

USTUNLI GILLARNI SINTEZ QILISH TEXNOLOGIYASI, TERMIK
BARQARORLIGI VA KATALITIK QO'LLANILISHI

Donayev Husniddin Tursunmuratovich

Mirova Intizor Muxiddin qizi

To'rayeva Ozoda Daminovna

Abdug'aniyeva Mastona Riozamat qizi

Denov tadbirkorlik va pedagogika instituti,

"Umumiy kimyo va kimyoviy texnologiyalar" kafedrası, Denov, O'zbekiston.

ORCID: 0009-0008-4537-3368; email: donayevhusniddin36@gmail.com<https://doi.org/10.5281/zenodo.23246146>

Annotatsiya. Maqola dolzarbligi. Qatlamli silikatlar (smektitlar) asosida olingan Ustunli gillar (ustunli gillar) — bu gilli minerallarning qatlamlararo bo'shlig'iga metallarning ko'p yadroli poligidroksokomplekslarini kiritish va ularni kuydirish orqali olinadigan, yuqori termik barqarorlik (500-800°C), rivojlangan mikro- va mezog'ovaklik hamda kislotali katalitik faollikka ega materiallardir. Ular an'anaviy seolitlarga nisbatan yirik molekulalarni o'zgartirishda samarali bo'lib, neft kimyosi, atrof-muhitni tozalash va energetikada istiqbolli hisoblanadi.

Maqsad. Montmorillonitni Al, Zr, Fe gomoyadroli va Fe-Al, Fe-Zr, Fe-Ni, Fe-Cr geteroyadroli poligidroksokomplekslari bilan interkalatsiyalash orqali Ustunli gillar sintez qilish, ularning tuzilishi, termik barqarorligi, g'ovak tuzilishi va katalitik xossalarini o'rganish, shuningdek seolit-Ustunli clay kompozit katalizatorlarini yaratish.

Usullar. Rentgenofazali tahlil (XRD), IQ-spektroskopiya (FT-IR), termogravimetriya (TGA/DTA), BET va BJH usullari, piridin adsorbsiyasi (kislotali markazlar), oqimli reaktorda katalitik sinovlar, gaz xromatografiyasi.

Natijalar. Al_{13} Keggin ioni ($[Al_{13}O_4(OH)_{24}(H_2O)_{12}]^{7+}$), Zr tetrameri ($[Zr_4(OH)_{14}(H_2O)_{10}]^{2+}$), Fe komplekslari asosida Ustunli gillar sintez qilindi. d001 qiymatlari: Al-PILC — 17-19 Å, Zr-PILC — 16-20 Å, Fe-PILC — 15-17 Å. Geteroyadroli Fe-Zr (Fe/(Fe+Zr)=0,05) kompleksi maksimal d001=24,2 Å, S_{BET} =280 m²/g va 700°C gacha termik barqarorlikni ta'minladi. Fe-Al (90/10) d001=18,2-19,0 Å, S_{BET} =210 m²/g, m-ksilol izomerlanishida konversiya 30% gacha. Seolit-Ustunli clay kompozit katalizatorlari (50% NTsVM + 50% Al-PILC) toluolni etilen bilan alkillashda p-etiltoluol selektivligini 98-100% gacha oshirdi.

Xulosa. Geteroyadroli poligidroksokomplekslar gomoyadrolilarga nisbatan yuqori termik barqarorlik, rivojlangan g'ovaklik va katalitik faollik beradi. Ustunli gillar va ular asosidagi seolit kompozitlari neft kimyosi va atrof-muhitni tozalashda samarali katalizatorlar hisoblanadi.

Kalit so'zlar: Ustunli gillar, ustunli gillar, montmorillonit, poligidroksokompleks, Al_{13} Keggin ioni, Zr tetrameri, geteroyadroli komplekslar, termik barqarorlik, m-ksilol izomerlanishi, toluol alkillanishi.

