

УДК 542.941.7:546.172.6-31:546.171.1:546.655.621-31

ПРОМОТИРУЮЩИЙ ЭФФЕКТ НИОБИЯ В СЕЛЕКТИВНОМ КАТАЛИТИЧЕСКОМ ВОССТАНОВЛЕНИИ NO АММИАКОМ НА КАТАЛИЗАТОРЕ CeAlO_x, МОДИФИЦИРОВАННОМ Nb

© 2019 г. R. Shi^{1,2,3,*}, Y. Zhang³, B. Yuan³, Z. Zheng³, L. Ni³, R. Feng^{1,2,3}, X. Lin^{1,3}, L. Dai^{1,2,3}

¹Fujian Indoor Environmental Engineering Technology Research Center, Fuzhou 350118, China

²Chemical Safety Institute of Fujian University of Technology, Fuzhou 350118, China

³College of Ecological Environmental and Urban Construction, Fujian University of Technology, Fuzhou 350118, China

*E-mail: shironghui@fjut.edu.cn

Поступила в редакцию 24.07.2018 г.

После доработки 14.10.2018 г.

Принята к публикации 19.10.2018 г.

В гидротермальных условиях приготовлена серия катализаторов CeAlO_x, модифицированных Nb, и исследовано поведение этой системы в селективном каталитическом восстановлении NO аммиаком. Наиболее высокую активность и повышенную устойчивость к отравлению серой показал катализатор с мольным отношением Nb/Al = 1 : 1. Катализаторы охарактеризованы методами БЭТ, РСА, ТПВ-H₂, ТПД-NH₃, РФЭС и диффузной отражательной спектроскопии (ДОС) *in situ*. Полученные результаты показывают, что введение Nb увеличивает окислительно-восстановительную способность и поверхностную кислотность катализатора. Одновременно возрастает количество атомов O_α и ионов Ce³⁺, адсорбированных на поверхности катализатора. Кроме того, с применением ДОС *in situ* установлено, что допирование ниобием увеличивает адсорбционную емкость по аммиаку, но снижает способность адсорбировать смесь NO + O₂. Все эти факторы способствуют улучшению каталитического поведения катализаторов в селективном восстановлении NO аммиаком.

Ключевые слова: селективное каталитическое восстановление, модифицирование ниобием CeAlO_x, NH₃, NO_x

DOI: 10.1134/S0453881119020126

Оксиды азота (NO and NO₂), образующиеся при сжигании ископаемого топлива, являются причиной многих экологических проблем, таких как кислотные дожди, фотохимический смог, истощение озонового слоя и тепличные эффекты [1]. Селективное каталитическое восстановление NO_x аммиаком (NH₃-СКВ) зарекомендовало себя как наиболее распространенный метод борьбы с выбросами оксидов азота угольными тепловыми электростанциями. Широкое применение в качестве катализаторов этого процесса нашли системы V₂O₅-WO₃(MoO₃)/TiO₂, которые с высокой эффективностью удаляют NO_x и устойчивы к отравляющему действию SO₂. Однако ванадиевые системы обладают рядом недостатков, среди которых можно назвать узкий температурный интервал реакции (300–400°C), низкую селективность по азоту, а также биологическую токсичность V₂O₅ по отношению к окружающей среде и организму человека [2]. Отсюда понятна необходимость разработки альтернативных экологически безопасных каталитических систем.

В последнее время внимание исследователей привлекла разработка цериевых катализаторов процесса NH₃-СКВ, для которых характерны необычайно мощная окислительно-восстановительная способность, большая емкость по кислороду и устойчивость к соединениям серы. В литературе появились сообщения о том, что цериевые катализаторы, такие как CeO₂/TiO₂ [3], α-MnO₂, допированный церием [4], смешанная оксидная система Ce-Cu-Zr [5] и CeZrO_x, модифицированный Sb [6], проявили высокую активность в модельных реакциях NH₃-СКВ. Было показано, что введение Nb способствует увеличению активности катализаторов в NH₃-СКВ и селективности по N₂. Промотирующее влияние Nb на активность в NH₃-СКВ наблюдали в присутствии катализаторов CeO₂-Nb₂O₅ [7], Cu/Ti-Nb [8], Mn-Nb [9] и NbO_x-CeO₂-ZrO₂ [10]. Насколько нам известно, исследования поведения катализаторов CeAlO_x, допированных Nb, в реакции NH₃-СКВ пока не проводились.

В данной работе описано приготовление серии катализаторов CeAlO_x , модифицированных Nb, в гидротермальных условиях и их поведение в NH_3 -СКВ. Для характеристики катализаторов использовали следующие методы: определение поверхности по адсорбции азота (БЭТ), рентгенофазовый анализ (РФА), температурно-программируемое восстановление водородом (ТПВ- H_2), температурно-программируемая десорбция аммиака (ТПД- NH_3), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС) и диффузная отражательная спектроскопия (ДОС) *in situ*.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализаторов

Серию катализаторов CeAlO_x , модифицированных Nb с эквимольным отношением Ce/Al и различным мольным отношением Nb/Al, готовили в гидротермальных условиях. Навески $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, NbCl_5 и $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ растворяли в деионизованной воде и перемешивали при комнатной температуре в течение 1 ч. В приготовленный таким образом раствор добавляли водный раствор аммиака. Когда значение pH увеличивалось до 10, водную суспензию помещали в тefлоновый автоклав. После герметизации реакционную смесь выдерживали в автоклаве при 150°C в течение 24 ч. Затем осадок собирали на

фильтре, промывали деионизованной водой, высушивали при 110°C в течение 12 ч и прокаливали при 500°C в течение 5 ч.

