

УДК 662.73: 544.478

СИНТЕЗ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ НОСИТЕЛЕЙ НА ОСНОВЕ ПРИРОДНОГО СЫРЬЯ

© 2020 г. Е. Н. Терехова^{1,*}, О. И. Кривонос^{1,**}, О. Б. Бельская^{1,***}

¹ Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН, 644040 Омск, Россия

*e-mail: m.lena.n@mail.ru

**e-mail: koi1981@mail.ru

***e-mail: obelska@ihcp.ru

Поступила в редакцию 14.02.2020 г.

После доработки 07.04.2020 г.

Принята к публикации 15.07.2020 г.

Представлены результаты исследований по получению пористых углеродсодержащих материалов из различного природного возобновляемого сырья, изучению их свойств, методам модифицирования текстурных и физико-химических характеристик, а также применению полученных материалов в качестве носителей для катализаторов различных процессов.

Ключевые слова: *пористые углеродсодержащие материалы, природное возобновляемое сырье, горючие сланцы, бурый уголь, сапропель, носители, катализаторы*

DOI: 10.31857/S0023117720060122

ВВЕДЕНИЕ

Углеродные материалы как носители катализаторов изучаются давно, многие из них широко используются на практике для приготовления катализаторов нефтехимического и органического синтеза [1]. Углеродные носители могут быть как синтетическими, так и полученными из природного возобновляемого сырья. К первому типу относится, например, технический углерод [2], на основе которого могут быть синтезированы нанесенные катализаторы, активные в реакциях гидрирования, гидрообессеривания, гидродеазотирования и гидрометаллизации. Считается, что углеродный носитель оказывает непосредственное влияние на уровень активности катализаторов за счет дополнительной адсорбции и активации водорода на своей поверхности [3]. К этому же типу относятся углеродные нанотрубки (УНТ), углеродные нановолокна (УНВ) и фуллерены. Имеется значительное количество публикаций, иллюстрирующих высокую активность Pt, Pd, Ni и других катализаторов на основе УНТ в процессах селективного гидрирования, гидроочистки и гидрообессеривания [4, 5]. Опубликовано несколько обзоров по применению фуллеренов и фуллеренсодержащих материалов в катализе [6]. Значительную нишу среди углеродных носителей занимает пористый углеродный материал – Сибунит (Сибирский углеродный носитель), который широко применяется как в катализе, так и в адсорбции [7–9]. Ряд исследователей в качестве

углеродных носителей используют графит [10, 11]. Активные угли, число которых очень велико, можно отнести как к первому, так и ко второму типу, поскольку сырьем для их производства служат не только синтетические полимеры, нефтяные остатки и каменноугольные пеки, но и ископаемые угли, растительное сырье в виде древесины, косточек плодов, шелухи риса, хлопка и подсолнечника [3, 12, 13].

В настоящее время внимание исследователей привлечено к углеродсодержащим катализаторам, в которых углерод является модифицирующим компонентом для минерального носителя (например, науглероженный оксид алюминия) [14] либо входит непосредственно в состав активного компонента (карбиды и оксикарбиды металлов) [15]. Предшественники подобных материалов существуют в природе, например, горючие сланцы, бурые угли, сапропель, причем запасы и доступность этого сырья позволяют использовать их, не нарушая экобаланса. Особенностью этого сырья является наличие в структуре не только органической, но и минеральной составляющих, что позволяет использовать преимущества как минеральных, так и углеродных материалов.

В Центре новых химических технологий ИК СО РАН (ранее ИППУ СО РАН) выполнен большой объем работ, посвященных получению пористых углеродных материалов из различного природного возобновляемого сырья, изучению их свойств, а также применению полученных материалов в качестве адсорбентов и носителей для

Таблица 1. Характеристики текстуры УМ ($\tau_{\text{обр}}=1$ ч, $8^\circ\text{C}/\text{мин}$)*

Образец	$T, ^\circ\text{C}$	$S_{\text{БЭТ}}, \text{м}^2/\text{г}$	$V_{\text{N}_2}, \text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{Hg}}, \text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{CO}_2}, \text{см}^3/\text{г}$	$R_{\text{ср}}, \text{Å}$
БУ-1	600	28	0.012	0.054	0.082	789
	900	32	0.013	0.044	**	**
	900, активация	420	0.202	0.225	0.012	**
БУ-2	600	71	0.030	0.060	0.139	62
	900	14	0.005	0.051	**	**
	900, активация	492	0.118	0.278	0.176	**

* Удельную поверхность определяли по методу БЭТ, адсорбцию по азоту и диоксиду углерода на приборе “Sorptomatic 1900”, адсорбцию по ртути на приборе “Porosimeter 2000”.

** Не определяли.

катализаторов различных процессов. В представленном обзоре обобщены основные результаты проведенных исследований.

1. УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ ИСКОПАЕМОГО УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ

1.1. Получение углеродсодержащих материалов из бурых углей. Для получения пористых углеродсодержащих материалов широко применяются бурые угли. Данное сырье относится к горючим ископаемым растительного происхождения, для которых характерно содержание углерода 55–78%, водорода 4–6.5% и более, кислорода 15–30%. Основными факторами, влияющими на их использование, являются доступность и большие запасы, только в России их запасы исчисляются почти в 3.5 трл т [16, 17]. В настоящее время основным направлением использования бурых углей является энергетика, однако ценность этого сырья определяется не только их энергетическим использованием, но и возможностью получения углеродсодержащих материалов, которые найдут применение как носители [18].

Для получения углеродсодержащих материалов наиболее эффективной технологией является низкотемпературная обработка при 480–600°C (полукоксование) и среднетемпературная обработка при 600–900°C (коксование) в инертной среде. При данных процессах параллельно образуются вода, газы (H_2 , CO , H_2S , CH_4), масло и смола, фенолы, гетероциклические соединения, нафталин, антрацен.

Исследования по синтезу и установлению закономерностей изменения текстуры углеродсодержащих материалов (УМ) при термической переработке бурых углей проведены на образцах месторождений Монголии (Шарын Гол (БУ-1) и Улаан-Овоо (БУ-2), представленных ИХХТ МАН. Данные образцы бурых углей незначительно различаются по содержанию минеральной части: БУ-1 – 8.7%, БУ-2 – 6.5%, при этом насыпная плотность для БУ-1 составляет 0.70 г/см³, БУ-2 – 0.58 г/см³. БУ-1 характеризуется повы-

шенной влажностью 18.4%, в отличие от БУ-2, для которого это значение составляет 3.06%.

Синтез УМ заключался в термическом нагреве в среде аргона со скоростью 8°C/мин до температуры 600 и 900°C и выдержке при конечной температуре 1 ч [19]. Для развития пористой структуры углеродсодержащие материалы, полученные при 900°C, подвергались активации водяным паром (850°C, 7 мл/мин, 30 мин, масса загружаемого материала – 10 г). Из сопоставительных данных, представленных в табл. 1, следует, что различия в значениях насыпной плотности, влажности и зольности между образцами БУ-1 и БУ-2 заметно влияют на физико-химические характеристики УМ, полученных после карбонизации.

УМ, полученные из БУ-1 и БУ-2, являются преимущественно макро- и мезопористыми с незначительной долей микропор ($\leq 7 \text{ Å}$). Объем микропор для БУ-2 составляет 0.139 см³/г, тогда как для БУ-1 этот показатель ниже в 1.5 раза. Поразному изменяется удельная поверхность с изменением температуры обработки, для БУ-1 она увеличивается с повышением температуры от 27.9 до 31.9 м²/г, а для БУ-2 уменьшается с 71.0 до 14.3 м²/г. Это связано, вероятно, с природой исходного угля, меньшим содержанием минеральной части, которая удерживает каркас матрицы. Отмечено, что с увеличением температуры незначительно снижается объем макропор для обоих образцов с 0.054 до 0.044 см³/г для БУ-1 и с 0.060 до 0.051 см³/г для БУ-2, в то же время наибольшее снижение доли мезопор с 0.030 до 0.005 см³/г наблюдается для образца БУ-2, что, вероятно, связано с уплотнением углеродных структур (пачек). Дальнейшая активация УМ, полученных из БУ-1 и БУ-2, позволяет значительно развить удельную поверхность с 32 до 420 и с 14 до 492 м²/г соответственно.

