

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА КАТАЛИЗАТОРА И УСЛОВИЙ ПРОЦЕССА
НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ ФЕРРИТА КОБАЛЬТА
В РАЗЛОЖЕНИИ ОКСИДА АЗОТА (I)© 2021 г. К. О. Денисова^а, А. А. Ильин^{а,*}, А. П. Ильин^а, Ю. Н. Сахарова^а^а Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия*e-mail: ilyin@isuct.ru

Поступила в редакцию 08.02.2021 г.

После доработки 17.02.2021 г.

Принята к публикации 19.02.2021 г.

Исследован процесс получения катализатора разложения оксида азота (I) путем механохимического синтеза феррита кобальта из смеси оксалатов и железа. Установлено, что применение предварительной механохимической активации исходных компонентов в ролико-кольцевой вибрационной мельнице позволяет снизить температуру синтеза феррита кобальта до 300°C и, как следствие, получить продукт с более развитой удельной поверхностью и пористой структурой. Исследованы каталитические свойства феррита кобальта с различным соотношением основных компонентов $\text{CoO} : \text{Fe}_2\text{O}_3 = 0.7\text{--}1.3$ в интервале температур 100–500°C. Доказано, что при увеличении содержания CoO в составе феррита кобальта до соотношения 1.3 приводит к снижению 50-го % разложения N_2O с 420 до 370°C. Выявлено влияние наличия водяного пара, O_2 , H_2 в реакционном технологическом газе, установлено влияние давления и температуры на активность катализатора на основе феррита кобальта в реакции разложения N_2O .

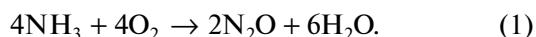
Ключевые слова: оксид азота (I), феррит кобальта, каталитическая активность**DOI:** 10.31857/S0044453721100058

Оксид азота (I) практически всегда является сопутствующим продуктом в процессах, связанных с химической переработкой соединений связанного азота и сжигания органического топлива. Он принадлежит к числу мощных парниковых газов из-за его длительного воздействия на атмосферу (110–150 лет). Его влияние на окружающую среду в 310 раз сильнее, чем у CO_2 [1, 2].

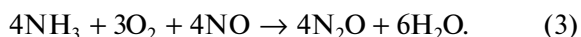
Возрастающие объемы выбросов N_2O вследствие интенсификации химических производств, увеличения количества транспортной техники и шахтных разработок свидетельствуют об актуальности работ по совершенствованию существующих средств защиты атмосферы Земли и воздуха рабочих зон [3].

Одним из источников выбросов оксида азота (I) в атмосферу является производство азотной кислоты. Общий объем производства HNO_3 в России превышает 23.7 млн т/год [1]. В данном производстве образование закиси азота возможно по двум химическим маршрутам:

1. В процессе окисления аммиака в каталитическом реакторе оксид азота (I) образуется в качестве нецелевого побочного продукта:



2. В процессе низкотемпературного каталитического восстановления оксидов азота аммиаком; N_2O образуется в качестве продуктов реакции:



В промышленности низкотемпературное селективное восстановление оксидов азота в выхлопных газах происходит при температурах 300–330°C с применением алюмованадиевых катализаторов. При этом остаточное содержание оксидов азота в выхлопных газах не должно превышать 0.005%. Кроме оксидов азота в газе содержится водяной пар в количестве 2.5%, кислород около 4% и азот [3]. Каталитическая очистка осуществляется при давлении, соответствующем давлению в абсорбционной колонне, то есть при 0.716 МПа – в схеме УКЛ-7 и 1.11 МПа – в схеме АК-72 [4, 5].

Эффективность процесса каталитического восстановления оксида азота (I) определяется, прежде всего, активностью применяемого катализатора. Наиболее высокой каталитической активностью обладают катализаторы на основе платины, родия и палладия, содержание которых в

катализаторах колеблется в пределах 0.1–2 мас. % и железосодержащие цеолиты [6]. Кроме того, было показано, что цеолиты с различной структурой каркаса могут быть использованы для разложения N_2O . Цеолиты MFI (ZSM-5), бета (BEA) и феррьерит (FER), выступают в качестве носителей Fe [7]. В работе [7] установлено, что низкомолекулярный цеолит Fe-FER был наиболее активным, достигая конверсии 85% при 450°C. Катализаторы на основе драгоценных металлов очень дороги, поэтому ведутся изыскания катализаторов, не содержащих благородных металлов. Такие катализаторы, как правило, менее активны, однако целесообразность их использования диктуется широкой доступностью и низкой стоимостью [8].

