

ХИМИЧЕСКАЯ КИНЕТИКА
И КАТАЛИЗ

УДК 541.128

ОКИСЛЕНИЕ ЭТАНА НА МЕДЬ-СОДЕРЖАЩЕМ ОКСИДЕ ЦИРКОНИЯ,
МОДИФИЦИРОВАННОМ КИСЛОТНЫМИ ДОБАВКАМИ

© 2019 г. П. А. Донюш^а, А. Л. Кустов^{а,б,*}, В. Д. Ниссенбаум^б, А. Л. Тарасов^б, Л. М. Кустов^{а,б}

^а Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, Россия

^б Российская академия наук, Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского, Москва, Россия

* e-mail: kyst@list.ru

Поступила в редакцию 01.11.2018 г.

После доработки 08.03.2019 г.

Принята к публикации 12.03.2019 г.

Исследована реакция полного окисления этана на катализаторах, содержащих 1, 3, 5 мас. % CuO, нанесенного на 4 носителя: оксид циркония, сульфатированный и вольфрамированный оксид циркония и оксид циркония, стабилизированный La₂O₃. Носители и катализаторы охарактеризованы методами БЭТ, РФА и термического анализа. Показано, что уже при температуре 300°C достигается 100%-ная конверсия этана. Установлено, что температура 100%-ной конверсии понижается с увеличением содержания меди, наименьшая температура получена на катализаторах на основе немодифицированного оксида циркония. По каталитической активности образцы, содержащие наибольший процент меди, расположены следующим образом: 5%Cu/ZrO₂ > 5%Cu/5%La₂O₃/ZrO₂ > >5%Cu/15%WO₃/ZrO₂ > 5%Cu/5%SO₄/ZrO₂; температуры 100%-ной конверсии этана для этих катализаторов составляют 305, 385, 410 и 419°C соответственно.

Ключевые слова: окисление этана, окисление алканов, оксид циркония, сульфатированный оксид циркония, вольфрамированный оксид циркония, оксид меди

DOI: 10.1134/S0044453719110086

Легколетучие органические соединения (ЛОС) – большая группа органических веществ, к которым относятся некоторые галогенсодержащие углеводороды, альдегиды, спирты, ароматические углеводороды, алканы, алкены, кетоны, простые и сложные эфиры [1]. Многие ЛОС являются канцерогенами, парниковыми газами, ответственными за разрушение озонового слоя, фотохимический смог [2]. Поэтому актуальны контроль за выбросами ЛОС и их нейтрализация. Для удаления органических веществ широко используются окислительные реакции. Как правило, для нейтрализации ЛОС применяют термическое окисление при температурах выше 900°C. Однако, в промышленности термическое окисление постепенно заменяется каталитическим, которое может быть проведено при существенно более низких температурах, обычно ниже 500°C [3].

Катализаторы, содержащие благородные металлы (Pt, Pd, Rh, Au и др.), показывают высокую эффективность в окислении ЛОС при низких температурах [4, 5]. Их недостаток – высокая стоимость, дезактивация из-за спекания частиц активной фазы, отравление сернистыми соединениями [3]. Альтернатива металлическим катализаторам – оксиды металлов, как индивидуальные,

так и нанесенные на различные носители, комбинации оксидов металлов и сложные оксиды, например, перовскиты [6–8]. Нанесенные катализаторы более эффективны в реакциях полного окисления органических соединений благодаря диспергированию активного компонента [3]. В качестве металлов используют переходные и редкоземельные элементы. В промышленности наиболее распространены оксиды меди, марганца, железа, никеля, хрома и кобальта [9–12]. Металлоксидные катализаторы менее активны по сравнению с благородными металлами, но характеризуются невысокой стоимостью и возможностью регенерации [3].

Оксид меди – высокоэффективный катализатор полного окисления СО, метана [12], этанола, ацетальдегида, дизельной сажи [13] и других органических соединений [14]. Решеточный кислород O²⁻ в CuO играет важную роль в окислительных реакциях [14]. В работе [15] было показано, что медь-содержащие катализаторы проявляют высокую активность в реакциях полного окисления ряда углеводородов, в частности, толуола. Как правило, оксид меди наносится на носитель с большой площадью поверхности, например, CeO₂, ZrO₂, цеолиты. Согласно литературным

данным, для CuO в качестве носителя, в основном, используют Al_2O_3 , CeO_2 , ZrO_2 , твердые растворы на основе Ce-Zr [14]; наиболее интересен оксид циркония [16].