Исходя из формирующихся текстурных параметров (регулируемых условиями карбонизации и активации), углеродсодержащие материалы, полученные на основе БУ, могут рассматриваться как доступные и бюджетные сорбенты в экологии – в процессах водоподготовки, очистке технологи-

Таблица 2. Характеристики текстуры образцов УМ по данным адсорбции азота при 77 К*

Образец	$V_{\text{адс}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$S_{\text{БЭТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$R_{\text{ср. мезопор}}, \text{ \AA}$	$R_{\text{ср. макропор}}, \text{ \AA}$
ГС-1	0.082	36	32	355
ГС-2	0.094	49	37	720
ГС-3	0.180	15	85	1400

* Исследование текстурных характеристик образцов проводили с использованием метода низкотемпературной адсорбции азота на приборе “Sorptomatic 1900”.

ческих и сточных вод, газовых выбросов, а также в качестве инертных углеродных матриц для синтеза нанесенных сорбентов и катализаторов.

1.2. Получение углеродсодержащих материалов из горючих сланцев. Горючие сланцы, также как и уголь, являются наиболее распространенными и надежными энерготехнологическими источниками. Данное сырье находит эффективное применения в различных областях промышленности как в качестве энергетического источника, так и материала для получения углеграфитовых изделий. Однако главной проблемой, связанной с переработкой и использованием горючих сланцев, является образование большого количества золы [20, 21]. Этот недостаток получает совершенно иное освещение, если минеральную часть сланцев рассматривать в качестве минерального каркаса при получении углеродсодержащих носителей.

Для исследования были выбраны горючие сланцы Кашпирского (ГС-1), Коцебинского (ГС-2) и Оленекского месторождения (ГС-3), характеризующиеся высоким содержанием минеральной части: ГС-1 (46 мас. %), ГС-2 (58 мас. %) и ГС-3 (88 мас. %). Исследование состава минеральной части ГС-1 и ГС-2 показало, что основная доля приходится на кремний, кальций, алюминий и железо. В следовых количествах (<0.005%) обнаружены иттрий, стронций, рубидий и хром. В ГС-3 дополнительно присутствуют Mo, Mn, Ti, Zn, Zr, PO_4^{3-} ионы.

Углеродсодержащие материалы (УМ) синтезировали из образцов ГС в диапазоне температур 400–700°C (время выдержки 60 мин, скорость нагрева 2–10°C/мин) [22, 23]. В результате при термической обработке выход УМ (мас. % на сухое вещество) из ГС-1 составил 66.5–69.9, из ГС-2 – 60.6–63.9, из ГС-3 – 95.9–98.2. Установлено, что изменение скорости нагрева образцов в пределах 2–10°C/мин и быстрый нагрев (введение образца на нагретую печь) не оказывают существенного влияния на выход УМ. Доля углеродной части в УМ составляет: ГС-1 – 31.8 мас. %, ГС-2 – 32.4 мас. %, ГС-3 – 1.8 мас. %.

Получены данные о текстурных параметрах УМ, которые были оценены из изотермы адсорбции азота (табл. 2).

УМ, полученные путем термической обработки горючих сланцев, имеют слабо развитую пори-

стую поверхность и характеризуются низкими значениями суммарного объема пор – от 0.082 до 0.180 $\text{см}^3/\text{г}$, удельной поверхности 15–49 $\text{м}^2/\text{г}$ и относятся к переходным (капиллярно-пористым) телам. Для УМ на основе ГС-3 характерно наличие макропор размером 1400 \AA и мезопор размером 85 \AA , выполняющих адсорбционную функцию [24].

Таким образом, особенностью углерод-содержащих продуктов, полученных из горючих сланцев, является крупнопористая структура при высоких показателях прочности и адгезионной активности. Такие свойства важны для их использования как в качестве сорбентов, так и носителей для катализаторов превращения крупных молекул, особенно в жидкофазных реакциях с интенсивным перемешиванием.

2. УГЛЕРОД-МИНЕРАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ, ПОЛУЧЕННЫЕ ИЗ САПРОПЕЛЯ

2.1. Карбонизация сапропелей. Сапропели – это донные отложения пресноводных озер. Они представляют собой многокомпонентные органоминеральные системы и характеризуются сложным составом как органической, так и минеральной части. Органическая часть включает в себя гуминовые, легкогидролизуемые, трудногидролизуемые и водорастворимые вещества (содержание углерода до 69%), а минеральная структурообразующая матрица – широкий спектр макро- и микроэлементов, в том числе до 38–70% кремния. В основе наиболее распространенной классификации сапропелей лежит содержание золы, по этому показателю выделяют три основных типа сапропелей: органические (до 30% золы), органо-минеральные (от 30 до 65% золы) и минеральные (65–88% золы) [25].

В литературных и патентных источниках имеется незначительное число сведений об использовании пресноводных сапропелей как сырья для химической, термической и термохимической переработки [26–29]. В то же время содержащееся в сапропелях органическое вещество, а также наличие минеральной части, позволяют рассматривать их в качестве перспективного сырья для получения пористых бифункциональных материалов либо носителей для катализаторов в различных процессах.

Проведены исследования по изучению формирования пористой структуры углерод-мине-

Таблица 3. Содержание компонентов в сапропелях*

Образец	Мас. % на сухое вещество (СВ)						
	зола	С	Н	Ni	Mo	Co	Fe
СП-1	30.2	34.9	4.6	$15.3 \cdot 10^{-4}$	$0.78 \cdot 10^{-4}$	$5.39 \cdot 10^{-4}$	1.92
СП-2	31.4	37.1	4.8	$10.9 \cdot 10^{-4}$	$0.52 \cdot 10^{-4}$	$6.88 \cdot 10^{-4}$	0.99
СП-3	45.9	22.6	3.7	$16.5 \cdot 10^{-4}$	$0.56 \cdot 10^{-4}$	$5.58 \cdot 10^{-4}$	1.18
СП-4	64.3	15.7	2.4	$25.6 \cdot 10^{-4}$	$0.82 \cdot 10^{-4}$	$9.27 \cdot 10^{-4}$	2.35
СП-5	26.8	53.09	6.23	$16.4 \cdot 10^{-4}$	$0.80 \cdot 10^{-4}$	$4.37 \cdot 10^{-4}$	1.25

* Химический состав исследуемых образцов определяли на элементном анализаторе *Vario El Cube* (содержание С, Н) и на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой *Varian 710-ES* (содержание минеральных компонентов).

Таблица 4. Характеристики текстуры УМ ($\tau_{обр} = 30$ мин, $5^\circ\text{C}/\text{мин}$)*

Образец	$T_{обр}, ^\circ\text{C}$	Доля пор, %				$S_{БЭТ}, \text{м}^2/\text{г}$
		$V_{адс}, \text{см}^3/\text{г}$	макро- ($600 > D > 50$ нм)	мезо- ($50 > D > 2$ нм)	микро- ($D < 2$ нм)	
СП-1	600	0.16	22	74	4	87
	700	0.15	31	49	20	131
	900	0.15	21	63	16	126
СП-4	600	0.18	33	67	0	49
	700	0.14	20	79	1	46
	900	0.16	19	80	1	44

* Исследование текстурных характеристик образцов проводили с использованием метода низкотемпературной адсорбции азота на приборе “*Sorptomatic 1900*”.