Исследование каталитической активности в NH_3 -СКВ

Каталитическую активность в реакции NH_3 -СКВ исследовали в реакторе с неподвижным слоем катализатора, через который пропускали реакционную смесь следующего состава: NO – 500 м. д., NH_3 – 500 м. д., O_2 – 5 об. %, SO_2 – 100 м. д. (в ряде экспериментов), H_2O – 5 об. % (в ряде экспериментов) и N_2 для поддержания баланса системы. Навеска катализатора составляла 0.6 мл, объемная скорость 500 мл/мин. Концентрацию газа определяли непрерывно с помощью ИК-Фурье-спектрометра Nicolet Nexus 670 (“Nicolet Instrument Corp.”, США). Конверсию NO_x и селективность по N_2 рассчитывали по следующим уравнениям:

$$\text{NO конверсия} = \frac{[\text{NO}_x]_{\text{вх}} - [\text{NO}_x]_{\text{вых}}}{[\text{NO}_x]_{\text{вх}}} \times 100\%,$$

$$[\text{NO}_x] = [\text{NO}] + [\text{NO}_2],$$

$$\text{N}_2 \text{ селективность} = \frac{[\text{NO}_x]_{\text{вх}} + [\text{NH}_3]_{\text{вх}} - [\text{NO}_x]_{\text{вых}} - [\text{NH}_3]_{\text{вых}} - 2[\text{N}_2\text{O}]_{\text{вых}}}{[\text{NO}_x]_{\text{вх}} + [\text{NH}_3]_{\text{вх}} - [\text{NO}_x]_{\text{вых}} - [\text{NH}_3]_{\text{вых}}}$$

Здесь нижний индекс “вх” означает концентрацию газа на входе в реактор, а “вых” – на выходе из реактора.

Характеризация катализатора

Изотермы адсорбции–десорбции N_2 на катализаторах были измерены при 77 К на установке Micromeritics Tristar-3000 (“Micromeritics”, США). Перед адсорбционными измерениями, катализаторы вакуумировали при 300°C в течение 5 ч. Удельные поверхности катализаторов определяли методом БЭТ по данным, полученным в интервале относительных давлений 0.05–0.3. Общий объем пор рассчитывали по десорбционной ветви изотерм адсорбции N_2 по уравнению ВЖН.

Порошковый рентгенофазовый анализ (РФА) катализаторов проводили на дифрактометре Rigaku D/max 2200 (“Rigaku”, Япония), используя CuK_α -излучение. Образцы сканировали в области 2θ от 10° до 90° со скоростью $5^\circ/\text{мин}$ с шагом 0.07° .

Эксперименты по ТПВ- H_2 и ТПД- NH_3 проводили в хемосорбционном анализаторе Micromeritics Auto Chem II 2920 (“Micromeritics”). В каждом опыте по ТПВ- H_2 в кварцевый реактор загружали навеску катализатора (100 мг), затем через реактор, нагретый до 400°C , пропускали гелий (50 мл/мин), содержащий 20 об. % O_2 . Через 1 ч реактор охлаждали до комнатной температуры в токе He. После этого температуру со скоростью $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ поднимали от 30 до 800°C в токе гелия, содержащего 10% H_2 . Количество поглощенного водорода определяли с помощью детектора по теплопроводности. Перед каждым опытом по ТПД- NH_3 в реактор загружали навеску катализатора (100 мг) и обрабатывали ее при 400°C в течение 1 ч в токе гелия, содержащего 20 об. % O_2 . После охлаждения до 30°C катализаторы насыщали в токе NH_3 , который подавали со скоростью 40 мл/мин в течение 1 ч. На заключительном этапе температуру поднимали до 600°C в токе He при скорости нагревания $10^\circ\text{C}/\text{мин}$.

Для экспериментов, выполненных с применением диффузионной отражательной спектроскопии (ДОС) *in situ* использовали ИК-Фурье-спектрометр Nicolet Nexus 670 (“Nicolet Instrument Corp.”), оборудованный интеллектуальным коллектором и МСТ-детектором, охлаждаемым жидким азотом. Перед каждым экспериментом катализатор обрабатывали при 500°C в течение 1 ч в токе N₂, содержащего 20 об. % O₂ и затем охлаждали до 200°C. Спектр фона, зарегистрированный в токе N₂, автоматически вычитали из спектра образца. Реакцию проводили при следующем составе реакционной смеси: NH₃ – 500 м. д., NO – 500 м. д., O₂ – 5 об. % и N₂ – для поддержания баланса системы. Спектры регистрировали с разрешением 4 см⁻¹ и накоплением 100 сканов.