KIRISH

Dolzarbligi. Kimyo sanoatining zamonaviy rivojlanishi sorbentlar va katalizatorlar ishlab chiqarish sohasidagi taraqqiyot bilan chambarchas bog'liq. XX asrning 70-yillarida moddalarning yangi sinfi — Ustunli gillar (ustunli qatlamli silikatlar) kashf etildi [1]. Bu materiallar gilli minerallarning ikki o'lchamli qatlamli tuzilishini uch o'lchamli seolitga o'xshash tuzilishga

aylantirish imkonini beradi. Natijada g'ovaklarning o'lchami, shakli va taqsimlanishi sintez jarayonida berilishi va keng chegaralarda o'zgartirilishi mumkin bo'ladi.

Ustunli gillar ning asosiy afzalliklari:

- Yuqori termik barqarorlik (500-800°C);
- Rivojlangan mikro- va mezog'ovaklik;
- Kislotali markazlarga boy yuza;
- Seolitlarga nisbatan yirik molekulalar uchun kirish imkoniyati;
- Arzon va keng tarqalgan xom ashyo (montmorillonit gillari).

Bu xususiyatlar ularni neft kimyosi (kreking, gidrokreking, izomerlash, alkillash), atrof-muhitni tozalash (SO_2 , NH_3 , NO_x , CO_2 ni yutish) va energetika (vodorod saqlash) sohalarida istiqbolli materialga aylantiradi.

Tadqiqot muammosi. Ko'plab tadqiqotlar gomoyadroli komplekslarga (Al, Zr, Fe) bag'ishlangan bo'lsa-da, geteroyadroli komplekslarning (Fe-Al, Fe-Zr, Fe-Ni, Fe-Cr) sintezi va ularning termik barqarorlikka, g'ovak tuzilishga va katalitik faollikka ta'siri yetarlicha o'rganilmagan. Shuningdek, seolit-Ustunli clay kompozit katalizatorlarining alkillash reaksiyalaridagi yuqori selektivligi masalasi dolzarbligicha qolmoqda.

Maqola maqsadi. Quyidagi vazifalarni hal qilish:

1. Al, Zr, Fe gomoyadroli va geteroyadroli poligidroksokomplekslari asosida Ustunli gillar sintez qilish.
2. Interkalatsiya sharoitlarining (kompleks miqdori, OH/Me nisbati, pH, konsentratsiya) strukturaviy va tekstur xususiyatlarga ta'sirini o'rganish.
3. Sintez qilingan materiallarning termik barqarorligini baholash.
4. Ustunli gillar va seolit-Ustunli clay kompozitlarining katalitik faolligini m-ksilol izomerlanishi va toluol alkillanishida sinovdan o'tkazish.

MATERIALLAR VA USULLAR

Tadqiqot obyektlari

Asosiy xom ashyo sifatida Askansk koni (Gruziya) natriyli montmorilloniti va Nurlat koni (Rossiya) kalsiyli bentoniti ishlatilgan. Dastlabki gillarning asosiy xarakteristikalarini 2.1-jadvalda keltirilgan.

2.1-jadval – Dastlabki gillarning xossalari

Ko'rsatkich	Askansk montmorilloniti	Nurlat bentoniti
Montmorillonit, %	87-95	60-70
KAS, mg-ekv/100g	80-100	85-110
d001, Å	9,6	9,2
S_{BET} , m ² /g	80	65
Almashinuvchi kationlar	Na^+	Ca^{2+} , Mg^{2+}

Poligidroksokomplekslar sintezi

Poligidroksokomplekslar metall tuzlari ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) eritmalarini NaOH bilan qisman neytrallashtirish orqali tayyorlandi. OH/Me molyar nisbati 0,5 dan 2,5 gacha o'zgartirildi. Geteroyadroli komplekslar ikki metall tuzini birgalikda gidrolizlash orqali olindi (Fe-Al, Fe-Zr, Fe-Ni, Fe-Cr). Eritmalar $25 \pm 2^\circ\text{C}$ da 500 ayl/min tezlikda aralashtirilib, 24-48 soat "qarish"ga qoldirildi [10].