ральных материалов (УМ) при термической переработке сапропелей в диапазоне $300\text{--}900^\circ\text{C}$ (30 и 60 мин, скорость нагрева 5 и $10^\circ\text{C}/\text{мин}$) и получены данные о структуре и физико-химических свойствах синтезированных материалов [30]. В качестве объектов исследования были выбраны сапропели различных месторождений Омской области, различающиеся по зольности и содержанию основных микро- и макроэлементов: Горчаковское (СП-1), Лепешкин Рям (СП-2), Пучай (СП-3), Горькое (СП-4), Молодавское (СП-5) (табл. 3). В табл. 3 кроме основных компонентов сапропеля приведено содержание переходных металлов, которые обладают каталитической активностью. Из представленных данных следует, что потенциально влияние может оказать лишь железо, содержание которого может достигать 2%, вклад других металлов незначительный.

Установлено, что выход УМ определяется, в основном, двумя факторами – содержанием минерального вещества в сапропеле и температурой обработки. С увеличением зольности сапропелей растет выход УМ и увеличивается содержание в нем минеральной компоненты. С ростом температуры обработки выход УМ снижается, в интервале $600\text{--}900^\circ\text{C}$ это снижение составляет 10–15%. Для всех образцов сапропелей установлено, что в диапазоне температур $600\text{--}900^\circ\text{C}$ время термооб-

работки не оказывает существенного влияния на выход УМ.

При изучении текстурных характеристик показано, что УМ характеризуются значениями удельной поверхности $87\text{--}137 \text{ м}^2/\text{г}$, при этом наиболее развитая поверхность наблюдается для материалов, полученных из органических сапропелей (табл. 4, для примера приведены результаты для СП-1 и СП-4). Доля микропор в органическом сапропеле может достигать 20% от общего объема, тогда как в минеральном – не превышает 5–6%. Для УМ, полученных из минеральных сапропелей, основная доля (64–86%) приходится на поры диаметром от 2 до 50 нм. Общий объем пор по азоту составляет $0.12\text{--}0.18 \text{ см}^3/\text{г}$ [31].

Последующая активация в среде водяного пара при температуре $650\text{--}900^\circ\text{C}$, предположительно, приводит к образованию в углероде мелких пор, в результате чего возрастает величина удельной адсорбционной поверхности.

Электронно-микроскопическое исследование показало, что УМ как до активации (рис. 1а), так и после активации (рис. 1б), представляют собой единый конгломерат, в котором минеральные компоненты связаны углеродом. Значительная часть макропор локализуется в минеральной компоненте УМ, а мелкие поры, формирующиеся при активации, могут локализоваться в углероде.

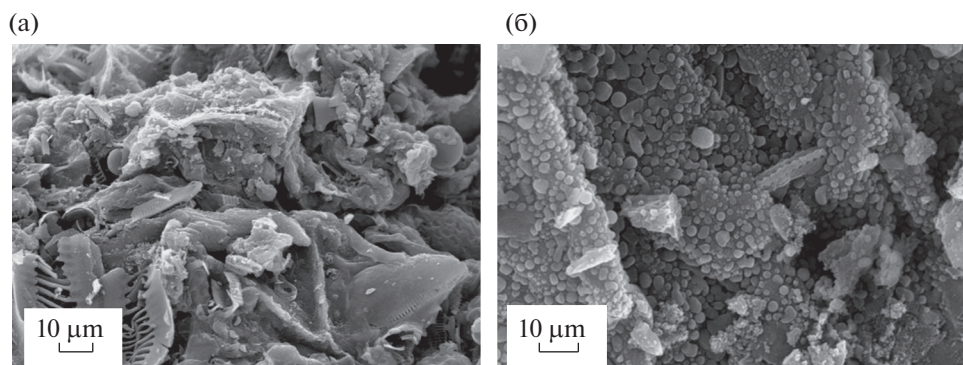


Рис. 1. Электронные микрофотографии УМ: а – СП-5, 600°C, 60 мин; б – СП-5, 600°C, 1 ч и активация 700°C, 30 мин, $H_2O_{(пар)}$ (*JSM-6610LV* фирмы “*JEOL*”).

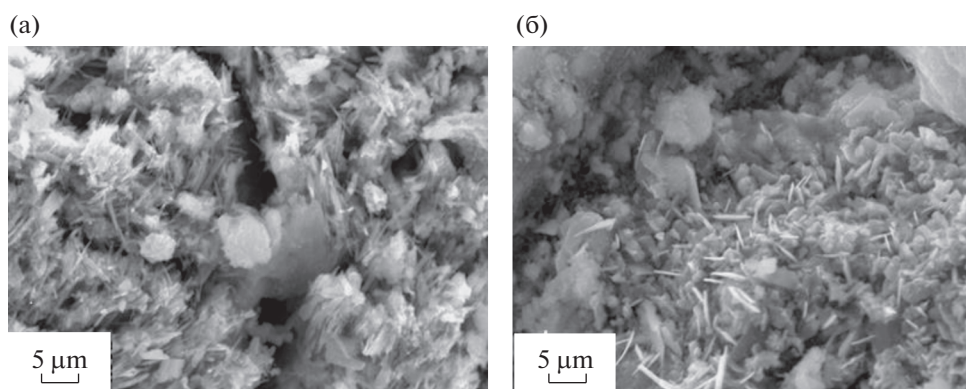


Рис. 2. Электронные микрофотографии образцов кобальт-молибденовых катализаторов на основе УМ из СП-1 (а) и УМ из СП-4 (б).

На основе УМ, полученных из СП-1 и СП-4, синтезированы катализаторы с содержанием молибдена 14.9–17.9% и кобальта 3.0–3.6%, с удельной поверхностью 26 и 67 m^2/g . Методом РФА показано, что молибден находится в оксидных формах, а кобальт в составе молибдата. Методом сканирующей электронной микроскопии установлено, что поверхность катализатора образована частицами игольчато-пластинчатой формы шириной 0.1–0.3 μm и длиной 1–3 μm и сферической формы диаметром 5–7 μm , которые фрагментарно покрыты слоем металлов толщиной 0.2–0.3 μm (рис. 2).

Каталитические испытания полученных катализаторов в процессе гидродеоксигенации растительных масел показали низкую активность в сравнении с традиционно применяемыми для данного процесса (Pt, Pd, Ni, Co)-содержащими катализаторами, приготовленными на основе Al_2O_3 , вероятно, вследствие агломерации активных центров (по результатам СЭМ) в процессе их приготовления. Таким образом, стабилизация активного компонента, по всей видимости, происходит за счет слабой физической адсорбции металлов на носителе, что делает возможной их свободную миграцию по поверхности. Поэтому для данного носителя необходимо изучить воз-

можность повышения дисперсности активных компонентов путем варьирования текстуры и химического состояния поверхности носителя, что обычно приводит к изменению механизма формирования катализаторов и количества центров нуклеации частиц металлов.

2.2. Получение УМ с предварительной обработкой нативных сапропелей. Для варьирования свойств и текстурных характеристик УМ из сапропелей выбраны подходы с использованием различных методов химического и физико-химического воздействия на исходное сырье. Обработка сапропелей проводилась с учетом извлечения растворителем определенного класса веществ и высвобождением в мультимерной структуре некоторой доли пор. Путем щелочной обработки происходит удаление гуминовых веществ, при кислотной обработке – легкогидролизуемых веществ, входящих в углеводный комплекс, а также частично катионы щелочноземельных металлов (K^+ , Na^+ , Ca^{2+}).