Измерения методом РФЭС проводили на спектрометре ESCALab 220i-XL (“VG Scientific”, Великобритания) мощность 300 Ватт, MgK_α-излучение). В полученных спектрах шкалу Ce3d калибровали по энергии связи линии C1s (энергия связи 284.8 эВ), которую использовали в качестве репера.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При исследовании поведения катализаторов CeAlO_x в реакции СКВ-NH₃ в присутствии и отсутствие в них модифицирующей добавки Nb были получены результаты, приведенные на рис. 1. Как видно на рис. 1а, значения конверсии NO на катализаторе CeAlO_x невелики и максимальная степень превращения даже при 400°C составляет ~83%. Однако после допирования ниобием конверсия NO на трех катализаторах превышает 90% в области температур 200–400°C. Согласно данным рис. 1б, катализатор CeAlO_x проявляет низкую селективность по N₂ при температурах выше 300°C. С увеличением мольного отношения Nb/Al от 0.5 до 1.0 селективность по азоту для катализаторов CeAlO_x, модифицированных ниобием, в высокотемпературной области значительно возрастает. Однако при дальнейшем увеличении мольного отношения Nb/Al до 1.5 заметного улучшения селективности по N₂ не наблюдается. Когда температура реакции превышает 300°C, на поверхности катализатора может протекать неполное окисление аммиака, что, возможно, снизит селективность по N₂. Подобное наблюдение ранее уже было описано в литературе [9]. Отсюда можно сделать вывод, что наилучшие показатели в реакции СКВ-NH₃ проявляет катализатор CeNbAlO_x с эквимольным отношением Nb/Al.

Присутствие H₂O и SO₂ в отходящих газах обычно приводит к отравлению катализаторов и снижению активности в реакции СКВ-NH₃. Поэтому было интересно проследить за влиянием

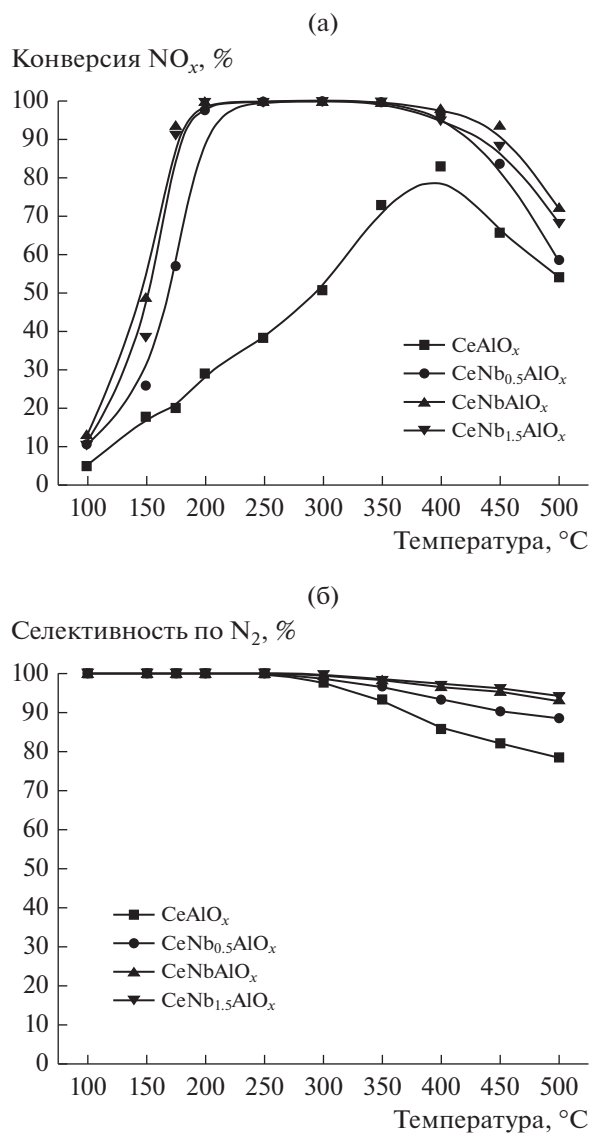


Рис. 1. Температурная зависимость активности (а) и селективности по N₂ (б) в реакции СКВ-NH₃ в присутствии катализаторов CeAlO_x и CeAlO_x, модифицированных Nb.

H₂O/SO₂ на активность катализаторов CeNbAlO_x в реакции СКВ-NH₃. На рис. 2 приведены данные, которые показывают, как продолжительность реакции влияет на активность катализаторов CeNbAlO_x при 250°C в присутствии добавок чистой H₂O или добавок смеси H₂O с SO₂. Видно, что конверсия NO несколько снижается при введении чистых добавок H₂O или SO₂. Однако активность в СКВ-NH₃ можно вновь вернуть на прежний уровень, если прекратить напуск H₂O или SO₂. Подача смеси, содержащей 100 м. д. SO₂ и 5 об. % H₂O, вызывает постепенное снижение конверсии NO_x при 250°C. После того как подача SO₂ и H₂O прекращается, конверсия NO восста-