Известно значительное количество работ, в которых исследуются катализаторы для процесса разложения оксида азота (I) при температуре 700°C и выше [8, 9]. В настоящее время все большее распространение получают катализаторы, полученные на основе оксидов кобальта II–III путем их промотирования добавками Fe_2O_3 , ZnO, CuO, Cr_2O_3 , MgO, Al_2O_3 , NiO [8–13]. В работах [9, 10] было установлено, что железосодержащие цеолиты и смешанные оксиды со структурами шпинели ($CoFe_2O_4/CoO_2$, Al_2O_3) и перовскита ($La_{0.8}Ce_{0.2}CoO_3$) являются перспективными катализаторами для низкотемпературного разложения N_2O . В работе [12] представлены результаты по соотношению основных компонентов катализатора Co_3O_4/CoO_2 . Показано, что добавление оксида кобальта в носитель CoO_2 значительно увеличивает степень разложения N_2O и понижает температуру процесса. Наилучшие характеристики катализатора для разложения N_2O объясняются, главным образом, содержанием активных центров на поверхности Co^{2+} в сочетании с их повышенным окислительно-восстановительным и текстурным воздействием.

Из представленных исследований катализаторов разложения оксида азота (I) можно выделить оксидные каталитические системы на основе 3d-металлов, как правило, обладающие высокой каталитической активностью, но, при этом имеющих низкую стоимость по сравнению с металлами платиновой группы. Такие катализаторы могут применяться в широкой температурной области в зависимости от их свойств.

Особый интерес представляют оксиды со структурой шпинели, содержащие в своем составе оксиды кобальта (II) и железа (III), проявляющие высокую активность благодаря способности легко образовывать поверхностные кислородные вакансии, которые играют роль активных центров в каталитическом разложении оксида азота (I).

В работах [13, 14] исследована активность железокобальтового катализатора на основе ферри-

та кобальта в процессе разложения оксида азота (I). Было установлено, что введение избытка оксида кобальта в состав катализатора приводит к увеличению концентрации брэнстедовских и льюисовских центров, что позволяет понизить температуру конверсии N_2O с 540 до 463°C. Полученные экспериментальные данные свидетельствуют об изменении кислотно-основного состояния поверхности железокобальтового катализатора на основе феррита кобальта при его модифицировании оксидом кобальта (III), что способствует развитию представлений о механизме взаимодействия основного катализатора в процессе разложения оксида азота (I). Установлено, что реакционная способность катализаторов по отношению к газам восстановителям определяется в первую очередь активностью окислительно-восстановительного взаимодействия с участием хемосорбированных форм кислорода на поверхности. Следует отметить, что в реальных условиях отходящие газы производств азотной и адипиновой кислот помимо закиси азота содержат кислород и водяной пар [14], которые могут оказывать ингибирующее действие на активность катализатора.

По этой причине в данной работе исследовано влияние технологических факторов на каталитические свойства $CoFe_2O_4$ в реакции разложения N_2O . Кроме того изучено влияние присутствия кислорода, водяного пара и водорода в реакционном газе на процесс обезвреживания N_2O , а также необходимо установить влияние соотношения $CoO : Fe_2O_3$ и давления в реакторе на процесс каталитического разложения оксида азота (I).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Образцы катализатора приготовлены путем совместной механической активации компонентов – оксалатов железа ($FeC_2O_4 \cdot 2H_2O$) и кобальта ($CoC_2O_4 \cdot 2H_2O$), взятых с различным соотношением (в пересчете на оксиды $CoO : Fe_2O_3 = 0.7–1.3$). Механическая активация проводилась в роliko-кольцевой вибрационной мельнице VM-4 (Чехия) с частотой колебания 930 мин⁻¹. Амплитуда вибрации в радиальном направлении – 10 мм, в аксиальном – 1 мм; масса мелющих тел – 1194 г, масса загружаемого материала – 20.0–40.0 г при достигаемом ускорении 3g.