Исследования проводили на образцах СП-1 и СП-4. При щелочной и кислотной обработке нативных сапропелей варьировалась концентрация растворов в диапазоне 0.2–2.0 мас. %. Карбонизацию обработанных образцов проводили при тем-

Таблица 5. Характеристики текстуры образцов УМ по данным адсорбции азота при 77 К

Образец	$V_{\text{адс}}, \text{см}^3/\text{г}$	$S_{\text{БЭТ}}, \text{м}^2/\text{г}$	Доля пор, %		
			микро- ($D < 2 \text{ нм}$)	мезо- ($50 > D > 2 \text{ нм}$)	макро- ($600 > D > 50 \text{ нм}$)
УМ-О					
УМ-О	0.19	123 ± 6	6	50	44
УМ-О, к.	0.17	174 ± 9	21	40	39
УМ-О, щ.	0.25	214 ± 11	15	59	26
УМ-О, пар.	0.22	340 ± 17	26	60	14
УМ-М					
УМ-М	0.16	62 ± 3	Н/о	63	37
УМ-М, к.	0.25	232 ± 12	12	60	28
УМ-М, щ.	0.22	129 ± 7	5	73	22
УМ-М, пар.	0.14	62 ± 3	1	78	21

Примечание. Исследование текстурных характеристик образцов проводили с использованием метода низкотемпературной адсорбции азота на приборе “*Sorptomatic 1900*” (к. – кислота, щ. – щелочь, пар. – паровая активация).

пературе 600°C в течение 30 мин и скорости нагрева 5°C/мин.

Установлено [32], что кислотная обработка разбавленными растворами кислоты приводит к увеличению суммарного объема пор по воде в углерод-минеральных материалах до 0.42 см³/г, при этом зольность снижается без изменения насыпной плотности за счет удаления органической и минеральной части в нативном сапропеле. Щелочная обработка позволяет развить удельную поверхность в УМ до 106 м²/г. Основная доля пор в обработанных УМ приходится на мезопоры диаметром 3.4–5.4 нм и макропоры диаметром более 600 нм. При этом предварительная обработка сапропелей растворами КОН и HCl способствует увеличению общего выхода органической части, таким образом, данная обработка является и своего рода активацией.

2.3. Модифицирование карбонизованных сапропелей. Кроме предварительной обработки нативных сапропелей с последующим получением УМ, можно также проводить обработку, так называемую модификацию, карбонизованных образцов, что позволяет значительно варьировать их текстурные характеристики и химическое состояние поверхности. Результаты данных исследований представлены в работах [33–35].

Способы химической обработки карбонизованного сапропеля (кислотная, щелочная и активация водяным паром) были выбраны, исходя из известных приемов, используемых для модифицирования углеродсодержащих материалов [36–41]. Известно, что обработка растворами азотной кислоты способствует не только удалению минеральных компонентов, но и окислению поверхности [36, 37]. Щелочная обработка может быть использована для увеличения общей поверхности и объема пор [38–40]. Активация пере-

гретым водяным паром также является традиционным подходом для изменения текстурных характеристик углеродсодержащих материалов [41].

Химическое модифицирование проводили с использованием водных растворов 5 М HNO₃ и 2 М NaOH. Активация водяным паром проводилась в установке, представляющей собой горизонтальный, вращающийся со скоростью 5–10 об/мин кварцевый реактор с объемом реакционной зоны 0.25 дм³.

Показано, что обработка исходных УМ растворами щелочи, кислоты, а также паровая активация по-разному влияют на текстуру и состав поверхности, что связано с природой исходных сапропелей, а именно соотношением органической и минеральной частей в исходной массе сапропеля (табл. 5).

Из данных табл. 5 следует, что для образцов УМ, полученных на основе органического сапропеля СП-1 (УМ-О), наблюдаются значительное увеличение доли микропор (до 26% от общего объема пор) и уменьшение доли макропор, что особенно заметно при обработке водяным паром (с 44 до 14% от общего объема пор). В результате все образцы имеют смешанную микро-мезопористую текстуру. Для образцов, полученных на основе минерального сапропеля СП-4 (УМ-М), происходят незначительные изменения доли микропор, а наблюдается в основном перераспределение мезо- и макропор. Все образцы данной серии имеют смешанную мезо-макропористую текстуру с преобладанием мезопор, вплоть до 80% от общего объема пор.

Наиболее значительное увеличение общей поверхности (от 120 до 340 м²/г) для УМ-О происходит в случае активации водяным паром, а для УМ-М (с 60 до 230 м²/г) – в случае кислотной об-

работки. Влияние щелочной обработки на изученные показатели не столь существенно.

Для получения эффективной каталитической системы не менее важны кислотно-основные свойства поверхности носителя. При исследовании кислотно-основных свойств поверхности УМ из сапропеля было установлено, что значение ТНЗ у всех образцов близко, только при кислотной обработке происходит значительное снижение рН поверхности с 9.55 до 2.85 для УМ-О и с 11.60 до 3.33 для УМ-М. Данный результат хорошо согласуется с увеличением количества кислотных групп, определенных по методу избирательной нейтрализации: от 0.03 до 0.21 ммоль/г для УМ-О и от 0 до 0.30 ммоль/г для УМ-М.

Таким образом, было показано, что предложенные способы химической обработки углерод-минеральных материалов, полученных из сапропелей, являются эффективными методами модифицирования, позволяющими регулировать текстурные характеристики и функциональный покров поверхности, что важно с точки зрения их дальнейшего использования в качестве адсорбентов и носителей катализаторов.

3. СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ УМ ИЗ САПРОПЕЛЯ

3.1. Монометаллические никелевые катализаторы на основе носителей из сапропелей. УМ, полученные из сапропеля, были использованы в качестве носителей для получения монометаллических (никелевых) катализаторов. Исследования взаимодействия аквакомплексов никеля, формирующихся в пропиточном растворе, с поверхностью УМ показали, что характер этих взаимодействий зависит от способа обработки носителя [42]. Для исходных УМ и УМ, подвергнутых кислотной обработке, размер частиц и их локализация во многом определяются пористой структурой носителей, а на образцах после щелочной обработки значительная часть никеля (порядка 3 мас. %) формируется при восстановлении предшественника, закрепленного на специфических центрах поверхности.

Формирование частиц никеля более мелкого размера на модифицированных образцах УМ по сравнению с исходным подтверждено методами РФА и ПЭМ. Согласно данным ПЭМ и ЭДС, для исходного образца (рис. 3 (1), а, в) наблюдается неоднородное распределение никеля в УМ, что демонстрируют рентгеновские карты распределения данного металла, приведенные на рис. 3 (1), б. Анализ ЭМ-изображений показывает широкое распределение частиц никеля по размерам. Можно отметить наличие как достаточно мелких (5–10 нм), так и крупных частиц размером до 100 нм. Для образца, подвергнутого кислотной обработке, характерно более однородное распределение никеля в носителе по сравнению с исход-

ным образцом, что подтверждают рентгеновские карты распределения никеля (рис. 3 (2)). Распределение частиц по размерам более узкое по сравнению с исходным образцом и находится в диапазоне 5–30 нм.

После щелочной обработки носителя наблюдается высокая однородность частиц никеля по размеру, равномерное распределение металла в носителе (рис. 3 (3)), а также преобладание более мелких частиц металла (5–20 нм) по сравнению с исходным образцом и образцом после кислотной обработки. Форма частиц никеля как после кислотной, так и после щелочной обработки близка изометричной, характерна также высокая степень упорядоченности кристаллической решетки, наблюдаемая в данных частицах.

Для оценки активности синтезированные катализаторы испытаны в модельной реакции гидрирования нитробензола, а также реакциях гидрирования и крекинга 1-метилнафталина и дибензотиофена.