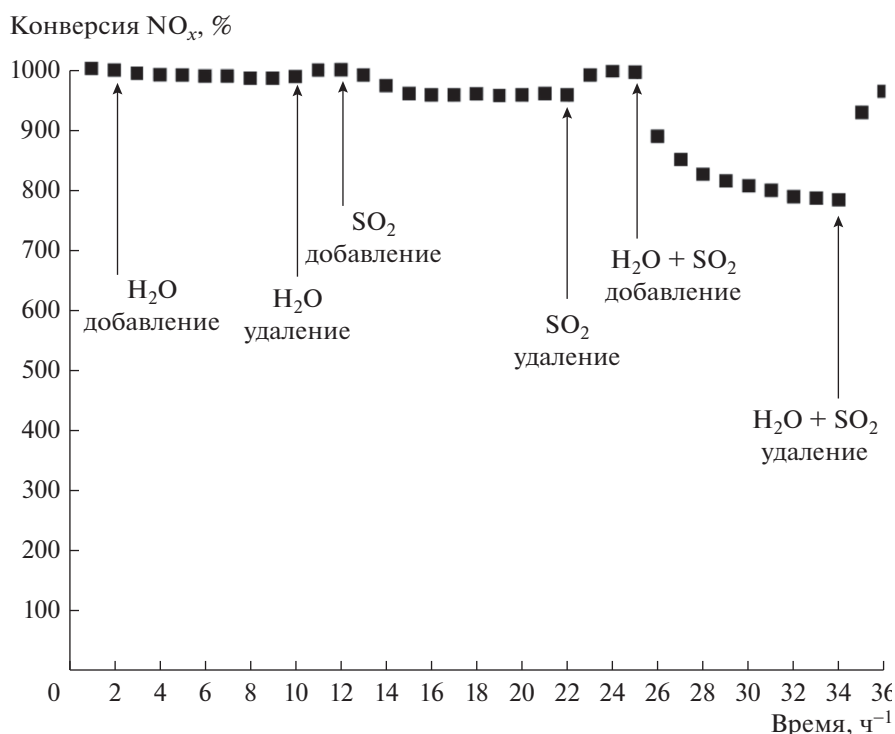


Рис. 2. Активность катализатора CeNbAlO_x в реакции СКВ- NH_3 в присутствии 100 м. д. SO_2 или/и 5 об. % H_2O при 250°C .

навливается от 78.2 до 96.2%. Можно предположить, что потеря активности в реакции СКВ- NH_3 вызвана осаждением на поверхности катализаторов NH_4HSO_4 или $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ [6].

В табл. 1 сведены данные о размере поверхности, объеме пор и среднему диаметру пор, полученные для образцов катализатора CeAlO_x , содержащего и не содержащего модифицирующую добавку Nb. По сравнению с немодифицированным образцом модифицированный ниобием катализатор CeAlO_x отличается большими значениями объема пор и среднего диаметра пор. Таким образом, адсорбционные данные указывают на то, что допирование Nb вызывает определенные изменения пористой структуры.

Таблица 1. Размер поверхности $S_{\text{ВЭТ}}$, объем пор и средний диаметр пор катализаторов CeAlO_x и допированного ниобием CeAlO_x

Образец	$S_{\text{ВЭТ}}$, м ² /г	$V_{\text{пор}}$, см ³ /г	Средний размер пор, нм
CeAlO_x	155	0.15	4.2
$\text{CeNb}_{0.5}\text{AlO}_x$	132	0.21	5.4
CeNbAlO_x	110	0.29	7.8
$\text{CeNb}_{1.5}\text{AlO}_x$	104	0.24	6.2

На рис. 3 приведены рентгенограммы катализатора CeAlO_x и образцов CeAlO_x , модифицированных ниобием. На этих рентгенограммах отчетливо видны отражения при значениях 2θ , равных 28.8° , 33.2° , 47.8° , 56.5° , 70.2° , 76.9° , 79.6° и 88.7° , соответствующих дифракционной картине CeO_2 со структурой церионита [11]. Ни на одной рентгенограмме не обнаружены максимумы, характерные для соединений Al или Nb. Это можно объяснить либо тем, что эти соединения присутствуют в аморфном состоянии, либо тем, что образованные ими кристаллиты очень малы. По мере увеличения мольного отношения Nb/Al от 0.5 до 1.5 интенсивность максимумов, относящихся к CeO_2 , постепенно ослабевает. Очевидно, при введении Nb размер кристаллитов CeO_2 в модифицированных образцах катализаторов CeAlO_x уменьшается.

Для определения адсорбционной емкости катализаторов CeAlO_x и CeNbAlO_x по аммиаку использовали метод ТПД- NH_3 . Соответствующие кривые термодесорбции регистрировали в области $50\text{--}600^\circ\text{C}$ (рис. 4). На термодесорбционных кривых катализатора CeAlO_x заметны два максимума: при 142 и 365°C . Пик при 142°C можно отнести к слабо адсорбированному аммиаку, а пик при 365°C – к аммиаку, прочно удерживаемому на поверхности катализатора. Общую кислотность катализатора CeAlO_x можно оценить вели-