Оксид циркония более эффективен в так называемой стабилизированной форме, для получения которой к нему добавляют оксиды металлов и неметаллов (SiO_2 , La_2O_3 , CaO , Y_2O_3 , Ce_2O_3), образующие твердый раствор с ZrO_2 [15]. Такая стабилизация приводит к тому, что оксид циркония кристаллизуется в тетрагональной фазе, имеющей большую удельную поверхность, чем более термодинамически стабильная моноклинная фаза. Установлено, что в окислительном катализе, лучшими промоторами оксида циркония служат оксиды иттрия Y_2O_3 и лантана La_2O_3 . В результате их добавления значительно увеличивается количество анионных вакансий и, следовательно, способность к адсорбции кислорода. Содержание 1–10 мол. % $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{La}_2\text{O}_3$ в оксиде циркония обеспечивает максимальную ионную проводимость [15].

Другой эффективный способ модификации поверхности оксида циркония – его промотирование сульфат-ионами SO_4^{2-} и вольфрамат-ионами WO_4^{2-} с образованием так называемых твердых суперкислот. При этом наблюдается стабилизация оксида циркония и увеличение его поверхности. Исследования этих систем показали, что в случае ряда оксидов металлов, в том числе и ZrO_2 , каталитическая активность в результате промотирования увеличивается и превосходит активность 100%-ной серной кислоты в классических реакциях кислотного катализа [17]. Литературные данные по использованию твердых суперкислот в реакциях полного окисления ЛОС немногочисленны. В работе [4] была исследована реакция полного окисления метана на сульфатированном оксиде циркония с нанесенной платиной, однако не было сделано сравнение с использованием несulfатированного носителя для обоснования целесообразности его модификации для данной реакции.

В настоящей работе исследовано полное окисление модельного ЛОС, этана, на катализаторах, содержащих 1, 3, 5 мас. % CuO , нанесенного на оксид циркония, сульфатированный и вольфраматированный оксид циркония, и ZrO_2 , стабилизированный оксидом лантана.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Синтез образцов

При синтезе образцов использовали следующие реактивы: нитрат цирконила $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (“Acros”, 99%), нитрат меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (“Acros”, 99%), нитрат лантана $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (“Acros”, 99%), *para*-вольфрамат аммония $(\text{NH}_4)_{10}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (“Acros”, 99%), 25%-ный водный раствор аммиака $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (“Acros”, “х. ч.”), серную кислоту H_2SO_4 конц. раствор (“Химмед”, “х. ч.”). Синтез оксида циркония проводили по методике [18].

Готовили 0.5 М раствор нитрата цирконила $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$. При интенсивном перемешивании к нему по каплям добавляли 25%-ный водный раствор аммиака $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ до значения pH 8.4. Полученный гель гидроксида циркония $\text{Zr}(\text{OH})_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ сушили 24 ч при 120°C и прокаливали 4 ч при 400°C.

Для получения сульфатированного оксида циркония SO_4/ZrO_2 использовали ранее описанную методику [19]. Гидроксид циркония многократно пропитывали по влагоемкости 1 М раствором серной кислоты для того, чтобы полученный образец содержал 5 мас. % сульфат-анионов, затем сушили 24 ч при 120°C и прокаливали 4 ч при 650°C. Синтез системы WO_3/ZrO_2 проводили по методике [20]. Навеску *para*-вольфрамата аммония $(\text{NH}_4)_{10}[\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{42}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ растворяли в дистиллированной воде при нагревании до 70°C и интенсивном перемешивании. Затем раствором пропитывали по влагоемкости гидроксид циркония, сушили 24 ч при 120°C и прокаливали 4 ч при 750°C. Полученный образец содержал 15 мас. % вольфрамат-анионов. Оксид циркония, стабилизированный оксидом лантана, получали следующим образом. Навеску нитрата лантана $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ растворяли в дистиллированной воде. Затем раствором пропитывали по влагоемкости гидроксид циркония, сушили 24 ч при 120°C и прокаливали 4 ч при 400°C. Полученный образец содержал 5 мас. % La_2O_3 .

Синтез медьсодержащих катализаторов проводили следующим образом. Готовили три водных раствора нитрата меди для нанесения соответственно 1, 3 и 5 мас. % металла на каждый из синтезированных носителей: ZrO_2 , 5% SO_4/ZrO_2 , 15% WO_3/ZrO_2 , 5% $\text{La}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$. Затем данными растворами пропитывали по влагоемкости каждый носитель, сушили 24 ч при 120°C и прокаливали 4 ч при 400°C. Порошки синтезированных образцов прессовали в таблетки под давлением 15 МПа, фракционировали и в каталитическом эксперименте использовали фракцию с размером частиц 0.25–0.5 мм.