В качестве объектов исследования носителей использовали УМ из сапропелей СП-1 и СП-4, подвергнутые кислотной обработке. Перед проведением каталитических испытаний образцы были восстановлены в среде водорода при 650°C в течение 4 ч при скорости подачи водорода 1.5 л/мин. Для того чтобы оценить влияние химического модифицирования на каталитическую активность образцов, также были проведены испытания никелевых катализаторов (с содержанием никеля 10%) на носителях из исходных сапропелей (Ni/УМ-М, исх. и Ni/УМ-О, исх.). Выбранные образцы сапропелей содержали в своем составе близкое количество железа (табл. 3), что позволило пренебречь его возможным влиянием на каталитические свойства. В качестве образца сравнения использовался катализатор на одном из известных углеродных материалов – многостенных углеродных нанотрубках (Ni/MWCNT, *Bayer Material Science AG*). Согласно [43], данные носители сами не обладают каталитической активностью. Результаты определения удельной каталитической активности (УКА, которая рассчитывалась как отношение скорости поглощения водорода к единице массы активного компонента катализатора) представлены на рис. 4.

Катализаторы на исходных, немодифицированных носителях в выбранных условиях тестирования показали активность, сопоставимую с активностью катализатора на углеродных нанотрубках (~1 ммоль/г·мин), а максимальную активность продемонстрировали катализаторы на кислотнo-обработанных образцах, причем независимо от природы носителя (~4 ммоль/г·мин).

Можно предположить, что это связано с влиянием модифицирующей обработки: происходит увеличение площади поверхности носителя (практически в 4 раза), а также доли микропор при сохра-

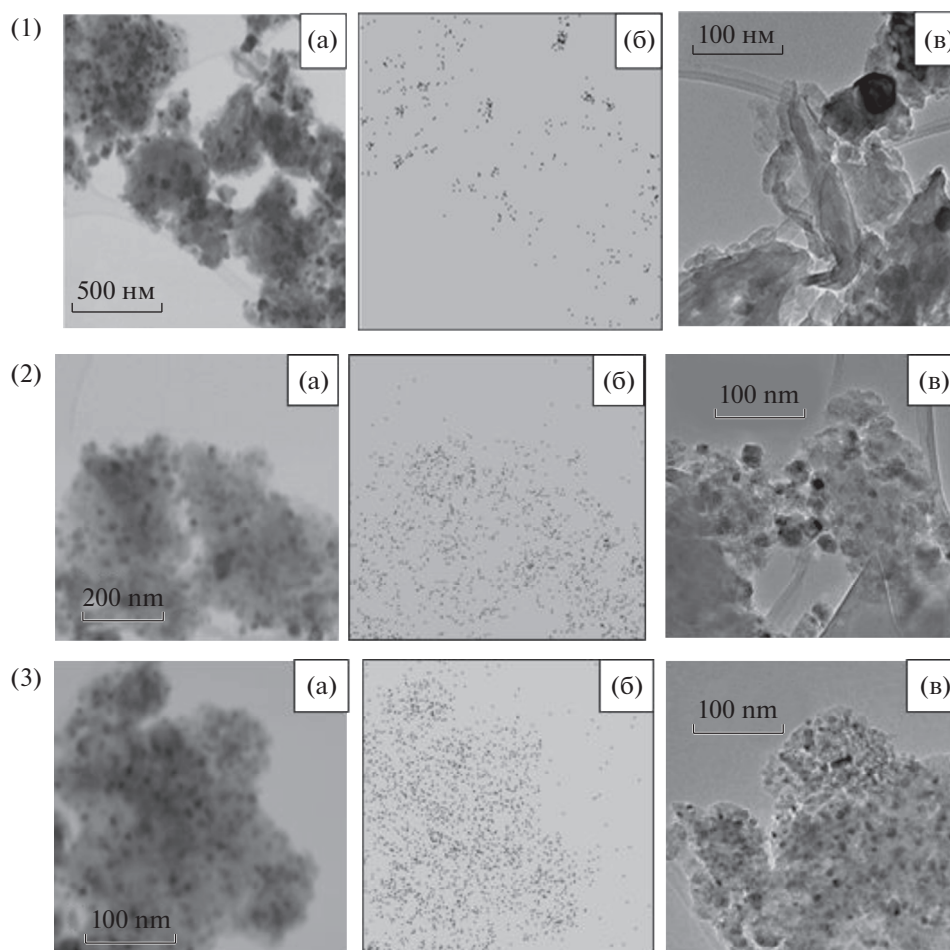


Рис. 3. ЭМ-изображение конгломератов частиц образца УМ-М исходного (1), после кислотной (2) и после щелочной обработок (3) – (а), (в) и соответствующая изображению (а) рентгеновская карта распределения никеля – (б) (рентгеновский микроанализ проводили на энергодисперсионном спектрометре (ЭДС) INCA 250 “Oxford Instruments”).

нении крупнопористой структуры. Кроме того, снижается значение ТНЗ поверхности, связанное с увеличением числа функциональных, в частности, кислотных групп. В результате, согласно результатам определения ОКР, наблюдается увеличение дисперсности нанесенного металла и, соответственно, количества активных центров катализатора.

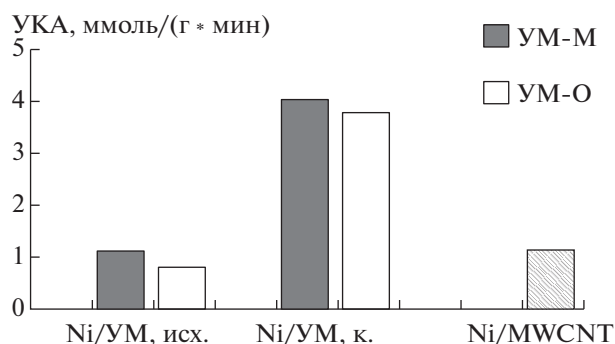


Рис. 4. Удельная каталитическая активность гидрирования нитробензола (давление водорода 2 МПа, температура 90°С, время реакции 30 мин).

Выбор реакций превращения метилнафталина и дибензотиофена в качестве модельной обусловлен размером молекул (для ее протекания необходимы крупнопористые катализаторы), их высокой стабильностью, а также актуальностью в процессах переработки тяжелых нефтяных фракций [44]. Никелевые катализаторы, полученные с использованием исходных немодифицированных носителей, демонстрируют низкую активность в данных реакциях, а химическая обработка носителей приводит к заметному росту каталитической активности (рис. 5). Так, для образца УМ-О щелочная обработка позволяет увеличить конверсию МН в 2.7 раза, а ДБТ – в 4.3 раза.

Катализаторы на основе модифицированных УМ-М являются более активными: при щелочной обработке конверсия увеличивается в 15 (МН) и 12 раз (ДБТ), а при кислотной обработке – в 22 и 13 раз соответственно. При этом превращение ДБТ идет по двум ступеням с соотношением бифенил: циклогексилбензол, равным 5 : 1.

Таким образом, установлено, что углеродные материалы из сапропеля являются перспективны-

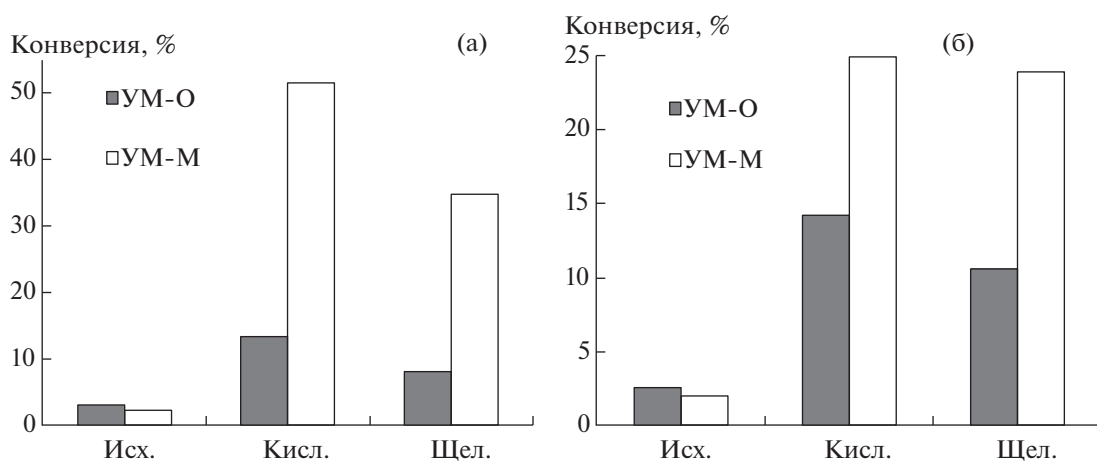


Рис. 5. Конверсия МН (а) и ДБТ (б) на никелевых катализаторах при различных способах обработки носителей (модельная смесь 1% 2,4-дибензотиофена (ДБТ) и 1% 1-метилнафталина (1-МН) в н-декане, температура 320°C, давление 5.5 МПа, время выдержки 7 ч).