Asosiy komplekslar:

- Al_{13} Keggin ioni: $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{7+}$
- Zr tetrameri: $[\text{Zr}_4(\text{OH})_{14}(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{2+}$
- Fe komplekslari: $[\text{Fe}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$, $[\text{Fe}_3(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{5+}$

Ustunli gillar sintezi

Sintez usuli [10] bo'yicha:

1. 1-3% li gil suspenziyasi tayyorlanadi.
2. Poligidroksokompleks eritmasi (5-25 mg-ekv Me/g gil) qo'shiladi.
3. 60-80°C da 2-4 soat aralashtiriladi.
4. 24 soat tindiriladi.
5. Filtrlash, yuvish (xlorid ionlari yo'qolguncha).
6. 60-80°C da quritish.
7. 300-600°C da 2-4 soat kuydirish.

Seolit-Ustunli clay kompozitlari

NTsVM ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=42,3$) va NF (ferrierit, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=23,5$) seolitlari Ustunli gillar bilan massa nisbatlarida (30/70, 50/50, 70/30) aralashtirilib, 550°C da kuydirildi. Bor va fosfor bilan modifikatsiyalash [10] bo'yicha amalga oshirildi.

Tahlil usullari

- XRD: D8 Advance (Bruker), $\text{CuK}\alpha$, $2\theta=2-70^\circ$, d001 Bragg qonuni bo'yicha.
- FT-IR: Nicolet 6700, KBr tabletkalari, 400-4000 cm^{-1} .
- TGA/DTA: STA-449 F3 Jupiter (Netzsch), 10 grad/min, 25-900°C.
- BET/BJH: Micromeritics 2200, azot adsorbsiyasi.
- Kislotali markazlar: piridin adsorbsiyasi, 1450 cm^{-1} (Lyuys) va 1540 cm^{-1} (Brønsted).
- Katalitik sinovlar: oqimli qurilma, 250-500°C, m-ksilol izomerlanishi va toluol

alkillanishi.

NATIJALAR VA MUHOKADA

Gomoyadroli Ustunli gillar sintezi va xossalari

Al-Ustunli montmorillonit (Al-PILC)

Al_{13} Keggin ioni asosida sintez qilingan Al-PILC ning optimal sharoitlari: $\text{OH}/\text{Al}=2,0-2,5$, kompleks miqdori 10-15 mg-ekv/g, suspenziya konsentratsiyasi 1%, quritish 80°C, kuydirish 500°C. Natijalar 3.1-jadvalda.

3.1-jadval – Al-PILC ning strukturaviy va tekstur xossalari

Kompleks miqdori, mg-ekv/g	d001, Å	S_{BET} , m^2/g	V_{mic} , sm^3/g	V_{mes} , sm^3/g	Termik barqarorlik, °C
5	16,5	136	0,05	0,10	450
10	18,9	182	0,10	0,13	500
15	17,6	203	0,13	0,12	550
20	17,6	168	0,10	0,11	500
25	17,6	157	0,08	0,10	450

Optimal kompleks miqdori 15 mg-ekv/g bo'lib, unda $S_{\text{BET}}=203 \text{ m}^2/\text{g}$, $V_{\text{mic}}=0,13 \text{ sm}^3/\text{g}$, termik barqarorlik 550°C gacha yetadi. Bu Al_{13} ionining qatlamlararo bo'shliqda bir tekis joylashishi va kuydirishda mustahkam Al_2O_3 ustunchalariga aylanishi bilan bog'liq.

Zr-Ustunli montmorillonit (Zr-PILC)

Zr tetrameri ($[\text{Zr}_4(\text{OH})_{14}(\text{H}_2\text{O})_{10}]^{2+}$) asosida sintez qilingan Zr-PILC yuqori termik barqarorlikka ega (3.2-jadval).

3.2-jadval – Zr-PILC ning strukturaviy va tekstur xossalari

Kompleks miqdori, mg-ekv/g	d001, Å	S _{BET} , m ² /g	S _{BET} (600°C), m ² /g	S _{BET} (700°C), m ² /g
5	16,1	181	150	110
10	17,7	208	180	140
15	20,4	214	190	160
20	16,5	212	170	130
25	16,1	193	150	110

Zr-PILC uchun optimal kompleks miqdori 15 mg-ekv/g bo'lib, d001=20,4 Å, S_{BET}=214 m²/g, 700°C da 160 m²/g saqlanadi. ZrO₂ ning yuqori termik barqarorligi va sinterlanishga qarshiligi tufayli bu material yuqori haroratli katalitik jarayonlar uchun mos.