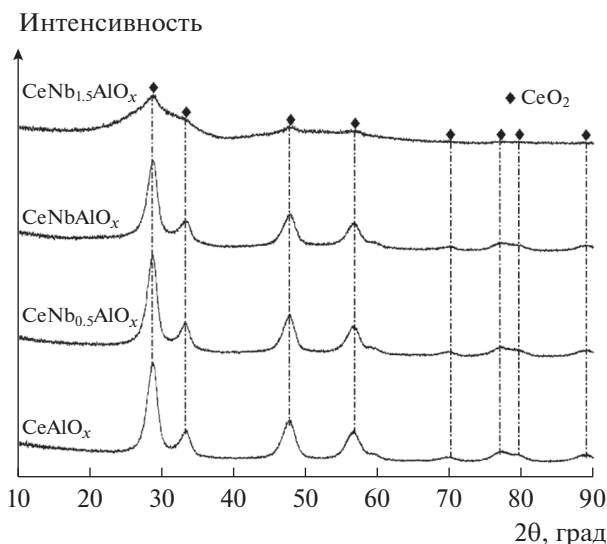


Рис. 3. Рентгенограммы катализаторов CeAlO_x и CeNbAlO_x .

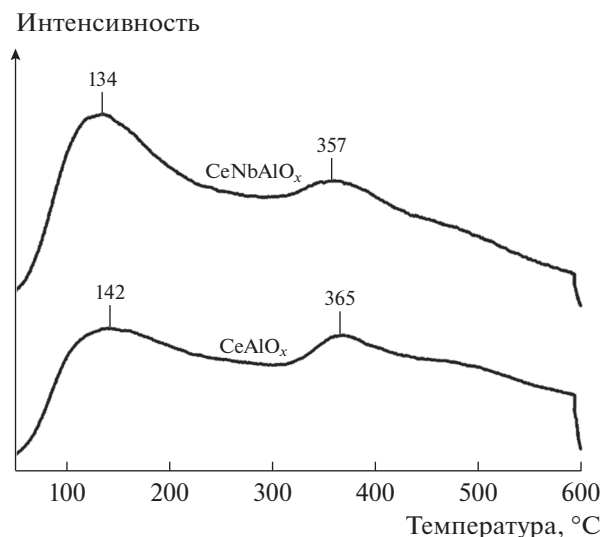


Рис. 4. Кривые ТПД- NH_3 для катализаторов CeAlO_x и CeNbAlO_x .

чиной 423.1 мкмоль/г. На кривых, полученных на образцах, модифицированных Nb, положения десорбционных максимумов NH_3 сдвигается в область низких температур, а величина общей кислотности увеличивается до 612.4 мкмоль/г. Можно предположить поэтому, что допирование ниобием усиливает кислотность катализатора CeAlO_x .

Также важную роль в реакции СКВ- NH_3 играют окислительно-восстановительные свойства катализатора. Эксперименты по ТПВ- H_2 преследовали цель выяснить окислительно-восстановительную способность катализаторов CeAlO_x и CeNbAlO_x (рис. 5). На кривой ТПВ для катализатора CeAlO_x пик с максимумом при 527°C, по-видимому, отражает восстановление иона Ce^{4+} до Ce^{3+} на поверхности катализатора [12]. На кривой, полученной для Nb-содержащего образца CeNbAlO_x , обнаружены два восстановительных пика с максимумами при 498 и 691°C. Первый пик при 498°C, который можно отнести к процессу восстановления на поверхности CeO_2 , сдвинут в область более низких температур по сравнению с аналогичным пиком для катализатора CeAlO_x . Второй пик при 691°C можно отнести к восстановлению массивного CeO_2 [13]. Полученные результаты указывают, что добавки Nb усиливают окислительно-восстановительную способность катализатора CeNbAlO_x .

Для анализа состояния церия и кислорода на поверхности был использован метод РФЭС. Спектры $\text{Ce}3d$ -электронов на поверхности катализаторов CeAlO_x и CeNbAlO_x приведены на рис. 6а. Положение линий $\text{Ce}3d$ найдено путем подбора

оптимальной комбинации гауссовых полос. Подуровни, обозначенные как u' и v' , представляют исходное электронное состояние $3d^{10}4f^1$ -электронов, соответствующее окислительному состоянию ионов Ce^{3+} , а подуровни u , u'' , u''' , v , v'' и v''' отвечают $3d^{10}4f^0$ -электронам иона Ce^{4+} [6]. Отношение $\text{Ce}^{3+}/(\text{Ce}^{3+} + \text{Ce}^{4+})$ для образца CeNbAlO_x (34.1%) было выше, чем для катализатора CeAlO_x (27.2%). Это указывает на обогащение поверхности катализатора CeNbAlO_x кислородными вакансиями.

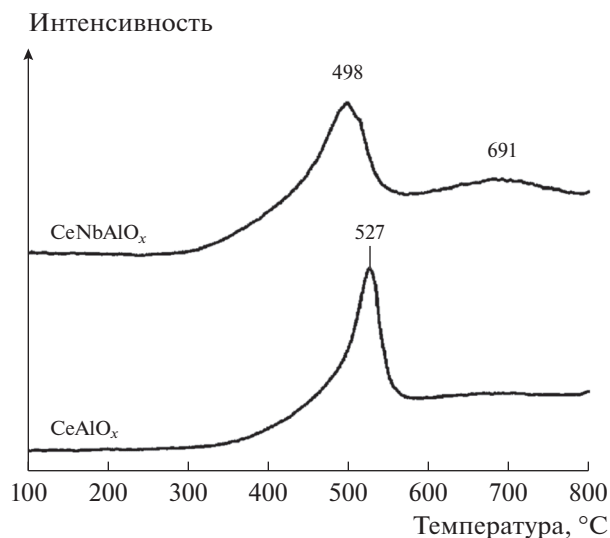


Рис. 5. Кривые ТПВ- H_2 для катализаторов CeAlO_x и CeNbAlO_x .