ми в качестве носителей для катализаторов процессов гидрирования, при этом кислотное модифицирование, приводя к образованию рыхлых структур, увеличению площади поверхности и количества кислотных групп на ней, способствует значительному увеличению каталитической активности.

3.2. Биметаллические катализаторы для превращения крупных органических молекул. Одни из наиболее актуальных каталитических композиций – алюмокобальтмолибденовые и алюмоникельмолибденовые, используются для гидроочистки нефтепродуктов и содержат 2–7 мас. % CoO (NiO), 12–20 мас. % MoO₃, 63–76 мас. % Al₂O₃ [45, 46]. Аналогичные кобальт-молибденовые катализаторы были приготовлены на основе УМ из сапропелей, и было изучено влияние метода модификации носителей на каталитическую активность в модельных реакциях превращения 1-метилнафталина (МН) и dibenzothiophena (ДБТ) [47, 48].

Анализ дифрактограмм полученных катализаторов показал, что помимо фаз, относящихся к носителю, зафиксированы рефлексы фаз CaMoO₄, Co₂Mo₃O₈, а также фазы Al₉Co₂Ni. Согласно [49], для CoMo-каталитической системы наибольшую активность в катализе проявляют частицы MoS₂, промотированные атомами Co. При кислотной обработке и паровой активации носителя молибден находится только в одной фазе – кобальт молибден оксида, которая является целевой фазой для данной каталитической системы.

Перед проведением каталитических испытаний все образцы были осернены смесью H₂ с 1.0 об. % H₂S при нагревании в следующих условиях: 280°C в течение 2 ч и 420°C в течение 2 ч. Затем температуру снижали до 380°C и проводили обработку в токе H₂ в течение 2 ч.

Катализаторы, приготовленные на исходных, необработанных образцах УМ, продемонстриро-

вали конверсию ДБТ, не превышающую 36%, МН – порядка 14% (рис. 6). Максимальная конверсия для обеих реакций наблюдается в случае кислотно-обработанных образцов независимо от природы носителя и составляет 95% (ДБТ) и 53% (МН) для УМ-О; 63% (ДБТ) и 64% (МН) для УМ-М. Это объясняется наличием на поверхности большого числа кислотных группировок (по сравнению с другими способами обработок) и развитой удельной поверхностью, что влияет не только на закрепление активных центров, но и на их доступность для молекул модельных соединений. Вероятно, по этой причине катализаторы на носителях с микро-мезопористой текстурой, формирующейся при паровой активации, показали заметно меньшую активность (для обоих типов сапропелей).

Катализаторы на носителях после предварительной щелочной обработки показали примерно равную активность, независимо от природы использованного при их синтезе сапропеля. Данные носители близки между собой не только по текстуре (доля крупных пор примерно одинакова), но и по кислотности поверхности (ГНЗ и количеству кислотных групп).

Таким образом, разработан эффективный подход к модифицированию поверхности углерод-минеральных материалов и подтверждено, что химическая обработка УМ позволяет варьировать текстурные характеристики и кислотно-основные свойства поверхности вне зависимости от типа исходного сапропеля. Это приводит к изменению дисперсности нанесенных металлов и, следовательно, способствует изменению каталитических свойств в модельных реакциях. Максимальное влияние на активность кобальт-молибденовых катализаторов на УМ оказывает кислотная обработка, которая, наряду с увеличением удельной поверхности и формированием кислотных центров на поверхности, позволяет сохра-

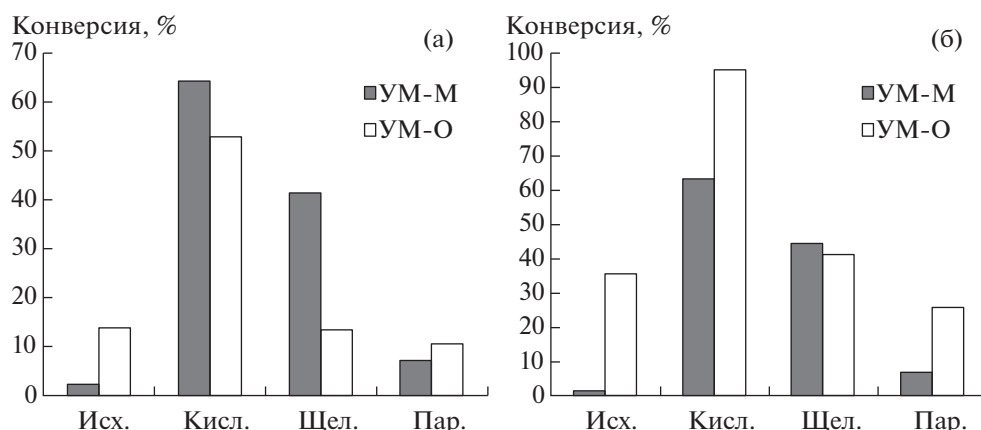


Рис. 6. Конверсия МН (а) и ДБТ (б) на кобальт-молибденовых катализаторах при различных способах обработки носителей (модельная смесь 1% 2.4-добензотиофена (ДБТ) и 1% 1-метилнафталина (1-МН) в н-декане, температура 320°C, давление 5.5 МПа, время выдержки 7 ч).

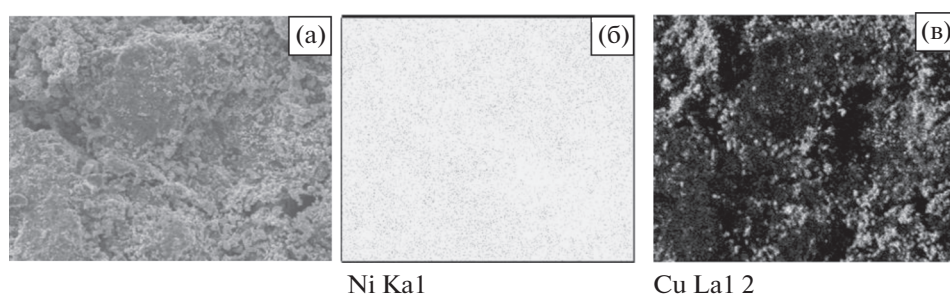


Рис. 7. Распределение металлов по поверхности катализатора (микрофотография участка катализатора (а) и соответствующие рентгеновские карты распределения никеля (б) и меди (в) (рентгеновский микроанализ проводили на энергодисперсионном спектрометре INCA 250 “Oxford Instruments”).

нить крупнопористую структуру носителя, что является важным фактором для реакции превращения крупных молекул. При сравнении природы исходных сапропелей показано, что в данной модельной реакции наибольшую активность демонстрируют катализаторы на носителе из органического сапропеля.