Методы исследования

Термический анализ проводили на приборе Derivatograph-C фирмы “MOM”. Навеску массой 100 мг помещали в тигель из алунда. Кривые ТГ-ДТГ-ДТА регистрировали в режиме линейного подъема температуры со скоростью 10 К/мин в интервале температур от 20 до 800°C на воздухе.

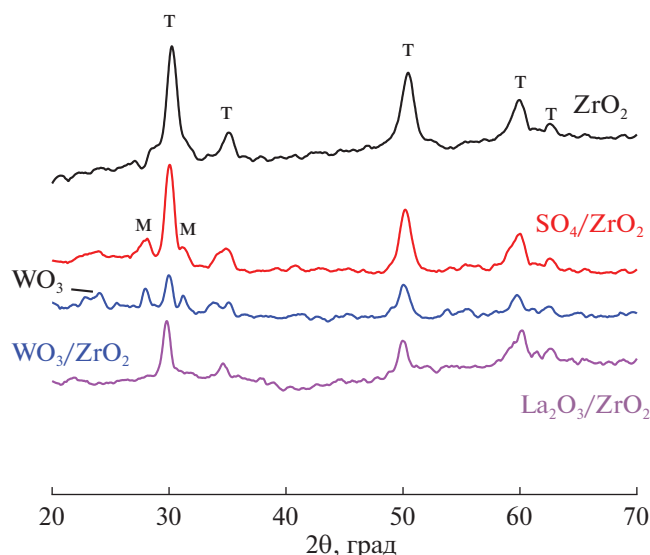


Рис. 1. Рентгенограммы носителей на основе ZrO_2 .

Эталоном служил $\alpha-Al_2O_3$. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре DRON-2 с использованием CuK_α -излучения ($\lambda = 1.514 \text{ \AA}$). Образцы сканировали в области $2\Theta = 20^\circ - 70^\circ$ со скоростью 1 град/мин. Удельную поверхность рассчитывали по методу БЭТ, исходя из изотерм адсорбции воздуха, полученных при 77 К [21].

Каталитическая активность

Каталитическую активность образцов оценивали в реакции окисления этана в проточном реакторе с неподвижным слоем катализатора при атмосферном давлении. Образец катализатора (0.5 г) загружали в реактор в виде фракции 0.25–0.5 мм и при комнатной температуре подавали на катализатор поток реакционной смеси, содержащей 22.2 об. % этана и 77.8 об. % кислорода. Мольное соотношение $O_2/C_2H_6 = 3.5$, что соответствует стехиометрии реакции полного окисления этана $C_2H_6 + 3.5O_2 = 2CO_2 + 3H_2O$. Объемная скорость подачи смеси составляла 5000 ч^{-1} . Далее реактор нагревали в термопрограммируемом режиме и хроматографически анализировали состав газа на выходе из реактора в ходе повышения температуры в слое катализатора. Анализ газообразных продуктов превращения проводили на газовом хроматографе “М-3700” с детектором по теплопроводности и набивной колонкой “НалеСер-Q” длиной 2 м в изотермическом режиме при температуре $60^\circ C$.

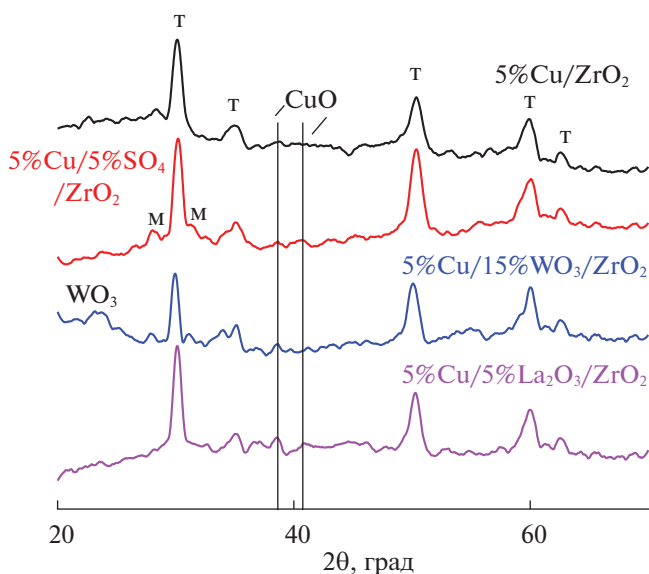


Рис. 2. Дифрактограммы катализаторов с содержанием 5% Cu.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Физико-химические свойства носителей и катализаторов