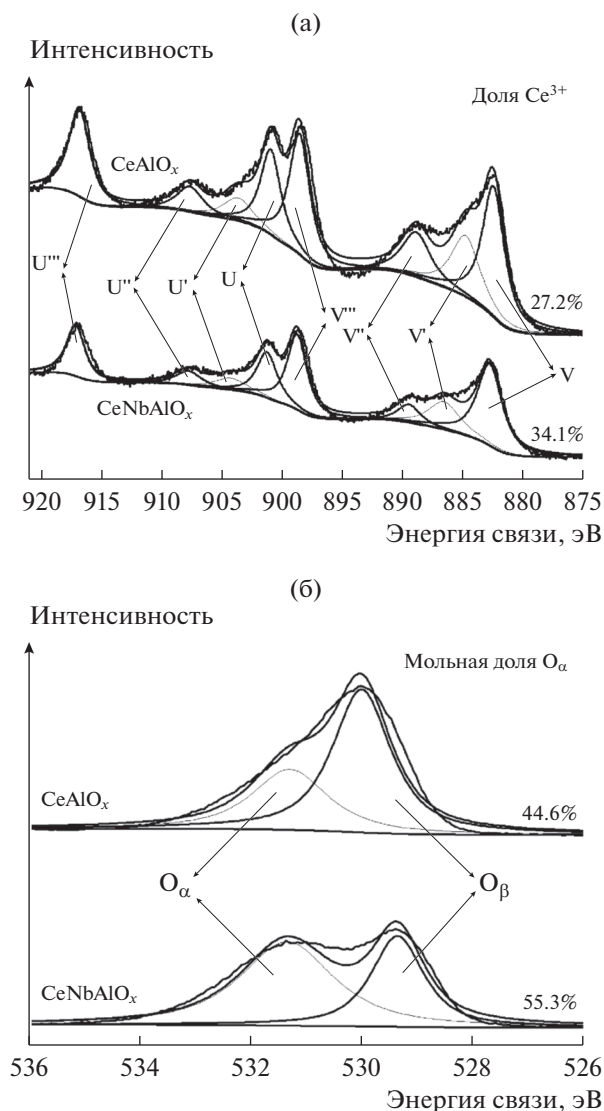


Рис. 6. РФЭ-спектры $Ce3d$ - (а) and $O1s$ -электронов (б) для катализаторов $CeAlO_x$ и $CeNbAlO_x$.

На рис. 6б приведены РФЭ-спектры $O1s$ -электронов. Подбор оптимального сочетания гауссовых полос позволяет описать эти спектры двумя подуровнями. Подуровень при 529.4–530.0 эВ можно отнести к атомам кислорода решетки (O_β), а подуровень при 531.0–531.6 эВ — к атомам кислорода, адсорбированным на поверхности (O_α) [14]. Поверхностный кислород более подвижен и поэтому обладает более высокой реакционной способностью, чем кислород решетки. Поскольку отношение $O_\alpha/(O_\alpha + O_\beta)$ в катализаторе $CeNbAlO_x$ (55.3%) выше, чем у образца $CeAlO_x$ (44.6%), можно предположить, что после допирования ниобием часть ионов Ce^{4+} превращается в ионы Ce^{3+} . Это может вызвать образование кислородных вакансий и повысить содержание кислорода,

адсорбированного на поверхности. Таким образом, увеличение доли поверхностного кислорода O_α усиливает процесс окисления NO до NO_2 и поэтому способствует протеканию реакции СКВ- NH_3 .

ДОС *in situ*

Спектры диффузионной отражательной спектроскопии адсорбированного NH_3 и адсорбированной смеси $NO + O_2$ были зарегистрированы *in situ* при 200°C, чтобы с помощью адсорбции выяснить свойства поверхности катализаторов $CeAlO_x$ и $CeNbAlO_x$ (рис. 7).

Как видно на рис. 7а, после напуска NH_3 на поверхности катализатора $CeAlO_x$ аммиак находится в различных формах. Полоса при 1271 cm^{-1} относится к симметричным и антисимметричным колебаниям NH_3 адсорбированных на льюисовских кислотных центрах [15]. Полоса при 1307 cm^{-1} обусловлена ножничными колебаниями NH_2 -групп [16], а полосу при 1455 cm^{-1} можно приписать симметричным и антисимметричным деформационным колебаниям ионов NH_4^+ , адсорбированных на бренстедовских кислотных центрах [17]. Присутствие полосы при 1625 cm^{-1} вызвано антисимметричными деформационными колебаниями ионов NH_3 , координационно-связанных с поверхностью катализатора [18]. Полосы при 3360 и 3282 cm^{-1} соответствуют валентным колебаниям групп NH [19], а еще две полосы при 3660 и 3705 cm^{-1} можно приписать валентным колебаниям поверхностных OH -групп [20, 21]. Допирование ниобием приводит к появлению в спектре полосы при 1367 cm^{-1} , которая обусловлена присутствием адсорбированных частиц в окисленном состоянии [22]. Можно заметить, что полосы при 1282 и 1620 cm^{-1} , отнесенные к льюисовским кислотным центрам, и полосы при 1445 и 1676 cm^{-1} , соответствующие бренстедовским кислотным центрам, значительно сильнее на допированных катализаторах, чем на катализаторе $CeAlO_x$ [11, 23, 24]. Более того, на поверхности катализатора $CeNbAlO_x$ появляются более интенсивные полосы при 3178, 3266 и 3366 cm^{-1} , отнесенные к валентным колебаниям NH -групп [19].