Метод качественного рентгеновского анализа исследуемых образцов был проведен на дифрактометре ДРОН-3М с использованием $SiK\alpha$ -излучения. Съемку профилей интерференционных линий проводили при ширине щелей 0.5×0.5 мм, шаге съемки 0.01° и скорости вращения гониометра 2К/мин по шкале. Размеры областей когерентного рассеяния ($D_{окр}$) и среднеквадратичное значение микродеформаций ϵ были рассчитаны

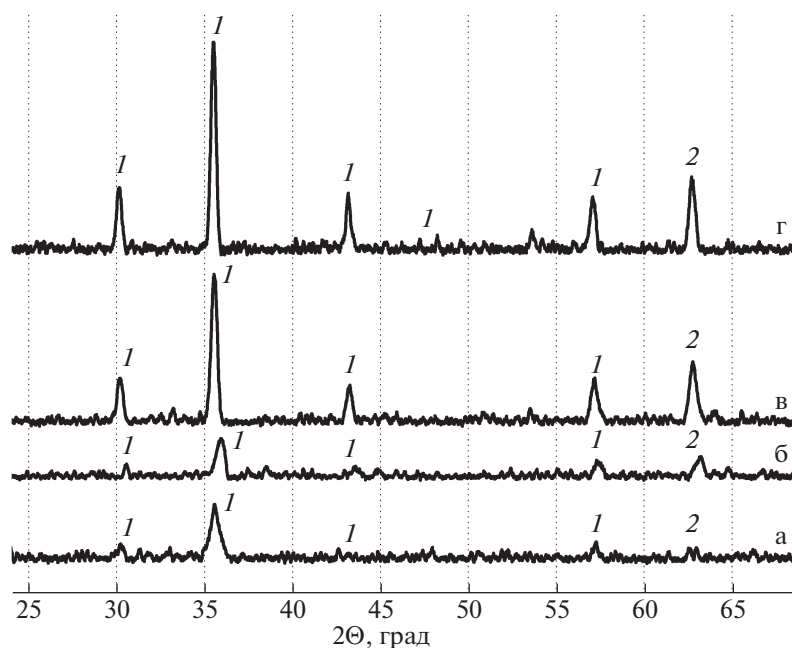


Рис. 1. Рентгенограммы продуктов термической обработки $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и $\text{CoFe}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Температура прокаливания, °С: 300 (а), 350 (б), 400 (в), 450 (г). Индексируемые фазы: 1 – CoFe_2O_4 , 2 – Co_3O_4 .

по данным рентгеноструктурного анализа методом ГАФРЛ.

Площадь поверхности, изотермы адсорбции-десорбции и данные по распределению пор по размерам получены на приборе Sorbi-MS, методом БЭТ по низкотемпературной адсорбции – десорбции азота.

Каталитическую активность экспериментальных образцов исследовали на установке проточного типа ПКУ-2. Катализатор фракции 0.25–0.5 мм загружали в стальной реактор. Состав исходной реакционной смеси: N_2 – 99%, N_2O – 1%. При изучении влияния состава среды на процесс разложения N_2O в реакционную газовую смесь дополнительно дозировали: H_2 – 1–3%, O_2 – 1–3%, H_2O – 1–3%. Объемная скорость газа составляла 20000 ч^{-1} . Для определения продуктов реакции использовался газовый хроматограф Кристаллюкс – 4000 М. (Экспериментальная часть работы выполнена на приборах Центра коллективного пользования ИГХТУ авторами лично.)

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Как следует из проведенного аналитического обзора [10, 11] опубликованных работ, наиболее “удобным” объектом изучения механизма формирования структуры феррита кобальта являются оксалаты кобальта и железа. В образцах состава $\text{CoO} : \text{Fe}_2\text{O}_3$ образуется феррит кобальта CoFe_2O_4 , который имеет структуру шпинели [12–14].