Синтезированные носители и 5%-ные медьсодержащие катализаторы были охарактеризованы методом порошковой рентгенографии. На рис. 1 представлены дифрактограммы четырех синтезированных носителей: ZrO_2 , $5\%SO_4/ZrO_2$, $15\%WO_3/ZrO_2$, $5\%La_2O_3/ZrO_2$. Во всех случаях идентифицируется смесь моноклинной (с дифракционными максимумами при $2\theta = 28.17^\circ$ и 31.46°) и тетрагональной (дифракционные максимумы при $2\theta = 30.27^\circ$, 35.25° , 50.37° , 60.20° , 62.96°) фаз ZrO_2 . Дифрактограммы сульфатированного оксида циркония и оксида циркония, промотированного оксидом лантана, практически идентичны дифрактограмме ZrO_2 . На дифрактограмме отсутствуют рефлексы, характерные для сульфатов. Невозможность детектирования нанесенных сульфат-анионов данным методом показана в работе [17], La_2O_3 предположительно находится в рентгеноаморфном состоянии. На рентгенограмме образца $15\%WO_3/ZrO_2$ наблюдаются рефлексы, характерные для фазы оксида вольфрама WO_3 (с максимумами при $2\theta = 22^\circ$ и 24.03°). На рис. 2 приведены дифрактограммы катализаторов, содержащих 5% Cu. Для всех образцов идентифицируются рефлексы, которые можно отнести к оксиду меди CuO (с максимумами при $2\theta = 38.47^\circ$ и 42.20°).

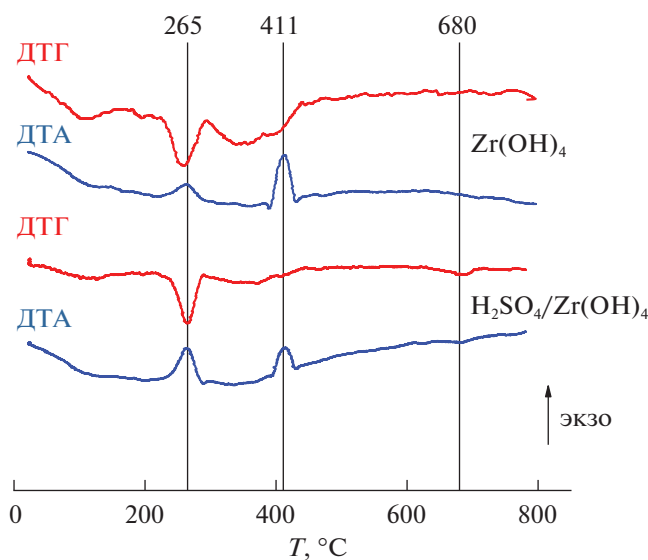


Рис. 3. Дериватограммы $Zr(OH)_4$ и $H_2SO_4/Zr(OH)_4$.

На рис. 3 приведено сравнение дериватограмм гидроксида циркония и гидроксида циркония, пропитанного серной кислотой. Суммарная потеря массы свежеприготовленного гидроксида циркония при нагревании от 20 до 800°C составила 22%. Потеря массы происходит в несколько этапов. На первом этапе до 200°C происходит удаление адсорбированной воды [22], далее происходит разложение нитрата аммония, которому, вероятно, соответствует пик на ДТГ-кривой при 265°C и незначительный экзоэффект [23]. Наконец, в интервале температур 300–400°C происходят отщепление координационной воды [22] и кристаллизация оксида циркония ZrO_2 , которой соответствует четко выраженный экзоэффект при 410°C [18]. Суммарная потеря массы свежеприготовленного гидроксида циркония, пропитанного серной кислотой при нагревании от 20 до 800°C, составила 26.5%. ДТГ-кривая, полученная для гидроксида циркония, пропитанного серной кислотой, в целом, аналогична описанной выше ДТГ-кривой гидроксида циркония. Различие состоит в том, что при 680°C на ДТГ-кривой присутствует пик без четко выраженного теплового эффекта, предположительно соответствующий удалению нанесенной серы в виде SO_3 [24].

На рис. 4 представлены дериватограммы гидроксида циркония, пропитанного паравольфраматом аммония и нитратом лантана. Суммарная потеря массы в первом случае составила 21.2%. Характер ДТГ-кривой пропитанного паравольфраматом аммония гидроксида циркония, в целом, аналогичен характеру кривой для гидроксида