3.3. Катализаторы на основе УМ из сапропеля для гидрооживления ОВ сапропелей. Гидрообработка (гидрооживление) в органических растворителях в восстановительной среде в присутствии катализаторов является одним из перспективных методов для получения жидких продуктов топливного назначения из твердых горючих ископаемых (ТГИ) [50]. В качестве сырья для данного процесса пригодны твердые горючие ископаемые, в которых соотношение С:Н колеблется от 8 до 16, а выход летучих веществ на горючую массу не ниже 35–36%. Одним из представителей такого типа сырья является сапропель. Активными компонентами для данного типа реакций являются Ni (в случае монометаллических систем), а также Ni в сочетании с Mo, Cu и W.

В наших исследованиях в качестве носителей для катализаторов процесса гидрооживления сапропелей впервые были использованы углерод-минеральные материалы, полученные из органи-

ческого (УМ-О) и минерального (УМ-М) сапропелей, подвергнутые кислотной обработке. Суммарное содержание нанесенных металлов (Ni, Mo, Cu, W) составляло 10 мас. % с соотношением 2:8, 5:5 и 8:2 мас. %.

По результатам ЭДС (на рис. 7 в качестве примера приведены ЭМ-изображения для катализатора NiCu/УМ-М, с соотношением активных металлов 5:5 мас. %) отмечается равномерное распределение мелкодисперсного никеля и меди. Аналогичное распределение характерно для вольфрама. Для молибдена наблюдаются точечные локальные скопления.

Было изучено влияние природы носителя и металла на конверсию ОВ сапропеля. На рис. 8 в качестве примера приведены результаты для монометаллического катализатора, а также для биметаллических, с соотношением металлов 5 : 5 мас. %, на обоих типах носителей (УМ-М и УМ-О). Установлено, что активность монометаллических катализаторов выше для катализаторов на “минеральном” носителе. Введение второго компонента приводит к росту конверсии, что в большей степени отмечается для образцов на “органическом” носителе.

Для катализаторов на УМ-О однозначных закономерностей при введении второго металла и

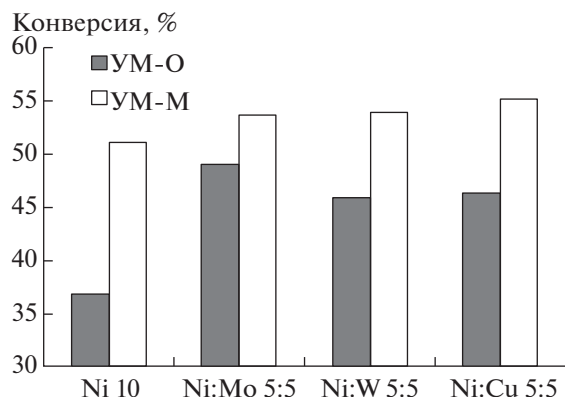


Рис. 8. Влияние природы носителя и металла на конверсию органического вещества сапропеля (температура процесса 200°C, растворитель – этанол, время выдержки 1 ч, парциальное давление водорода 6 МПа, содержание катализатора 5 мас. % от сухого сапропеля).

изменении соотношений металлов не выявлено. Однако во всех случаях активность биметаллических катализаторов выше, чем монометаллических. Максимальный эффект от введения второго металла наблюдается для “органического” носителя (увеличение конверсии с 36 до 49%).

В результате показано, что катализаторы на носителях, полученных из минерального сапропеля, более активны, а максимальная конверсия (55%) достигается для композиции с соотношением Ni : Me, равным 5 : 5 мас. %. Возможно, это связано с размером частиц нанесенных металлов – по результатам определения ОКР именно на этих носителях размер кристаллитов никеля наименьший (40 Å).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В статье представлены результаты исследований по получению пористых углеродсодержащих материалов (УМ) из различного природного возобновляемого сырья (бурые угли, горючие сланцы, сапропель) методом термической обработки в инертной среде. Предложены способы химического регулирования свойств УМ, которые являются эффективными методами для развития поверхности и модифицирования текстурных характеристик, что позволяет значительно расширить диапазон применения подобных углеродсодержащих материалов.

Показано, что УМ, полученные из доступного природного сырья, можно рассматривать как перспективные материалы, применяемые в качестве бюджетных сорбентов и носителей для катализаторов различных процессов (гидрирование ароматических соединений, гидроочистка тяжелых нефтяных остатков).

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-19-119061490024-3).

Исследования проведены с использованием оборудования ЦКП “Национальный центр исследования катализаторов” Института катализа СО РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Furimsky E.* Carbon and Carbon Supported Catalysts in Hydroprocessing. Canada: IMAF Group, 2008. 159 p.
2. *Sakanishi K., Hasuo H., Mochida I., Okuma O.* // *Energy and Fuels.* 1990. V. 9. № 6. P. 995. <https://doi.org/10.1021/ef00054a009>
3. *Терехова Е.Н., Бакланова О.Н., Лавренов А.В.* // Катализ в промышленности. 2017. Т. 17. № 1. С. 18. [Catalysis in industry, 2017, vol. 9, no. 2, P. 110. <https://doi.org/10.1134/S2070050417020106>. <https://doi.org/10.18412/1816-0387-2017-1-18-30>
4. *Tian Z., Liu C., Li Q., Hou J., Li Y., Ai S.* // *Appl. Catal. A.* 2015. V. 506. P. 134. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.08.023>
5. *Tourani S., Khorasheh F., Rashidi A.M., Safekordi A.A.* // *J. Industr. Engng Chem.* 2015. V. 28. P. 202. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.02.015>
6. *Xu K., Li Y., Xu X.X., Liu C.Z., Yang F., Zhang L., Wang G., Gao J., Xu C.* // *Fuel.* 2015. V. 160. P. 291. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.07.105>
7. *Ermakov Yu.I., Surovikin V.F., Plaksin G.V., Semikolenov V.A., Likhobolov V.A., Chuvilin L.V., Bogdanov S.V.* // *React. Kinet. Catal. Lett.* 1987. V. 33. № 2. P. 435. <https://doi.org/10.1007/BF02128102>
8. *Плаксин Г.В.* Создание новых типов пористых углеродных материалов для процессов адсорбции и катализа: Дис. ... д-ра хим. наук. Новосибирск: ИК СО РАН, 2002. 338 с.
9. *Бакланова О.Н., Плаксин Г.В., Дуплякин В.К.* // *Рос. хим. журн.* 2007. Т. 51. № 4. С. 119 [Russian Journal of General Chemistry, 2007, vol. 77, no. 12, p. 2311].
10. *Richard D., Gallezot P.* // *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1987. V. 31. P. 71.
11. *Baklanova O.N., Drozdov V.A., Lavrenov A.V., Vasilevich A.V., Muromtsev I.V.* // *J. Alloys Compd.* 2015. V. 646. P. 145. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.05.090>
12. *Wenchao Jiang, Leyuan Li, Junqing Pan, Raja Arumugam Senthil, Xin Jin, Jiaqi Cai, Jing Wang, Xiaoguang Liu* // *J. of Power Sources.* 2019. V. 438. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.226936>
13. *Xin Zhao, Honglei Chen, Fangong Kong, Yujie Zhang, Shoujuan Wang, Shouxin Liu, Lucian A. Lucia, Pedram Fatehi, Huan Pange* // *Chem. Engineering J.* 2019. V. 364. P. 226. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.01.159>
14. *Krueger A.* Carbon materials and nanotechnology. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., 2010. 474 p.
15. *Oyama S.T.* The Chemistry of Transition Metal Carbides and Nitrides. Chapman & Hall, 1996. 536 p.
16. *Кузнецов Б.Н., Щипко М.Л., Кузнецова С.А., Тарабанько В.Е.* Новые подходы в переработке твердого