Для установления фазового состава полученных образцов проводился рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализ при различном времени активации оксалатов кобальта и железа. Установлено, что в процессе механической обработки смеси не происходит разложения оксалатов и не образуются новые продукты. Увеличение времени обработки до 45 мин лишь приводит к уменьшению интенсивности характеристических рентгеновских рефлексов.

Методом рентгенофазового анализа установлено, что термическая обработка стехиометрической смеси, подвергнутой механической активации при температуре 300°C , приводит к появлению набора рефлексов, характерных для феррита кобальта с наименьшей интенсивностью пиков, и к кристаллизации без изменений в полученных фазах (рис. 1). С увеличением температуры прокаливании образцов феррита кобальта, его кристаллическая структура становится более совершенной, что находит свое отражение в увеличении интенсивности рентгеновских рефлексов.

Средний размер кристаллитов, определенный из величин уширений рентгеновских рефлексов, изменялся в диапазоне от 18 нм до 30 нм в зависимости от температуры прокаливании $300\text{--}450^\circ\text{C}$. Из данных, приведенных в таблице 1, следует, что с ростом температуры синтеза совершенство структуры кристаллов растет и уширение дифракционных линии образцов, синтезированных

Таблица 1. Структурно-механические характеристики CoFe_2O_4

$T, ^\circ\text{C}$	300	350	400	450	
$a, \text{Å}$	(0.7)	8.352	8.351	8.351	8.35
	(1.0)	8.288	8.316	8.378	8.377
	(1.3)	8.262	8.278	8.288	8.320
$S_{\text{уд}}, \text{м}^2/\text{г}$	(0.7)	89.5	64.5	26.8	8.8
	(1.0)	117	87	34.2	10.7
	(1.3)	197	131	118	109
$D_{\text{окр}}, \text{Å}$	(0.7)	286	291	300	324
	(1.0)	262	262	264	299
	(1.3)	204	208	210	280
$\epsilon, \%$	(0.7)	0.38	0.32	0.22	0.18
	(1.0)	0.48	0.4	0.30	0.21
	(1.3)	0.72	0.65	0.60	0.62
$V, \text{см}^3/\text{г}$	(0.7)	0.138	0.117	0.042	0.017
	(1.0)	0.151	0.138	0.063	0.023
	(1.3)	0.215	0.178	0.091	0.037

Обозначения: T – температура прокаливания, a – параметр кристаллической решетки, ϵ – величина микродеформаций, V – суммарный объем пор. Значения в скобках – соотношение $\text{CoO} : \text{Fe}_2\text{O}_3$.

при высоких температурах, обусловлено, главным образом, малым размером кристаллитов (порядка 20–30 нм).

Изменение удельной площади поверхности существенно зависит от формы и размера частиц. В таблице 1 представлена зависимость удельной поверхности и размер кристаллов от соотношения $\text{Co} : \text{Fe}$ в структуре феррита кобальта. Было

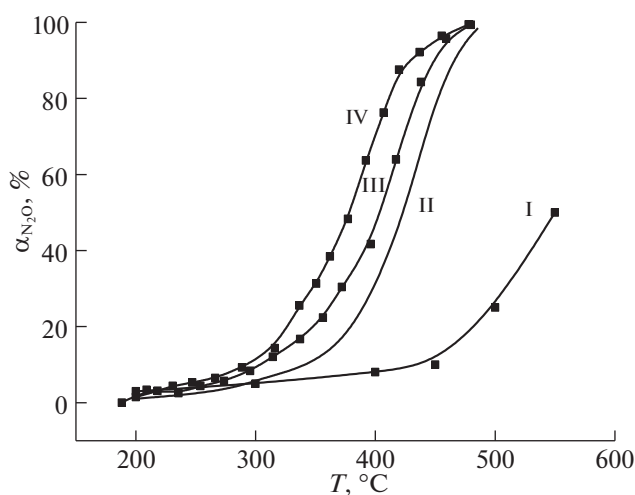


Рис. 2. Влияние соотношения $\text{CoO} : \text{Fe}_2\text{O}_3$ на активность катализатора в реакции разложения N_2O . I – $\text{Fe} - \text{ZSM-5}$ [7], соотношение $\text{CoO} : \text{Fe}_2\text{O}_3$; II – 0.7; III – 1; IV – 1.3, $t_{\text{пр}} = 300^\circ\text{C}$; α – степень конверсии.