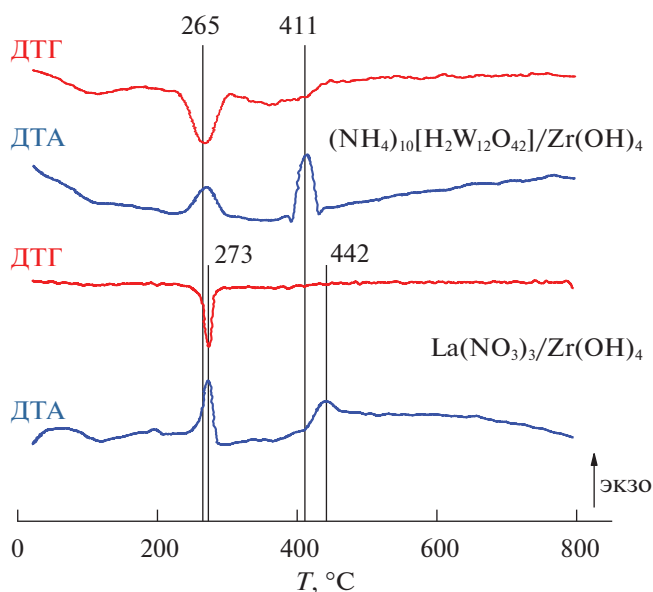


Рис. 4. Дериватограммы $(NH_4)_{10}[H_2W_{12}O_{42}]/Zr(OH)_4$ и $La(NO_3)_3/Zr(OH)_4$.

да циркония. Отличие состоит в том, что в области температур 240–320°C происходит разложение $(NH_4)_{10}[H_2W_{12}O_{42}]$ с образованием аммиака и WO_3 [25]. Во втором случае суммарная потеря массы составила 34.5%. На ДТГ-кривой пропитанного нитратом лантана гидроксида циркония отчетливо виден максимум при 273°C, сопровождающийся экзоэффектом. В остальном ход кривой аналогичен ходу кривой гидроксида циркония.

На рис. 5 представлены дериватограммы оксида циркония и лантанированного оксида циркония, пропитанные нитратом меди. Суммарные потери массы составили 5.2 и 5.5% соответственно. На ДТГ-кривых наблюдаются пики с температурой в максимуме при 242 и 255°C, обусловленные удалению слабосвязанной воды, кристаллогидратной воды $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ и последующим разложением нитрата меди. Эти процессы сопровождаются эндоэффектом.

Методом низкотемпературной адсорбции азота были определены удельные площади поверхности исходного гидроксида циркония, четырех синтезированных носителей и 5%-ных медьсодержащих катализаторов, результаты представлены в табл. 1. Как видно из таблицы, немодифицированный оксид циркония имеет наибольшую удельную поверхность. Результаты коррелируют с температурой прокаливания при синтезе образцов. В случае 5% SO_4/ZrO_2 температура прокаливания составляла 650°C, в случае 15% WO_3/ZrO_2 – 750°C. По данным результатам можно сделать вывод, что нанесение меди немного уменьшает

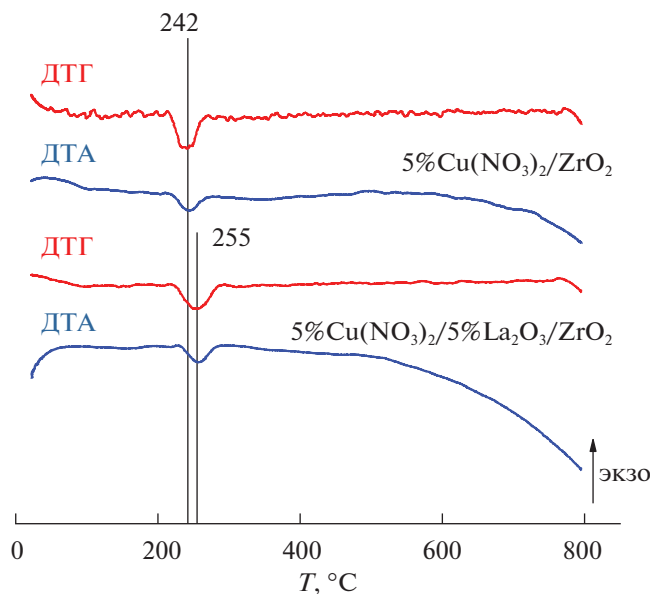


Рис. 5. Дериватограммы $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/\text{ZrO}_2$ и $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2/5\%\text{La}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$.

удельную поверхность носителя. Это может быть связано с тем, что CuO занимает поры в структуре подложки, а также со спеканием частиц при проведении повторного прокалывания.

Каталитическое окисление этана

На рис. 6 приведены зависимости конверсии этана от температуры для следующей серии образцов: ZrO_2 , $1\%\text{Cu}/\text{ZrO}_2$, $3\%\text{Cu}/\text{ZrO}_2$, $5\%\text{Cu}/\text{ZrO}_2$. Результаты показывают, что во всех случаях была достигнута 100%-ная конверсия этана. Температура зажигания реакции на чистом оксиде циркония составила 375°C . Нанесение меди ведет к уменьшению температуры зажигания реакции и температуры 50%- и 100%-ной конверсии.