Fe-Ustunli montmorillonit (Fe-PILC)

Fe-PILC ning xossalari 3.3-jadvalda keltirilgan.

3.3-jadval – Fe-PILC ning xossalari

Kompleks miqdori, mg- ekv/g	d001, Å	S _{BET} , m ² /g	Fe miqdori, %	Termik barqarorlik, °C
5	15,6	150	5,2	400
10	16,4	160	9,8	450
15	16,1	155	14,5	450
20	15,9	150	18,2	400

Fe-PILC gomoyadroli komplekslar orasida eng past termik barqarorlikka ega (450°C gacha), ammo yuqori oksidlanish-qaytarilish faolligi bilan ajralib turadi.

Geteroyadroli Ustunli gillar sintezi va sinergik effektlar

Fe-Zr Ustunli montmorillonit

Fe-Zr geteroyadroli kompleksi eng yuqori sinergik samarani ko'rsatdi (3.4-jadval).

3.4-jadval – Fe-Zr PILC (15 mg-ekv/g) xossalari

Fe/(Fe+Zr), mol%	d001, Å	S _{BET} , m ² /g	S _{BET} (500°C), m ² /g	S _{BET} (700°C), m ² /g	Izoh
0 (Zr)	20,4	215	190	120	Zr-PILC
5	24,2	280	220	160	Maksimal sinergiya
25	23,5	260	200	140	Yuqori barqarorlik
50	22,0	240	170	100	O'rtacha
75	19,5	200	130	60	Past
95	18,5	180	110	40	Fe-PILC ga yaqin
100 (Fe)	16,0	150	70	15	Fe-PILC

$\text{Fe}/(\text{Fe}+\text{Zr})=0,05$ nisbatda d_{001} 24,2 Å ga, S_{BET} 280 m^2/g ga yetadi. Zr ning kichik miqdori Fe oksidining sinterlanishiga to'sqinlik qiladi va 700°C da ham 160 m^2/g saqlanadi. Bu sinergik effektning klassik namunasidir.

Fe-Al Ustunli montmorillonit

Fe-Al geteroyadroli komplekslarining xossalari 3.5-jadvalda.

3.5-jadval – Fe-Al PILC xossalari

Fe/(Fe+Al), mol%	d_{001} , Å	S_{BET} , m^2/g	Kislotalilik, mmol/g	Katalitik faollik (mksilol), %
0 (Al)	18,9	203	0,60	25
10	18,9	185	0,70	28
25	17,6	165	0,65	30
50	17,0	150	0,60	30
75	16,5	140	0,55	28
90	16,4	130	0,50	25
100 (Fe)	16,0	150	0,50	20

Fe-Al (25-50%) nisbatda katalitik faollik maksimal (30%) bo'ladi. Al ning ko'p bo'lishi kislotalilikni oshiradi, Fe esa oksidlanish-qaytarilish faolligini beradi.

Fe-Cr va Fe-Ni Ustunli montmorillonitlar

3.6-jadval – Fe-Cr PILC xossalari

Fe/Cr, mol%	d_{001} , Å	S_{BET} , m^2/g	Sorbsiya, Fe+Cr, %	Izoh
100/0	16,4	142	50	Fe-PILC
90/10	22,1	148	52	Geteroyadroli
75/25	17,3	165	45	–
50/50	17,0	170	61	Maksimal sorbsiya
25/75	17,2	168	52	–
0/100	16,1	95	16	Cr-PILC

Fe/Cr=90/10 nisbatda d_{001} maksimal (22,1 Å) — geteroyadroli kompleks hosil bo'ladi. Fe/Cr=50/50 da $S_{\text{BET}}=170 \text{ m}^2/\text{g}$ va sorbsiya maksimal (61%).

Fe-Ni PILC $S_{\text{BET}}=207 \text{ m}^2/\text{g}$ gacha, 800°C da NiFe_2O_4 shpineli hosil bo'ladi.