замечено резкое уменьшение размера кристаллитов с 260 до 190 нм при увеличении содержания оксида кобальта с 0.7 до 1.3 в составе феррита кобальта. Наблюдаемое уменьшение размера кристаллитов может быть связано с увеличением размеров элементарной ячейки и заменой ионов Fe^{3+} ионами Co^{2+} , чем меньше размер частиц, тем больше удельная поверхность, которая составляет $197 \text{ м}^2/\text{г}$ для образца с соотношением компонентов $\text{CoO} : \text{Fe}_2\text{O}_3 = 1.3$.

Синтезированные материалы имеют развитую поверхность. Следовало предположить наличие у таких образцов адсорбционной и каталитической активности.

Влияние соотношения $\text{CoO} : \text{Fe}_2\text{O}_3$ на активность катализатора в реакции разложения N_2O

Оксид азота (I) является достаточно стабильным и нереакционноспособным при температуре и давлении окружающей среды [15]. N_2O экзотермически разлагается с заметной скоростью только при температуре выше 800°C по реакции:



Полного термического разложения N_2O практически невозможно достичь без катализатора.

Наибольшее влияние на конверсию закиси азота оказывает температура, при которой происходит процесс. Также степень разложения N_2O на азот и кислород зависит от давления в каталитическом реакторе и состава реакционного газа [16].

Как следует из представленных данных (рис. 2), наиболее активным катализатором в реакции разложения N_2O является образец, полученный путем прокаливании при 300°C механоактивированной смеси оксалатов кобальта и железа в соотношении $\text{CoO} : \text{Fe}_2\text{O}_3 = 1.3$. Степень разложения N_2O на данном образце составляет 100% при температуре 463°C . Уменьшение содержания CoO в образцах приводит к значительному снижению каталитической активности, особенно в области температур $300\text{--}450^\circ\text{C}$. Так, CoFe_2O_4 стехиометрического состава показывает 50%-ную степень разложения оксида азота (I) при 403°C . Уменьшение соотношения $\text{CoO} : \text{Fe}_2\text{O}_3$ до 0.7 приводит к увеличению температуры 50%-го разложения N_2O до 422°C . Следует отметить, что соотношение $\text{CoO} : \text{Fe}_2\text{O}_3$ не оказывает существенного влияния на температуру полного разложения закиси азота, которая составляет $475\text{--}490^\circ\text{C}$ при атмосферном давлении. Для сравнения показана активность цеолитного катализатора $\text{Fe} - \text{ZSM-5}$, содержащего 0.16 мас.% Fe_2O_3 , имеющего 50%-ную конверсию N_2O при 550°C [7]. При равных

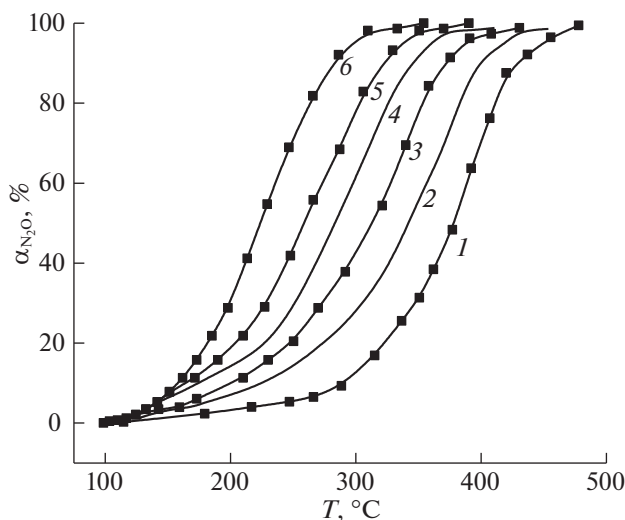


Рис. 3. Влияние давления на активность катализатора на основе CoFe_2O_4 . Соотношение $\text{CoO} : \text{Fe}_2\text{O}_3 = 1.3$; Давление в реакторе $P_{\text{изб}}$, МПа: 1 – 0.1, 2 – 0.2, 3 – 0.4, 4 – 0.6; 5 – 0.8; 6 – 1.1.