На рис. 7 представлены зависимости конверсии этана от температуры для следующей серии образцов: $5\%\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$, $1\%\text{Cu}/5\%\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$, $3\%\text{Cu}/5\%\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$, $5\%\text{Cu}/5\%\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$. Данные результаты показывают, что для медьсодержащих катализаторов во всех случаях в условиях эксперимента была достигнута 100%-ная конверсия этана. Однако для носителя, сульфатированного оксида циркония, каталитическая активность оказалась существенно хуже, и в температурных условиях ($T_{\text{max}} = 650^\circ\text{C}$) конверсия этана составила только 85%. Тем самым, мы наблюдали дезактивацию сульфатированного оксида циркония, описанную в [17]. Нанесение меди ведет к замет-

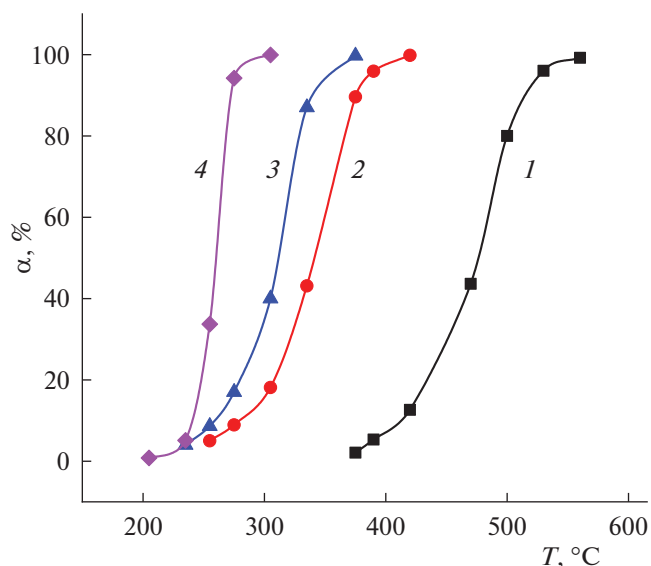


Рис. 6. Зависимости конверсии этана (α) от температуры на образцах: 1 – ZrO_2 , 2 – $1\%\text{Cu}/\text{ZrO}_2$, 3 – $3\%\text{Cu}/\text{ZrO}_2$, 4 – $5\%\text{Cu}/\text{ZrO}_2$.

ному уменьшению температуры зажигания реакции и температур 50%- и 100%-ной конверсии.

На рис. 8 приведены конверсионные кривые для следующей серии образцов: $15\%\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$, $1\%\text{Cu}/15\%\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$, $3\%\text{Cu}/15\%\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$, $5\%\text{Cu}/15\%\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$. Видно, что для всех медьсодержащих катализаторов в условиях эксперимента была достигнута 100%-ная конверсия этана. Носитель, вольфрамованный оксид циркония, как и в предыдущем случае, показал очень низкую каталитическую активность. При $T = 650^\circ\text{C}$ была достигнута лишь 50%-ная конверсия этана. Дезактивация вольфрамованного оксида цир-

Таблица 1. Удельная площадь поверхности ($S_{\text{БЭТ}}$, $\text{m}^2/\text{г}$) носителей и катализаторов на их основе

Образец	$S_{\text{БЭТ}}$
$\text{Zr}(\text{OH})_4$	56.6
ZrO_2	37.0
$5\%\text{Cu}/\text{ZrO}_2$	29.2
$5\%\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$	27.1
$5\%\text{Cu}/5\%\text{SO}_4/\text{ZrO}_2$	19.6
$15\%\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$	15.7
$5\%\text{Cu}/15\%\text{WO}_3/\text{ZrO}_2$	9.9
$5\%\text{La}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$	24.6
$5\%\text{Cu}/5\%\text{La}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$	17.3

