализаторы исследовали методом низкотемпературной адсорбции–десорбции азота.

Каталитическую реакцию раскрытия цикла циклогексана исследовали при температурах 275–350°C, давлении 40 атм. Состав подаваемой в реактор газовой смеси отвечал соотношению $\text{H}_2/\text{циклогексан} = 14,2$, суммарный поток составлял 54 мл/мин; загрузка катализатора — 0,3 см³. Состав реакционной смеси анализировали в режиме *on line* с помощью газового хроматографа «Хроматэк Кристалл 5000» с пламенно-ионизационным детектором. Селективность по *n*-гексану (S^*) рассчитывали по формуле:

$$S^* = n_{\text{n-гексан}} / (n_{\text{n-гексан}} + \sum n_i),$$

где n_i — количество молей каждого продукта реакции, исключая *n*-гексан.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Низкотемпературная адсорбция–десорбция азота

Нанесенные родиевые катализаторы исследовали методом низкотемпературной адсорбции–

десорбции азота. Изотермы адсорбции и десорбции и распределения пор по размерам приведены на рис. 1, данные о текстурных характеристиках представлены в табл. 1. На изотермах адсорбции и десорбции наблюдается выраженный гистерезис, а сами изотермы могут быть отнесены к IV типу по классификации IUPAC [21], что говорит о мезопористости образцов.

Все полученные носители характеризуются небольшими величинами удельной площади поверхности и пористости. Зависимость удельной площади поверхности и объема пор обратно пропорциональна содержанию оксида циркония в образце (в пределах ошибки метода). Однако чистый оксид циркония не укладывается в эту зависимость: объем пор оказался больше, чем таковой для образца $\text{Ce}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_2$. Для всех распределений пор по размерам наблюдается полимодальность и преобладание пор определенных размеров: для образцов $1\text{Rh}/\text{Ce}_{0,25}\text{Zr}_{0,75}\text{O}_2$ и $1\text{Rh}/\text{Ce}_{0,5}\text{Zr}_{0,5}\text{O}_2$ максимум распределения приходится на 3–4 нм, для $1\text{Rh}/\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$ — на 9 нм, для $1\text{Rh}/\text{ZrO}_2$ — на 20 нм. Обработка изотерм показала отсутствие микропор.

Наиболее пористыми оказались образцы $1\text{Rh}/\text{ZrO}_2 > 1\text{Rh}/\text{CeO}_2 = 1\text{Rh}/\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25}\text{O}_2$; два оставшихся образца — наименее пористые.