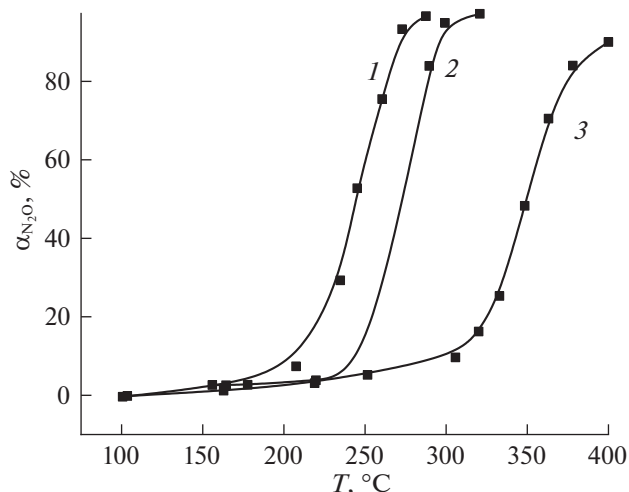


Рис. 4. Влияние водяного пара на разложение N_2O . Соотношение $\text{CoO} : \text{Fe}_2\text{O}_3 = 1.3$; Состав газа: 1 – N_2 – 99%, N_2O – 1%; 2 – N_2 – 98%, N_2O – 1%, H_2O – 1%; 3 – N_2 – 96%, N_2O – 1%, H_2O – 3%. Давление в реакторе: 0.9 МПа.

условиях катализатор на основе цеолита показал более низкие каталитические характеристики для процесса разложения N_2O .

Влияние давления

В производстве азотной кислоты восстановление оксидов азота, содержащихся в выхлопных газах, в разных схемах производства может осуществляться при давлении от 0.4 до 1.1 МПа [4, 17]. Давление – один из основных, наряду с температурой параметров, оказывающий влияние на процесс разложения N_2O . По этой причине нами были проведены более детальные исследования влияния давления на процесс разложения закиси азота. На рис. 3 представлена зависимость степени разложения N_2O от давления. Показано, что увеличение давление с 0.1 МПа до 1.1 МПа позволяет увеличить степень разложения закиси азота в 6 раз. Так, например при температуре 310°C и давлении 0.1 МПа степень разложения составляет всего лишь 17%, а при 1.1 МПа 100%.

Таким образом увеличение давление позволяет в 6–7 раз снизить объем катализатора и увеличить объемную скорость газа. Увеличение температуры 100-% приращения N_2O снижает температуру разложения N_2O с 475°C до 311°C.

Влияние водяного пара и кислорода на разложение N_2O

Процессы образования азотной кислоты в промышленной практике протекают как при поглощении оксидов азота водой, так и в условиях

конденсации паров реакционной воды в нитрозных газах при их охлаждении [17, 18].

В присутствии водяного пара увеличивается температура зажигания катализатора. В результате полное разложение N_2O достигается при температуре 320°C при содержании водяного пара в количестве 1%. Увеличение содержания водяного пара в газовой смеси до 3% вызывает более существенное изменение температурного интервала работы катализатора. Так, температура полного разложения N_2O составляет более 400°C. При наличии водяного пара в газовой смеси снижение температуры работы катализатора может быть достигнуто, лишь изменением соотношения основных компонентов, при одинаковых условиях работы. В результате увеличения содержания оксида кобальта до соотношения $\text{CoO} : \text{Fe}_2\text{O}_3 = 1.3$ температура полного разложения снизилась с 420°C до 360°C (рис. 4).

Ингибирование кислородом реакции разложения N_2O более интенсивно в оксидах с более низкой теплотой образования [19, 20]. Учитывая, что теплота образования является характеристикой прочности связи металл–кислород, влияние кислорода на разложение N_2O рационализировано на основе связи металл–кислород [21–23].