Interkalatsiya sharoitlarining ta'siri

OH/Me nisbati

3.7-jadval – OH/Al nisbatining Al-PILC xossalariga ta'siri

OH/Al	Kompleks turi	d_{001} , Å	S_{BET} , m^2/g
0	Al^{3+} (monomer)	12,5	80
1,0	Kichik komplekslar	14,5	110
1,5	Al_2 , Al_3	16,5	150
2,0	Al_{13} Keggin	18,5	200
2,5	Al_{13} + polimer	19,0	190
3,0	$\text{Al}(\text{OH})_3$ cho'kmasi	–	–

Optimal OH/Al=2,0-2,5. Bu oraliqda Keggin ionlari hosil bo'ladi.

Bentonit suspenziyasi konsentratsiyasi

3.8-jadval – Bentonit konsentratsiyasining Al-PILC xossalariga ta'siri

Konsentratsiya, %	d001, Å	S _{BET} , m ² /g	Al miqdori, %
0,5	18,5	210	8,5
1,0	18,2	200	7,8
2,0	17,5	180	6,5
3,0	16,8	160	5,2
5,0	15,5	130	3,8

Optimal konsentratsiya 0,5-1,0%. Yuqori konsentratsiyalarda interkalatsiya to'liq emas.

Termik barqarorlik va g'ovak tuzilishi

Kuydirish haroratining ta'siri

3.9-jadval – Kuydirish haroratining S_{BET} ga ta'siri (m²/g)

Harorat, °C	Al-PILC	Zr-PILC	Fe-PILC	Fe-Zr (95/5)	Fe-Al (90/10)
120	180	200	160	210	185
300	170	190	150	200	180
400	160	180	130	190	170
500	150	170	100	180	150
600	120	150	60	160	120
700	80	120	30	130	80
800	40	80	10	90	40

Zr-PILC va Fe-Zr eng yuqori termik barqarorlikka ega. Fe-PILC 500°C dan yuqori buziladi.

G'ovak tuzilishi

3.10-jadval – Ustunli gillar larning g'ovak o'lchamlari

Material	G'ovak o'lchami (en), nm	G'ovak balandligi, nm	V _{mic} , sm ³ /g
Al-PILC	0,8-1,0	0,7-0,9	0,08-0,15
Zr-PILC	1,0-1,2	0,8-1,0	0,10-0,18
Fe-Zr-PILC	1,2-1,5	1,0-1,2	0,12-0,20
Ti-PILC	1,5-2,0	1,2-1,8	0,15-0,25

Fe-Zr PILC eng yirik g'ovaklarga ega bo'lib, yirik molekulalar uchun mos.

Kislotali xossalari

3.11-jadval – Ustunli gillar larning kislotaliligi (piridin adsorbsiyasi, mmol/g)

Material	Umumiy kislotalilik	Lyuis markazlari	Brønsted markazlari
Tabiiy bentonit	0,30	0,12	0,18
Al-PILC	0,70	0,45	0,25
Zr-PILC	0,60	0,50	0,10
Fe-PILC	0,50	0,40	0,10
Fe-Al-PILC	0,80	0,50	0,30
Fe-Zr-PILC	0,70	0,60	0,10

Fe-Al PILC eng yuqori umumiy kislotalilikka ega (0,80 mmol/g), Al-PILC da Brønsted markazlari ko'p.

Katalitik qo'llanilishi

m-Ksilol izomerlanishi

3.12-jadval – Ustunli gillar larning m-ksilol izomerlanishidagi faolligi

Katalizator	Harorat, °C	Konversiya, %	p-ksilol, %	o-ksilol, %
Al-PILC	400	25	48	52
Zr-PILC	400	18	52	48
Fe-Al-PILC	400	30	50	50
Fe-Zr-PILC	400	22	55	45
H-ZSM-5	350	40	35	65

Ustunli gillar seolitlarga nisbatan past konversiya, ammo yuqori p-selektivlik ko'rsatadi.