- органического сырья. Красноярск: изд. ИХПОС СО РАН, 1991. 371 с.
17. Долгосрочная программа развития угольной промышленности России на период до 2030 г. [Электронный ресурс]. <https://minenergo.gov.ru/node/1846> (дата обращения: 22.08.2018).
 18. Кузнецов Б.Н., Чесноков Н.В. // Химия в интересах устойчивого развития. 2017. Т. 25. № 3. С. 231. <https://doi.org/10.15372/KhUR20170301>
 19. Плаксин Г.В., Кривонос О.И., Давыдова В.Ю. // Нетрадиционные способы переработки органического сырья Монголии. Улан-Батор, 2007. Ст. 8. С. 68.
 20. Голицын М.В. Горючие сланцы – альтернатива нефти: учеб. пособие. М.: Знание, 1990. 48 с.
 21. Стрижакова Ю.А. Горючие сланцы. Генезис, составы, ресурсы. М.: Недра, 2008. 192 с.
 22. Кривонос О.И., Носенко В.Н., Плаксин Г.В. // Изв. высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2014. Т. 57. №. 4. С. 68.
 23. Кривонос О.И., Терехова Е.Н., Галдина В.Д., Плаксин Г.В. // Изв. высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2015. Т. 58. № 3. С. 69.
 24. Гельфман М.И., Ковалев О.В., Юстратов В.П. Коллоидная химия: учебник. СПб.: Лань, 2003. 333 с.
 25. Лопотко М.З., Евдокимова Г.А., Кузьмицкий П.Л. Сапропели в сельском хозяйстве. Мн.: Навука і тэхніка, 1992. 216 с.
 26. Добрецов В.Б. Сапропели России: освоение, использование, экология. М.: Гиорд, 2005. 200 с.
 27. Бракиш Н.А. Сапропелевые отложения и пути их использования. Рига: Зинатне, 1971. 187 с.
 28. Коваленко Т.А. Исследование физико-химических закономерностей сорбции органических веществ и ионов металлов на углеродминеральных сорбентах, полученных из сапропелей: Дис. ... канд. хим. наук, Тюмень, 2010. 126 с.
 29. Плаксин Г.В., Бакланова О.Н., Левицкий В.А. // Омский научный вестник. 1998. № 4. С. 88.
 30. Кривонос О.И., Плаксин Г.В. // Химия твердого топлива. 2015. № 1. С. 39. [Solid Fuel Chemistry, 2015, vol. 49. no. 1. p. 36. <https://doi.org/10.3103/s0361521915010061>. <https://doi.org/10.7868/s0023117715010077>
 31. Плаксин Г.В., Кривонос О.И., Левицкий В.А. Сорбент углерод-минеральный и способ его получения. Патент РФ № 2414961, опубл. 27.03.2011.
 32. Кривонос О.И., Терехова Е.Н., Плаксин Г.В. // Химия в интересах устойчивого развития. 2015. Т. 23. № 4. С. 355. [Chemistry for Sustainable Development, 2015, vol. 23, no. 4, p. 355] <https://doi.org/10.15372/khur2015040>
 33. Терехова Е.Н., Лавренов А.В., Кривонос О.И. // Изв. высших учебных заведений. Химия и химическая технология. 2016. Т. 59. №. 8. С. 90.
 34. Терехова Е.Н., Лавренов А.В., Шилова А.В., Кирева Т.В., Савельева Г.Г., Тренихин М.В., Бельская О.Б. // Журнал прикладной химии. 2017. Т. 90. № 12. С. 1663. [Russian Journal of Applied Chemistry, 2017, vol. 90. no. 12, p. 1990–1997. <https://doi.org/10.1134/s107042721712014x>].
 35. Terekhova E.N., Otyashkina Y.V., Babenko A.V., Belskaya O.B. // AIP Conference Proceedings. 2019. V. 2143. 020036:1-6. <https://doi.org/10.1063/1.5122935>
 36. Гордеев А.В., Водянкина О.В. // Нефтехимия. 2014. Т. 54. № 6. С. 463. [Petroleum Chemistry, 2014, vol. 54, no. 6, p. 452. <https://doi.org/10.1134/S0965544114060048>. <https://doi.org/10.7868/S0028242114060045>
 37. Deliyannib E., Badosza T.J. // J. of Hazardous Materials. 2011. V. 186. Is. 1. P. 667. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.11.055>
 38. Тамаркина Ю.В., Кучеренко В.А., Шендрик Т.Г. // Химия твердого топлива. 2014. № 4. С. 38. [Solid Fuel Chemistry, 2014, vol. 48, no 4, p. 251. <https://doi.org/10.3103/S0361521914040119>. <https://doi.org/10.7868/S0023117714040112>
 39. Wang Ch., Daimon H., Sun Sh. // Nano Lett. 2009. V. 9. Is. 4. P. 1493. <https://doi.org/10.1021/nl8034724>
 40. Yang S., Hu H., Chen G. // Carbon. 2002. V. 40. № 3. P. 277. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(01\)00131-2](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(01)00131-2)
 41. Плаксин Г.В., Бакланова О.Н., Лавренов А.В., Лихолобов В.А. // Химия твердого топлива. 2014. № 6. С. 26. [Solid Fuel Chemistry, 2014, vol. 48, no 6, p. 349. <https://doi.org/10.3103/S0361521914060032>. <https://doi.org/10.7868/S0023117714060036>
 42. Терехова Е.Н., Гуляева Т.И., Тренихин М.В., Муромцев И.В., Непомнящий А.А., Бельская О.Б. // Кинетика и катализ. 2018. Т. 59. № 2. С. 260. [Kinetics and Catalysis, 2018, vol. 59, no. 2, p. 237. <https://doi.org/10.1134/S0023158418020143>. <https://doi.org/10.7868/S0453881118020156>
 43. Mironenko R.M., Talsi V.P., Gulyaeva T.I., Trenikhin M.V., Belskaya O.B. // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. 2019. V. 126. P. 811. <https://doi.org/10.1007/s11144-018-1505-y>
 44. Княжева О.А., Бакланова О.Н., Лавренов А.В., Булучевский Е.А., Гуляева Т.И., Леонтьева Н.Н., Дроздов В.А., Лихолобов В.А., Василевич А.В. // Катализ в промышленности. 2012. № 3. С. 30. [Catalysis in Industry, 2012, vol. 4, no 3, p. 179. <https://doi.org/10.1134/S2070050412030051>].
 45. Кацман Е.А., Данюшевский В.Я., Карпов В.М., Кузнецов П.С., Шишилов О.Н., Беренблум А.С. // Нефтехимия. 2019. Т. 59. № 7. С. 795. <https://doi.org/10.1134/S0028242119070104>
 46. Солманов П.С., Максимов Н.М., Тимошкина В.В., Томина Н.Н., Пимерзин А.А. // Нефтехимия. 2019. Т. 59. № 2. С. 194. [Petroleum Chemistry, 2019, vol. 59, no. 2, p. 201. <https://doi.org/10.1134/S096554411902018X>. <https://doi.org/10.1134/S0028242119020187>
 47. Terekhova E.N., Belskaya O.B. // AIP Conference Proceedings. 2017. V. 1876. 020010:1-5. <https://doi.org/10.1063/1.4998830>
 48. Terekhova E.N., Belskaya O.B. // AIP Conference Proceedings. 2019. V. 2141. 020014:1-6. <https://doi.org/10.1063/1.512203>
 49. Eijsbouts S., van den Oetelaar L.C.A., van Puijenbroek R.R. // J. Catal. 2005. V. 229. Is. 2. P. 352. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2004.11.011>
 50. Кривонос О.И., Терехова Е.Н., Плаксин Г.В., Лавренов А.В. // Химия и технология топлив и масел. 2016. № 1. С. 3. [Chemistry and technology of fuels and oils, 2016, vol. 52, no. 1, p. 1. <https://doi.org/10.1007/s10553-016-0665-6>]