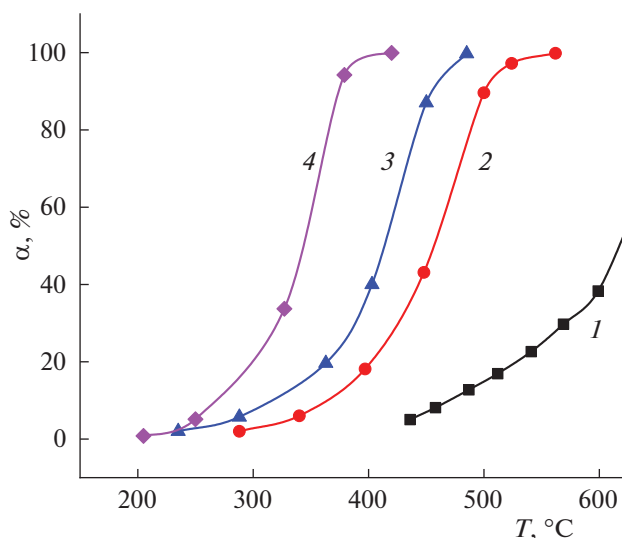


Рис. 7. Зависимости конверсии этана (α) от температуры на образцах: 1 – 5%SO₄/ZrO₂, 2 – 1%Cu/5%SO₄/ZrO₂, 3 – 3%Cu/5%SO₄/ZrO₂, 4 – 5%Cu/5%SO₄/ZrO₂.

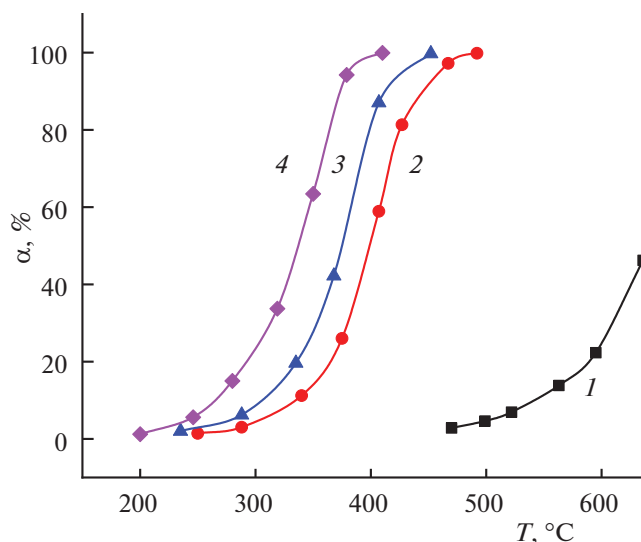


Рис. 8. Зависимости конверсии этана (α) от температуры на образцах: 1 – 15%WO₃/ZrO₂, 2 – 1%Cu/15%WO₃/ZrO₂, 3 – 3%Cu/15%WO₃/ZrO₂, 4 – 5%Cu/15%WO₃/ZrO₂.

кония соответствует данным [17]. Несмотря на то, что носитель оказался менее активным, чем сульфатированный оксид циркония, данная серия медных катализаторов показала несколько более высокую активность.

На рис. 9 представлены конверсионные кривые для серии лантан-содержащих образцов: 5%La₂O₃/ZrO₂, 1%Cu/5%La₂O₃/ZrO₂, 3%Cu/5%La₂O₃/ZrO₂, 5%Cu/5%La₂O₃/ZrO₂. Результаты показывают, что во всех случаях в условиях эксперимента была достигнута 100%-ная конверсия этана. Лантанированный оксид циркония как носитель лучше двух предыдущих, но уступает немодифицированному оксиду циркония. Данная серия медь-содержащих катализаторов также показывает более высокую каталитическую активность, чем две предыдущие серии, но уступает первой. По каталитической активности образцы располагаются следующим образом: 5%Cu/ZrO₂ > 5%Cu/5%La₂O₃/ZrO₂ > 5%Cu/15%WO₃/ZrO₂ > 5%Cu/5%SO₄/ZrO₂. Температуры 100%-ной конверсии этана составляют 305, 385, 410 и 419°C соответственно.

Таким образом, было установлено, что наибольшую активность в реакции окисления этана демонстрируют катализаторы на основе немодифицированного оксида циркония. Это может быть обусловлено большей удельной поверхностью данных образцов. С помощью методов БЭТ, РФА и ТГ-ДТА было показано, что сульфатирование, вольфрамирование и добавление лантана к оксиду циркония приводят к стабилизации тет-

рагональной фазы оксида циркония. Разложение исходных соединений и кристаллизация оксида циркония происходит до 410°C. Можно также предположить, что оксид меди, нанесенный на модифицированные носители, взаимодействует с добавками с образованием сульфата, вольфрамата или купрата, которые менее активны, чем оксид меди.