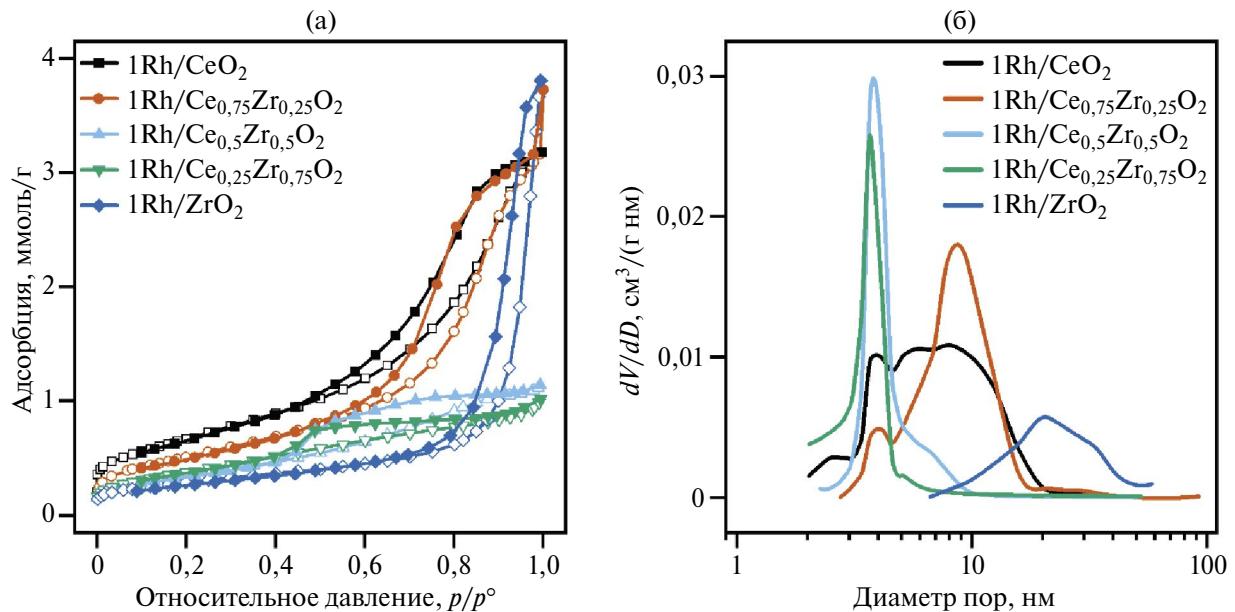


Рис. 1. Результаты низкотемпературной адсорбции–десорбции N_2 : (а) изотермы адсорбции и десорбции азота при 77 К, (б) распределение объема пор по размерам.

Таблица 1. Удельная площадь поверхности, удельный объем и диаметр пор в образцах

Образец	$S_{БЭТ}, \text{м}^2 \text{г}^{-1}$	$V_{\text{общ}}, \text{см}^3 \text{г}^{-1}$	$V_{\text{мезо}}, \text{см}^3 \text{г}^{-1}$	$D_{\text{пор}}, \text{нм}$
1Rh/CeO ₂	55	0,11	0,11	2–40
1Rh/Ce _{0,75} Zr _{0,25} O ₂	42	0,11	0,11	3–40
1Rh/Ce _{0,5} Zr _{0,5} O ₂	29	0,04	0,04	2–20
1Rh/Ce _{0,25} Zr _{0,75} O ₂	32	0,04	0,04	2–20
1Rh/ZrO ₂	23	0,14	0,14	7–50

Рентгенофазовый анализ

На дифрактограммах носителей (рис. 2) рефлексы образцов с большим содержанием циркония (образцы Ce_{0,25}Zr_{0,75}O₂, ZrO₂) совпадают с теоретическими положениями рефлексов из карточек базы данных ICDD. Дифрактограммы образцов с соотношениями CeO₂, Ce_{0,75}Zr_{0,25}O₂, Ce_{0,5}Zr_{0,5}O₂ соответствуют фазе CeO₂, смешанно-оксидные образцы, по-видимому, также содержат фазу CeO₂ и фазу смешанного оксида. Разрешение рефлексов этих фаз по имеющимся дифрактограммам невозможно. Объяснение такого результата, скорее всего, состоит в том, что оксид циркония при заданных условиях синтеза выделяется в качестве отдельной фазы в виде включений наночастиц в матрице оксида церия (как чистый ZrO₂ либо смешан-

ный оксид); при этом на дифрактограмме фаза ZrO₂ отсутствует, что можно объяснить тем, что размер частиц включений мал.

Из дифрактограмм по формуле Шеррера [22] были рассчитаны примерные размеры кристаллитов (табл. 2). Видно, что размер кристаллитов уменьшается с увеличением содержания в образце оксида циркония.

Использование методов СЭМ и рентгеноспектрального микроанализа (PCMA)

Методами СЭМ–PCMA были получены электронные микрофотографии образцов и проведено картирование по элементам (рис. П1, см. «Дополнительные материалы»). В энергодисперсионных спектрах образцов носителей

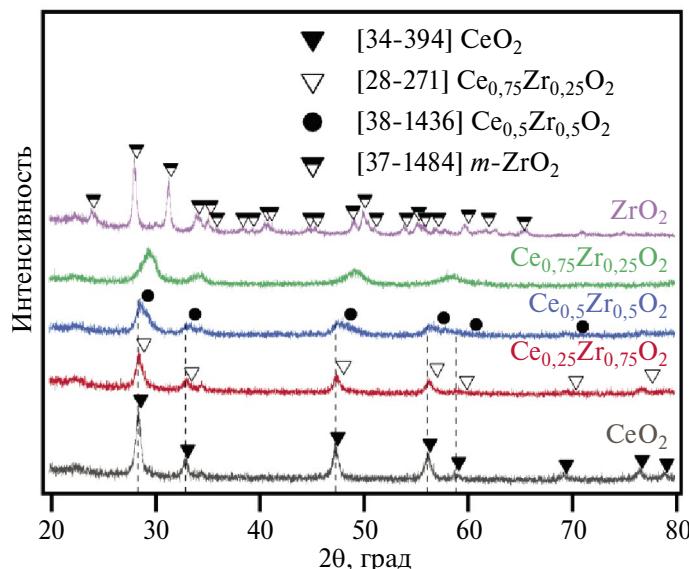


Рис. 2. Рентгенограммы образцов носителей (цифры в квадратных скобках означают номер карточки базы дифрактограмм ICDD).