На рис. 5 показана каталитическая активность феррита кобальта составом $\text{CoO} : \text{Fe}_2\text{O}_3 = 1.3$ в реакции разложения закиси азота в присутствии кислорода при давлении 0.2 МПа. Процесс рекомбинации кислорода на феррите кобальта с преобладанием CoO типа шпинели происходит намного проще и почти непосредственно следует за разрывом связи $\text{O} - \text{N}_2$ [24]. Шпинели кобальта

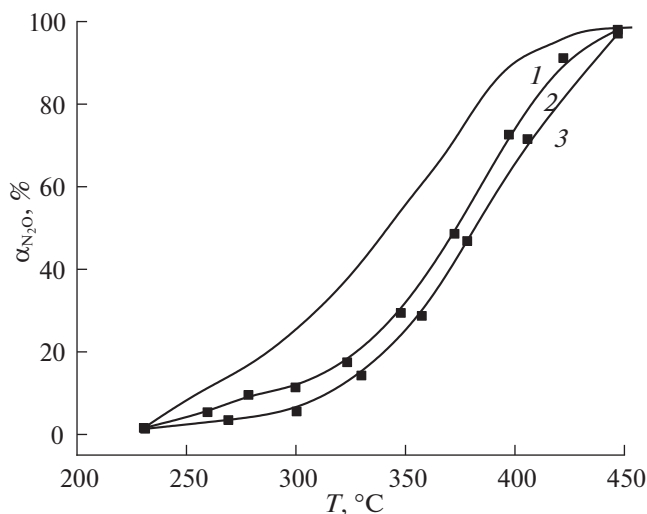


Рис. 5. Влияние присутствия кислорода в газовой смеси на процесс разложения N_2O . Давление в реакторе $P_{изб} = 0.2$ МПа. Соотношение $CoO : Fe_2O_3 = 1.3$. Состав исходной газовой смеси: 1 – $N_2 - 99\%$, $N_2O - 1\%$; 2 – $N_2 - 98\%$, $N_2O - 1\%$, $O_2 - 1\%$; 3 – $N_2 - 96\%$, $N_2O - 1\%$, $O_2 - 3\%$.

более устойчивы к окислению в трехвалентные оксиды так, как обладают поверхностно-окислительно-восстановительным потенциалом пары для оксидных катализаторов [25]. Следует отметить, что активность катализатора восстанавливается при удалении кислорода из исходного газа. Этот результат ясно указывает на то, что ингибирование вызвано обратимой адсорбцией кислорода с активных центров поверхности феррита кобальта. Исследование подтверждает, что существует конкурентная адсорбция между оксидом азота (I) и молекулярным кислородом по центрам адсорбции, доступных на поверхности феррита кобальта.

Таким образом, методом механохимического синтеза была приготовлена серия оксидных катализаторов со структурой шпинели соотношением компонентов $CoO : Fe_2O_3 = 0.7-1.3$. Показано, что при возрастании содержания оксида кобальта с 0.7 до 1.3 происходит увеличение удельной поверхности образцов с 95 до 197 m^2/g и снижение степени кристалличности шпинели, за счет повышения дисперсности первичных частиц и дисперсности. Установлена корреляция между каталитической активностью образцов в реакции разложения закиси азота и количеством содержания оксида кобальта (в пересчете на CoO). Максимальной активностью характеризуется образец $CoFe_2O_4$ с соотношением компонентов $CoO : Fe_2O_3 = 1.3$, для которого наблюдается снижение температуры процесса разложения N_2O на 40–80°C. При предварительной обработке катализатора в He наблюдалась более высокая актив-

ность, чем при предварительной обработке в N_2O . Выявлено обратимое влияние водяного пара и кислорода на активность катализатора в реакции разложения закиси азота.