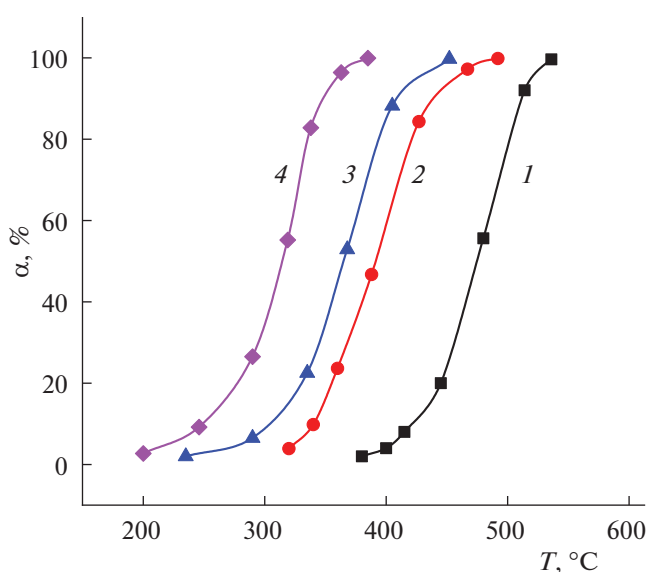


Рис. 9. Зависимости конверсии этана (α) от температуры на образцах: 1 – 5%La₂O₃/ZrO₂, 2 – 1%Cu/5%La₂O₃/ZrO₂, 3 – 3%Cu/5%La₂O₃/ZrO₂, 4 – 5%Cu/5%La₂O₃/ZrO₂.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Janssen F.J., Santen R.A.* Environmental Catalysis. Imperial College Press, 1999. 369 p.
2. *Matejova L., Topka P., Jiratova K., Solcova O.* // Applied Catalysis A: General. 2012. V. 443. P. 40.
3. *Kamal M.S., Razzak S.A., Hossain M.M.* // Atmospheric Environment. 2016. V. 140. P. 117.
4. *Кустов Л.М., Скупов К.М., Горяченко С.С., Маслобойщикова О.В.* // Журн. физ. химии. 2014. Т. 88. № 5. С. 891.
5. *Kuchеров А.В., Tkachenko O.P., Kirichenko O.A. et al.* // Top Catal. 2009. V. 52. P. 351.
6. *Макина Е.В., Боровских Л.В., Кустов А.Л. и др.* // Журн. физ. химии. 2005. Т. 79. № 2. С. 253.
7. *Kustov A.L., Tkachenko O.P., Kustov L.M., Romanovsky B.V.* // Environment International. 2011. V. 37. P. 1053.
8. *Davshan N.A., Kustov A.L., Tkachenko O.P. et al.* // ChemCatChem. 2014. V. 6. P. 1990.
9. *Отрощенко Т.П., Туракулова А.О., Вобликова В.А. и др.* // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 11. С. 1836.
10. *Семущина Ю.П., Печенюк С.И., Кузьмич Л.Ф., Князева А.И.* // Там же. 2017. Т. 91 № 1. С. 30.
11. *Каплин И.Ю., Локтева Е.С., Голубина Е.В. и др.* // Там же. 2016. Т. 90. № 11. С. 1634.
12. *Slovetskaya K.I., Greish A.A., Vorob'eva M.P., Kustov L.M.* // Russ. Chem. Bull. International Edition. 2001. V. 50. P. 1589.
13. *Пушкин А.Н., Гулиш О.К., Кощеева Д.А., Шебанов М.С.* // Журн. физ. химии. 2013. Т. 87. № 1. С. 27.
14. *Fang Y., Guo Y.* // Chin. J. Catalysis. 2018. V. 39. P. 566.
15. *Bialas A., Kondratovicz T., Drozdec M., Kustrowski P.* // Catalysis Today. 2015. V. 257. P. 144.
16. *Aguila G., Gracia F., Cortes J., Araya P.* // Applied Catalysis B: Environmental. 2008. V. 77. P. 325.
17. *Иванов А.В., Кустов Л.М.* // Росс. хим. журн. 2000. Т. 2. С. 21.
18. *Arata K.* // Advances in Catalysis. 1990. V. 37. P. 165.
19. *Ivanov A.V., Khelkovskaya-Sergeeva E.G., Vasina T.V.* // Russ. Chem. Bull. 1999. V. 48. №7. P. 1266.
20. *Scheifauer M., Grasselli R., Knozinger H.* // Langmuir. 1998. V. 14. P. 30.
21. *Клячко-Гурвич А.Л.* // Изв. АН СССР. Отделение химических наук. 1961. № 10. С. 1884.
22. *Clearfield A., Serrette G.P.D., Khazi-Syed A.H.* // Catalysis Today. 1994. V. 20. P. 295.
23. *Kirichenko O., Kapustin G., Nissenbaum V. et al.* // J. Thermal Analysis and Calorimetry. 2018. V. 134. P. 233.
24. *Reddy B., Patil M.* // Chem. Rev. 2009. V. 109. P. 2185.
25. *Колмакова Л.П., Ковтун О.Н., Довженко Н.Н.* // J. Siberian Federal University. Engineering & Technologies. 2010. V. 3. P. 293.