Таблица 2. Размеры кристаллитов образцов

Образец	$\langle \sigma \rangle$, нм
CeO ₂	25
Ce _{0,75} Zr _{0,25} O ₂	21
Ce _{0,5} Zr _{0,5} O ₂	9
Ce _{0,25} Zr _{0,75} O ₂	8
ZrO ₂	28

присутствуют полосы кислорода, а также церия и/или циркония в соответствии с составом носителя. Количественная оценка элементного состава приведена в табл. 3. Атомные доли элементов, рассчитанные и экспериментально найденные на поверхности образцов, отличаются

от заданных при синтезе менее чем на 4%, что подтверждает приблизительное соответствие поверхностного состава брутто-составу образцов.

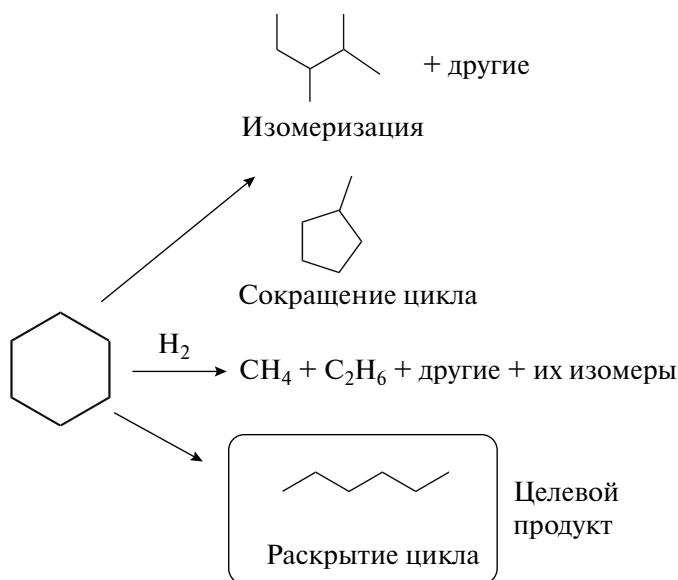
Каталитические измерения

Все катализаторы были исследованы в реакции гидроконверсии циклогексана в *n*-гексан. Схема реакции представлена на рис. 3, а результаты каталитических исследований — на рис. 4.

Образец 1Rh/ZrO₂ оказался наиболее активным при всех температурах, а при температуре 275°C — еще и наиболее селективным (селективность по *n*-гексану составила 77% при конверсии циклогексана 15%). Также хорошо себя показал образец 1Rh/CeO₂, для которого достигнута наибольшая селективность по *n*-гексану 55% при температуре 325°C.

Таблица 3. Расчетные и обнаруженные методом PCMA атомные доли атомов металлов на поверхности образцов

Образец	Ce, ат.% расчет	Ce, ат.% найдено	Zr, ат.% расчет	Zr, ат.% найдено
CeO ₂	33,3	34,5	—	—
Ce _{0,75} Zr _{0,25} O ₂	25	27,9	8,3	6,1
Ce _{0,5} Zr _{0,5} O ₂	16,7	19,2	16,7	13,1
Ce _{0,25} Zr _{0,75} O ₂	8,3	10,7	25	22,7
ZrO ₂	—	—	33,3	29,4