Toluol alkillanishi

3.13-jadval – Toluol alkillanishida Ustunli gillar larning faolligi

Katalizator	Harorat, °C	Konversiya, %	p-etiltoluol selektivligi, %
Al-PILC	400	8	65
Zr-PILC	400	6	70
Fe-Al-PILC	400	12	68
Fe-Zr-PILC	400	10	72
NTsVM seolit	350	32	30

Ustunli gillar p-etiltoluol selektivligi bo'yicha seolitlardan 2 baravar ustun.

Seolit-Ustunli clay kompozit katalizatorlari

Kompozitlarning tarkibi va xossalari

3.14-jadval – Seolit-Ustunli clay kompozitlarining xossalari

Katalizator	S _{BET} , m ² /g	Kislotalilik, mmol/g	p-etiltoluol selektivligi, %
NTsVM	400	0,80	30
Al-PILC	180	0,60	65
30% NTsVM + 70% Al-PILC	250	0,70	70
50% NTsVM + 50% Al-PILC	280	0,75	68
70% NTsVM + 30% Al-PILC	320	0,78	60

Bor va fosfor bilan modifikatsiyalash

3.15-jadval – Bor va fosfor bilan modifikatsiyalangan kompozitlar [10]

Katalizator	Konversiya, %	p-etiltoluol selektivligi, %
50% NTsVM + 50% Al-PILC	12,2	96,3
50% NTsVM + 50% Al-PILC + 2,0% B + 6,0% P	14,4	98,3
70% NTsVM + 30% Al-PILC + 2,3% B + 6,2% P	16,2	98,4
30% NTsVM + 70% Al-PILC + 2,6% B + 6,7% P	14,0	98,8

Bor va fosfor modifikatsiyasi p-selektivlikni 98-100% gacha oshiradi. Bu seolit kanallarining torayishi va tashqi kislotali markazlarning neytrallanishi bilan bog'liq.

XULOSA

1. Al, Zr, Fe gomoyadroli poligidroksokomplekslari asosida Ustunli gillar sintez qilindi. Optimal interkalatsiya sharoitlari: kompleks miqdori 10-15 mg-ekv/g, OH/Me=2,0-2,5, suspenziya konsentratsiyasi 1%, kuydirish 500-600°C.
2. Al-PILC d001=17-19 Å, S_{BET}=180-203 m²/g, termik barqarorlik 550°C. Zr-PILC d001=16-20 Å, S_{BET}=208-214 m²/g, 700°C da 160 m²/g saqlanadi.
3. Geteroyadroli Fe-Zr (Fe/(Fe+Zr)=0,05) maksimal sinergik samara beradi: d001=24,2 Å, S_{BET}=280 m²/g, 700°C da 160 m²/g. Bu Zr ning Fe oksidi sinterlanishiga to'sqinlik qilishidan dalolat beradi.
4. Fe-Al (90/10) d001=18,2-19,0 Å, S_{BET}=210 m²/g, kislotalilik 0,80 mmol/g, m-ksilol izomerlanishida konversiya 30% gacha.
5. Kislotali markazlar: Fe-Al PILC da umumiy kislotalilik eng yuqori (0,80 mmol/g), Al-PILC da Brønsted markazlari ko'p, Zr va Fe-PILC da Lyuis markazlari ustunlik qiladi.
6. Katalitik faollik: Ustunli gillar m-ksilol izomerlanishida 18-30% konversiya, toluol alkillanishida 6-12% konversiya va 65-72% p-selektivlik ko'rsatadi.
7. Seolit-Ustunli clay kompozitlari (50% NTsVM + 50% Al-PILC) toluol alkillanishida bor va fosfor modifikatsiyasi bilan p-etiltoluol selektivligini 98-100% gacha oshiradi.
8. Ustunli gillar neft kimyosi (kreking, izomerlash, alkillash), atrof-muhitni tozalash (SO₂, NH₃, CO₂) va energetika (vodorod saqlash) sohalarida samarali katalizatorlar va sorbentlar sifatida qo'llanilishi mumkin.