На рис. 7б показаны результаты исследования адсорбции смеси $NO + O_2$ при 200°C, полученные методом диффузионной отражательной спектроскопии *in situ*. После адсорбции $NO + O_2$ и последующей продувки N_2 в спектре катализатора $CeAlO_x$ появляется ряд полос, отнесенных к моноденатным нитратам (1434 cm^{-1}) [25], биденатным нитратам (1280 и 1564 cm^{-1}) [26, 27], мостиковым нитратам (1617 cm^{-1}) [28] и $M-NO_2$ -нитрогруппам (1355 cm^{-1}) [29]. При увеличении

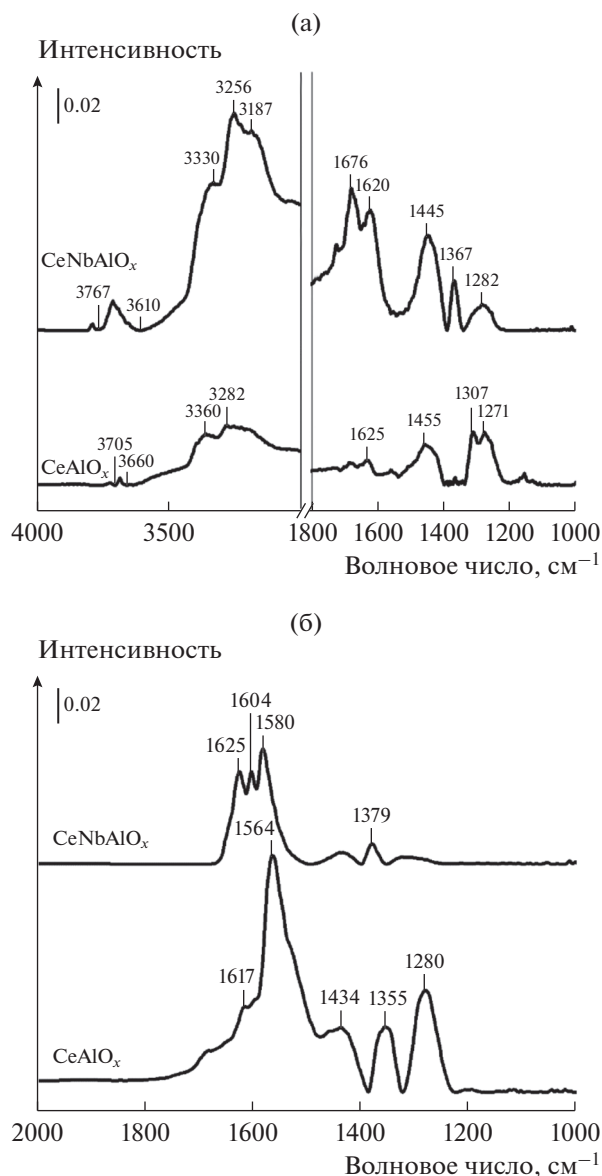


Рис. 7. Спектры диффузионной отражательной спектроскопии адсорбированного NH_3 (а) и адсорбированной смеси $\text{NO} + \text{O}_2$ (б), зарегистрированные *in situ* при 200°C для катализаторов CeAlO_x и CeNbAlO_x .

содержания добавки Nb полосы, соответствующие нитрогруппам $\text{M}-\text{NO}_2$ и моноденатным нитратным лигандам, полностью исчезли. Полосы адсорбированных нитратов не только стали менее интенсивными, но и сместились (1379 и 1580 см^{-1} биденатные нитраты и 1604 и 1625 см^{-1} мостиковые центры) [30–33]. Отсюда можно сделать вывод, что введение Nb значительно ограничивает количество адсорбированных нитратов, а также изменяет их формы. Очевидно, введение Nb увеличивает содержание льюисовских и бренстедовских кислотных центров, что сопровождается сни-

жением концентрации основных центров. Все это улучшает процесс СКВ- NH_3 .

ВЫВОДЫ

Исследована реакция селективного каталитического восстановления NO_x аммиаком на катализаторе CeAlO_x , допированном ниобием в гидротермальных условиях. В условиях, выбранных для модельной реакции, наиболее высокую активность, селективность по N_2 и устойчивость к присутствию $\text{SO}_2/\text{H}_2\text{O}$ проявил катализатор CeNbAlO_x с эквимольным отношением Nb/Al. Изучение катализаторов показало, что добавка Nb улучшает кислотность поверхности, окислительно-восстановительные свойства и повышает содержание поверхностных атомов кислорода O_α и ионов Ce^{3+} . Введение ниобия усиливает адсорбцию аммиака и ослабляет адсорбцию NO_x . Все упомянутые качественные особенности способствуют улучшению поведения промотированных ниобием катализаторов в реакции СКВ- NH_3 .