**Рис. 3.** Основные реакции превращения циклогексана в *n*-гексан и побочные реакции.

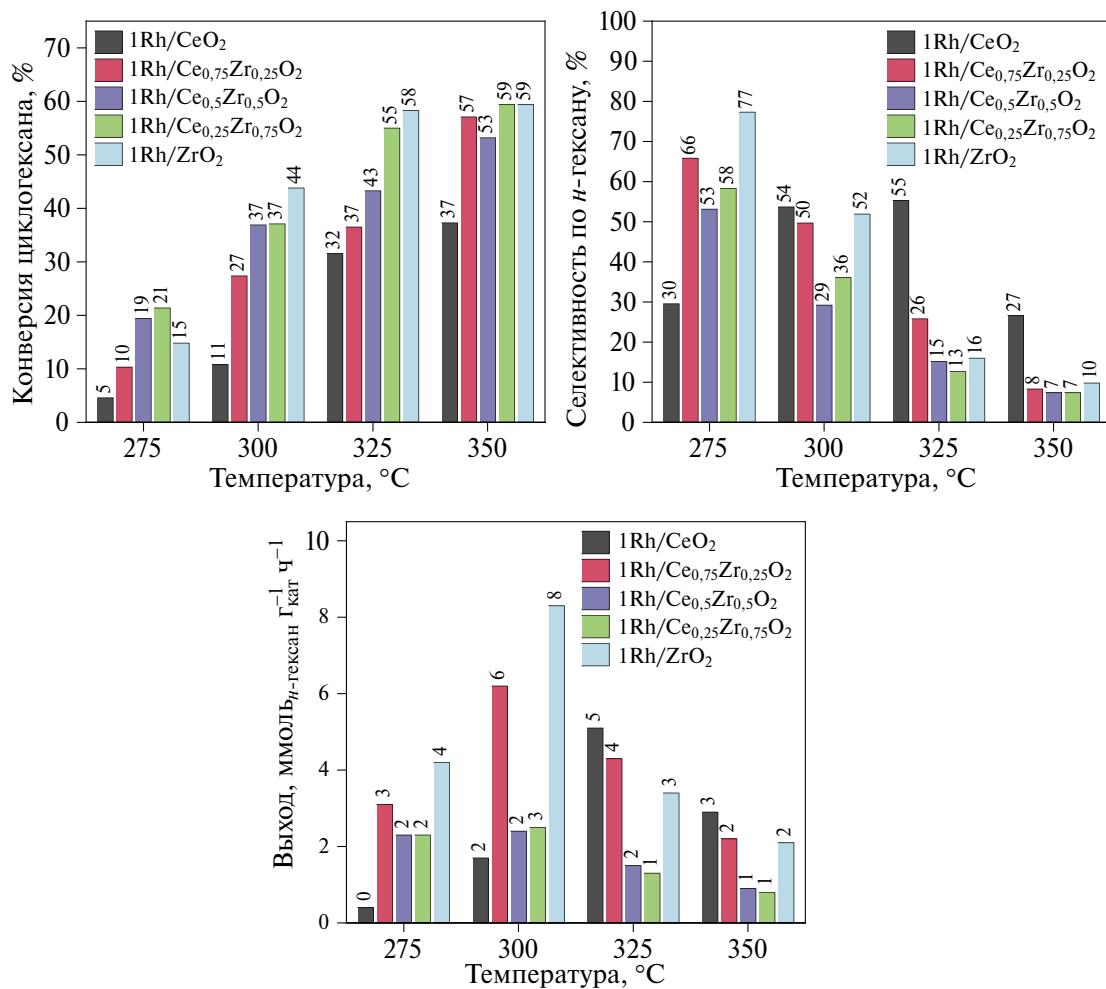


Рис. 4. Результаты каталитических испытаний в реакции раскрытия цикла циклогексана.

Из рис. 4 видно, что при более высоких температурах более селективными и производительными оказались носители, богатые церием. По *n*-гексану максимум производительности образцов сдвинут в область больших температур по сравнению с образцами, обогащенными цирконием (300 против 325°C). Достигнутая производительность превышает таковую для образцов коммерческих носителей на основе ZrO₂ из исследования [18], составлявшую 6,5 ммоль_{*n*-гексана} Г_{кат}⁻¹ Ч⁻¹, и несколько уступает результатам для родиевых катализаторов с носителями на основе оксида алюминия, на которых были достигнуты значения до 12 ммоль_{*n*-гексана} Г_{кат}⁻¹ Ч⁻¹ [1]. Таким образом, полученные результаты сопоставимы с данными для сходных систем в тех же условиях каталитического эксперимента.

Полученные результаты говорят о том, что наиболее пористые цирконийсодержащие катализаторы (в виде индивидуального или смешанного оксида) обладают наибольшей селективностью по *n*-гексану в области более низких температур. В более высокотемпературной области пористость материала выглядит наиболее значимым фактором в определении селективности и производительности по *n*-гексану.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Темплатным методом была синтезирована серия мезопористых образцов 1Rh/Ce_xZr_{1-x}O₂ с использованием ЦТАБ в качестве темплага. Диаметр пор образцов составил 2–50 нм, удельная площадь поверхности — 23–55 м² г⁻¹. Отмечено, что последняя уменьшается по мере

увеличения доли циркония в составе оксида. Для синтезированных носителей картирование по элементам Ce и Zr показало равномерность поверхностного состава образцов.