Практическая часть работы выполнена в рамках плана работ лаборатории синтеза, исследований и испытания каталитических и адсорбционных систем для процессов переработки углеводородного сырья (созданная при поддержке Минобрнауки РФ на 2012–2022) тема № FZZW-2020-0010) и при стипендиальной поддержке Президента РФ (№ 15493ГУ/2020).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Богачев А.П., Слободчиков А.М., Хомяк В.В. // Ученые заметки ТОГУ. 2017. Т. 8. № 1. С. 92.
2. Закиров В.А. // Химия и жизнь. 2012. № 4. С. 18.
3. Исупова Л.А., Иванова Ю.А. // Кинетика и катализ. 2019. Т. 60. № 6. С. 725–740. <https://doi.org/10.1134/S0453881119060054>
4. Ильин А.П., Кунин А.В. Производство азотной кислоты. СПб.: Лань, 2013. 256 с.
5. Денисова К.О., Ильин А.А., Румянцев Р.Н. и др. // Рос. хим. журн. 2017. Т. 61. № 2. С. 46.
6. Richards N., Nowicka E., James H.C. et al. // Topics in Catalysis. 2018. V. 61. № 18–19. P. 1983. <https://doi.org/10.1007/s11244-018-1024-0>
7. Sklenak S., Andrikopoulos P.C., Boekfa B. // J. Catal. 2010. V. 272. № 2. P. 262. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2010.04.008>
8. Колесников И.М. Катализ в газонефтяной отрасли. М.: 2012. 471 с.
9. Темкин М.И., Морозов Н.М., Апельбаум Л.О. и др. // Проблемы физической химии. 1959. № 2. С. 14.
10. Морозов И.М., Лукьянова М.И., Темкин М.И. // Кинетика и катализ. 1966. № 1. С. 172.
11. Maniak G., Stelmachowski P. // Catalysis communication. 2011. № 15. P. 127. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2011.08.027>
12. Кузьмина Р.И., Севостьянов В.П. // Рос. хим. журн. о-ва им. Д.И. Менделеева. 2000. Т. 44. № 1. С. 71.
13. Денисова К.О., Ильин А.А., Румянцев Р.Н. и др. // Теорет. основы хим. технологии. 2020. Т. 54. № 6. С. 784. <https://doi.org/10.31857/S004035712005005X>
14. Денисова К.О., Ильин А.А., Румянцев Р.Н. и др. // Журн. общ. химии. 2020. Т. 90. № 6. С. 948. <https://doi.org/10.31857/S0044460X20060169>
15. Pirngruber G.D., Frunz L., Pieterse J.A.Z. // J. of Catalysis. 2006. V. 243. № 2. P. 340. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2006.08.006>
16. Obalova L., Maniak G., Karásková K. et al. // Catalysis Communications. 2012. V. 12. P. 1055. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2011.03.017>
17. Russo N., Fino D., Saracco G. et al. // Catalysis Today. 2007. V. 46. № 12. P. 4226. <https://doi.org/10.1021/ie0612008>
18. Lykaki M., Papista E. // Catalysts. 2019. № 9. P. 233. <https://doi.org/10.3390/catal9030233>

19. Ильин А.А., Румянцев Р.Н., Дубова И.А. и др. // Изв. вузов. Хим. и хим. технол. 2012. Т. 55. № 10. С. 75.
20. Иванова Ю.А., Сутормина Е.Ф., Исупова Л.А. // Кинетика и катализ. 2020. Т. 61. № 4. С. 577. <https://doi.org/10.31857/S0453881120040103>
21. Javoy S., Mevel R., Paillard C.E. // J. of Chemical Kinetics. 2009. V. 5. № 41. P. 357. <https://doi.org/10.1002/kin.20401>
22. Агаев С.А., Гасан-заде Г.А., Султанов М.Ю. // Азербайджанский хим. журн. 1978. № 1. С. 19.
23. Гайдей Т.П. // Физико-химические аспекты предельных состояний и структурных превращений в сплошных средах, материалах и технических системах. 2018. С. 34.
24. Cho C.M., Nunotani N., Imanaka N. // J. of Asian ceramic societies. 2019. V. 7. № 4. P. 518. <https://doi.org/10.1080/21870764.2019.1675941>
25. Grzybek G., Stelmachowski P., Stanek J.J. // Catalysis Communications. 2011. V. 1. № 15. P. 127. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2011.08.027>