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы благодарят за финансовую поддержку Фонд поддержки научных исследований провинции Фуджиан (№№ 2017J01568 и 2017J01673), Проект департамента образования провинции Фуджиан (№№ JAT160327 и JAT170386) и Фонд поддержки научных исследований Технологического университета провинции Фуджиан (грант № GY-Z14007).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Bosch H., Janssen F. // Catal. Today. 1988. V. 2. P. 369.
2. Shan W., Liu F., He H., Shi X., Zhang C. // Catal. Today. 2012. V. 184. P. 160.
3. Yao X., Zhao R., Chen L., Du J., Tao C., Yang F., Dong L. // Appl. Catal. B. Environ. 2017. V. 208. P. 82.
4. Wei Y., Liu J., Su W., Sun Y., Zhao Y. // Catal. Sci. Technol. 2017. V. 7. P. 1565.
5. Ali S., Chen L., Yuan F., Li R., Zhang T., Leng X., Niu X., Zhu Y. // Appl. Catal. B. Environ. 2017. V. 210. P. 223.
6. Shi R., Lin X., Zheng Z., Feng R., Liu Y., Ni L., Yuan B. // React. Kinet. Mech. Catal. 2018. V. 124. P. 217.
7. Stosic D., Bennici S., Rakic V., Auroux A. // Catal. Today. 2012. V. 192. P. 160.
8. Wang X., Shi Y., Li S., Li W. // Appl. Catal. B. Environ. 2018. V. 220. P. 234.
9. Lian Z., Liu F., He H., Shi X., Mo J., Wu Z. // Chem. Eng. J. 2014. V. 250. P. 390.
10. Ding S., Liu F., Shi X., He H. // Appl. Catal. B. Environ. 2016. V. 180. P. 766.
11. Li X., Li Y. // J. Mol. Catal. A. Chem. 2014. V. 386. P. 69.
12. Li X., Li Y. // Catal. Lett. 2014. V. 144. P. 165.

13. *Gao X., Jiang Y., Fu Y., Zhong Y., Luo Z., Cen K.* // Catal. Commun. 2010. V. 11. P. 465.
14. *Shan W., Liu F., He H., Shi X., Zhang C.* // Appl. Catal. B. Environ. 2012. V. 115. P. 100.
15. *Liu K., Liu F., Xie L., Shan W., He H.* // Catal. Sci. Technol. 2015. V. 5. P. 2290.
16. *Zhang X., Wang H., Wang Z., Qu Z.* // Appl. Surf. Sci. 2018. V. 447. P. 40.
17. *Wang P., Zhao H., Sun H.* // RSC. Adv. 2017. V. 4. P. 48912.
18. *Xie G., Liu Z., Zhu Z., Liu Q., Ge J., Huang Z.* // J. Catal. 2004. V. 224. P. 42.
19. *Larrubia M.A., Arrighi L., Ramis G.* // Catal. Today. 2005. V. 107. P. 139.
20. *Wang L., Li W., Qi G., Weng D.* // J. Catal. 2012. V. 289. P. 21.
21. *Li X., Li Y., Deng S., Rong T.A.* // Catal. Commun. 2013. V. 40. P. 47.
22. *Cao F., Xiang J., Su S., Wang P., Hu S., Sun L.* // Fuel Process. Technol. 2015. V. 135. P. 66.
23. *Sultana A., Nanba T., Haneda M., Sasaki M., Hamada H.* // Appl. Catal. B. Environ. 2010. V. 101. P. 61.
24. *Liu F., He H.* // Catal. Today. 2010. V. 153. P. 70.
25. *Liang H., Gui K., Zha X.* // Can. J. Chem. Eng. 2016. V. 94. P. 1668.
26. *Schraml-Marth M., Wokaun A., Baikert A.* // J. Catal. 1992. V. 138. P. 306.
27. *Qu R., Peng Y., Sun X., Li J., Gao X., Cen K.* // Catal. Sci. Technol. 2016. V. 6. P. 2136.
28. *Zhu L., Zhong Z., Yang H., Wang C.* // J. Environ. Sci. 2017. V. 56. P. 169.
29. *Liu Z., Liu Y., Chen B., Zhu T., Ma L.* // Catal. Sci. Technol. 2016. V. 6. P. 6688.
30. *Chen Y., Zhang Z., Liu L., Mi L., Wang X.* // Appl. Surf. Sci. 2016. V. 366. P. 139.
31. *Liu Z., Liu Y., Li Y., Su H., Ma L.* // Chem. Eng. J. 2016. V. 283. P. 1044.
32. *Liu K., Liu F., Xie L., Shan W., He H.* // Catal. Sci. Technol. 2015. V. 5. P. 2290.
33. *Zhang P., Li D.* // Catal. Lett. 2014. V. 144. P. 165.