Изучение каталитической активности полученных образцов $1\text{Rh/Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ в реакции раскрытия циклогексана в *n*-гексан показало, что наиболее активным и селективным оказался катализатор 1Rh/ZrO_2 : при температуре 275°C достигнута селективность 77% при конверсии циклогексана 15%. Аналогичная зависимость наблюдается и для производительности по *n*-гексану. Наиболее селективным в области более высоких температур оказался образец 1Rh/CeO_2 .

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации (проект № 075-15-2023-585).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы сообщают об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Картавова Кристина Евгеньевна, ORCID:
<https://orcid.org/0009-0000-1491-2586>

Байер Евгений Вячеславович, ORCID:
<https://orcid.org/0009-0009-9358-9769>

Машкин Михаил Юрьевич, ORCID:
<https://orcid.org/0000-0001-5760-1796>

Капустин Геннадий Иванович, ORCID:
<https://orcid.org/0000-0002-2010-6617>

Мишин Игорь Владимирович, ORCID:
<https://orcid.org/0000-0002-4192-650X>

Калмыков Константин Борисович, ORCID:
<https://orcid.org/0000-0002-1616-6975>

Кустов Леонид Модестович, ORCID:
<https://orcid.org/0000-0003-2312-3583>

Кустов Александр Леонидович, ORCID:
<https://orcid.org/0000-0003-0869-8784>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kartavova K.E., Mashkin M.Y., Kostin M.Y., Finashina E.D., Kalmykov K.B., Kapustin G.I., Pribytkov P.V., Tkachenko O.P., Mishin I.V., Kustov L.M., Kustov A.L. Rhodium-based catalysts: an impact of the support nature on the catalytic cyclohexane ring opening // Nanomaterials. 2023. V. 13. № 936. P. 1–19. <https://doi.org/10.3390/nano13050936>
2. Moraes R., Thomas K., Thomas S., Van Donk S., Grasso G., Gilson J.P., Houalla M. Ring opening of decalin and methylecyclohexane over alumina-based monofunctional $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ and $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$ catalysts // J. of Catalysis. 2012. V. 286. P. 62–77. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.10.014>
3. Guan C., Zhai J., Han D. Cetane number prediction for hydrocarbons from molecular structural descriptors based on active subspace methodology // Fuel. 2019. V. 249. P. 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.03.092>
4. Wei Y.J., Zhang Y.J., Zhu X.D., Gu H.M., Zhu Z.Q., Liu S.H., Sun X.Y., Jiang X.L. Effects of diesel hydrocarbon components on cetane number and engine combustion and emission characteristics. // Applied Sciences. 2022. V. 12. P. 1–17. <https://doi.org/10.3390/app12073549>
5. Masloboishchikova O.V., Vasina T.V., Khelkovskaya-Sergeeva E.G., Kustov L.M., Zeuthen P. Cyclohexane transformations over metal oxide catalysts. 1. Effect of the nature of metal and support on the catalytic activity in cyclohexane ring opening // Russ. Chem. Bull. 2002. V. 51. P. 237–241.
6. Vasina T.V., Masloboishchikova O.V., Khelkovskaya-Sergeeva E.G., Kustov L.M., Zeuthen P.. Cyclohexane transformations over metal oxide catalysts. 2. Selective cyclohexane ring opening to form *n*-hexane over mono- and bimetallic rhodium catalysts // Russ. Chem. Bull. 2002. V. 51. P. 242–245.
7. Kustov L.M., Stakheev A.Y., Vasina T.V., Masloboishchikova O.V., Khelkovskaya-Sergeeva E.G., Zeuthen P. Dual-function Catalysts for Ring opening of cyclic Compounds. Elsevier Masson SAS, 2001. P. 307–314. [https://doi.org/10.1016/s0167-2991\(01\)80043-4](https://doi.org/10.1016/s0167-2991(01)80043-4)
8. McVicker G.B., Daage M., Touvelle M.S., Hudson C.W., Klein D.P., Baird W.C., Cook B.R., Chen J.G., Hantzer S., Vaughan D.E.W., Ellis E.S., Feeley O.C. Selective ring opening of naphthenic molecules // J. of Catalysis. 2002. V. 210. P. 137–148. <https://doi.org/10.1006/jcat.2002.3685>
9. Blanco E., Piccolo L., Laurenti D., di Felice L., Catherin N., Lorentz C., Geantet C., Calemma V. Effect of H_2S on the mechanisms of naphthene ring opening and isomerization over Ir/NaY : A comparative study of decalin, perhydroindan and butylcyclohexane