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR

1. Rozengart M.I., Vyunova G.M., Isagulyants G.V. Qatlamli silikatlar katalizatorlar sifatida // *Uspexi ximii*. – 1988. – T.57, №2. – S.204-227.
2. Bergaya F., Theng B.K.G., Lagaly G. Handbook of Clay Science. – Elsevier, 2006. – 1224 p.
3. Lahav N., Shani U., Shabtai J. Cross-linked smectites. I. Synthesis and properties of hydroxy-aluminium-montmorillonite // *Gillar and Clay Minerals*. – 1978. – Vol.26, №2. – P.107-115.
4. Yamanaka S., Brindley G.W. High surface area solids obtained by reaction of montmorillonite with zirconyl chloride // *Gillar and Clay Minerals*. – 1979. – Vol.27, №2. – P.119-124.
5. Pinnavaia T.J. Intercalated clay catalysts // *Science*. – 1983. – Vol.220. – P.365-371.
6. Rightor E.G., Tzou M.S., Pinnavaia T.J. Iron oxide Ustunli clay with large gallery height // *Journal of Catalysis*. – 1991. – Vol.130. – P.29-40.
7. Baes C.F., Mesmer R.E. The Hydrolysis of Cations. – New York: Wiley, 1976. – 489 p.
8. Johansson G. On the crystal structure of some basic aluminium salts // *Acta Chemica Scandinavica*. – 1960. – Vol.14, №3. – P.771-773.
9. Spiro T.G., Allerton S.E., Renner J. The hydrolytic polymerization of iron(III) // *Journal of the American Chemical Society*. – 1966. – Vol.88, №12. – P.2721-2726.
10. Panasyugin A.S., Tsyganov A.R., Masheroova N.P. Modifikatsiyalangan bentonit gillari sorbentlar, katalizatorlar, faol katalitik fazalarni tashuvchilar sifatida. – Minsk: BDTU, 2022. – 198 b.

11. Panasyugin A.S., Ratko A.I., Masherova N.P. Fe-Al aralash gidroksokomplekslarining montmorillonitning g'ovak tuzilishiga ta'siri // Kolloidniy jurnal. – 1999. – T.61, №5. – S.687-692.
12. Panasyugin A.S., Ratko A.I., Masherova N.P. Fe-Ni oligomer komplekslari bilan interkalyatsiyalangan montmorillonit // Jurnal prikladnoy ximii. – 1993. – T.66, №5. – S.1030-1034.
13. Panasyugin A.S., Ratko A.I., Masherova N.P. Fe^{3+} - Cr^{3+} geteroyadroli gidroksokomplekslari bilan interkalyatsiyalangan montmorillonit // Jurnal neorganicheskoy ximii. – 1998. – T.43, №9. – S.1437-1440.
14. Panasyugin A.S., Bondareva G.V. Temir va nodir yer metallarining gidroksokomplekslari bilan interkalyatsiyalangan montmorillonitning adsorbsion-tuzilmaviy xususiyatlari // Kolloidniy jurnal. – 2003. – T.65, №3. – S.520-523.
15. Komarov V.S., Panasyugin A.S., Ratko A.I. Temir-sirkoniy kompleksi bilan modifikatsiyalangan montmorillonitning tuzilishi va termik barqarorligi // Vesti AN BSSR. – 1992. – №2. – S.8-11.
16. Gil A., Gandia L.M., Vicente M.A. Recent advances in the synthesis and catalytic applications of Ustunli gillar // Catalysis Reviews. – 2000. – Vol.42, №1-2. – P.145-212.
17. Occelli M.L., Tindwa R.M. Physicochemical properties of montmorillonite interlayered with cationic oxyaluminum pillars // Gillar and Clay Minerals. – 1983. – Vol.31, №1. – P.22-28.
18. Burch R., Warburton C.I. Ustunli gillar as cracking catalysts // Applied Catalysis. – 1986. – Vol.26. – P.387-394.
19. Figueras F. Ustunli gillar as catalysts // Catalysis Reviews. – 1988. – Vol.30, №3. – P.457-499.
20. Klopprogge J.T. Synthesis of smectites and porous Ustunli clay catalysts: A review // Journal of Porous Materials. – 1998. – Vol.5. – P.5-41.