- hydroconversions // Applied Catalysis A: General. 2018. V. 550. P. 274–283.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2017.11.020>
10. *Vicerich M.A., Benitez V.M., Espeel C., Epron F., Pieck C.L.* Influence of iridium content on the behavior of Pt-Ir/Al₂O₃ and Pt-Ir/TiO₂ catalysts for selective ring opening of naphthalenes // Applied Catalysis A: General. 2013. V. 453. P. 167–174.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2012.12.015>
 11. *Zhu X., Zhou Q., Xia Y., Wang J., Chen H., Xu Q., Liu J., Feng W., Chen S.* Preparation and characterization of Cu-doped TiO₂ nanomaterials with anatase/rutile/brookite triphasic structure and their photocatalytic activity // J. of Materials Science: Materials in Electronics. 2021. V. 32. P. 21511–21524.
<https://doi.org/10.1007/s10854-021-06660-5>
 12. *Zhu X., Wang J., Yang D., Liu J., He L., Tang M., Feng W., Wu X.* Fabrication, characterization and high photocatalytic activity of Ag-ZnO heterojunctions under UV-visible light // RSC Advances. 2021. V. 11. P. 27257–27266.
<https://doi.org/10.1039/d1ra05060e>
 13. *Mouli K.C., Choudhary O., Soni K., Dalai A.K.* Improvement of cetane number of LGO by ring opening of naphthalenes on Pt/Al-SBA-15 catalysts // Catalysis Today. 2012. V. 198. P. 69–76.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2012.01.027>
 14. *Kubička DKumar., N., Mäki-Arvela P., Tiiitta M., Niemi V., Salmi T., Murzin D.Y.* Ring opening of decalin over zeolites: I. Activity and selectivity of proton-form zeolites // J. of Catalysis. 2004. V. 222. P. 65–79.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2003.10.027>
 15. *Corma A., González-Alfaro V., Orchillés A.V.* Decalin and tetralin as probe molecules for cracking and hydrotreating the light cycle oil // J. of Catalysis. 2001. V. 200. P. 34–44.
<https://doi.org/10.1006/jcat.2001.3181>
 16. *Mostad H.B., Riis T.U., Ellestad O.H.* Catalytic cracking of naphthalenes and naphtheno-aromatics in fixed bed micro reactors // Applied Catalysis. 1990. V. 63. P. 345–364.
[https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)81724-8](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)81724-8)
 17. *Mostad H.B., Riis T.U., Ellestad O.H.* Shape selectivity in Y-zeolites. Catalytic cracking of decalin-isomers in fixed bed micro reactors // Applied Catalysis. 1990. V. 58. P. 105–117.
[https://doi.org/10.1016/S0166-9834\(00\)82281-2](https://doi.org/10.1016/S0166-9834(00)82281-2)
 18. *Kartavova K.E., Mashkin Yu.M., Kalmykov K.B., Kaptustin G.I., Tkachenko O.P., Mishin I.V., Dunaev S.F., Kustov A.L.* Influence of the nature of promoted zirconium supports on the catalytic behavior of Rh-based catalysts in the reaction of cyclohexane ring opening to *n*-hexane // Russ. J. of Physic. Chemistry A. 2024. V. 98. P. 543–551.
<https://doi.org/10.1134/S0036024424040125>
 19. *Wan J., Lin J., Guo X., Wang T., Zhou R.* Morphology effect on the structure-activity relationship of Rh/CeO₂–ZrO₂ catalysts // Chem. Engineering J. 2019. V. 368. P. 719–729.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.03.016>
 20. *Orlik S.N., Struzhko V.L., Mironyuk T.V., Tel'biz G.M.* Effect of Acidity of the surface on the activity of rhodium promoted zirconium oxide catalysts in the reduction of NO by hydrocarbons // Theor. and Exper. Chemistry. 2001. V. 37. P. 311–314.
<https://doi.org/10.1023/A:1013863117597>
 21. *Thommes M., Kaneko K., Neimark A.V., Olivier J.P., Rodriguez-Reinoso F., Rouquerol J., Sing K.S.W.* Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report) // Pure and Applied Chemistry. 2015. V. 87. P. 1051–1069.
<https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>
 22. *Patterson A.L.* The Scherrer formula for X-ray particle size determination // Phys. Review. 1939. V. 56. P. 978–982.
<https://doi.org/10.1103/PhysRev.56.978>