

УДК 543.429.22;543.573;544.476.2;544.478.42

## ИССЛЕДОВАНИЕ ОТРАБОТАННЫХ NiMo/WO<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРОДЕОКСИГЕНАЦИИ РАСТИТЕЛЬНОГО МАСЛА МЕТОДАМИ ЭПР-СПЕКТРОСКОПИИ И ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

© 2019 г. В. Л. Юрпалов<sup>1</sup>\*, В. А. Дроздов<sup>1</sup>, Н. В. Антоничева<sup>1</sup>,  
А. А. Непомнящий<sup>1</sup>, Е. А. Булучевский<sup>1</sup>, А. В. Лавренов<sup>1</sup>

<sup>1</sup>ФГБУН Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, ул. Нефтезаводская, 54, Омск, 644040, Россия

\*E-mail: yurpalovv@mail.ru

Поступила в редакцию 23.05.2018 г.

После доработки 03.10.2018 г.

Принята к публикации 19.10.2018 г.

В работе представлены результаты исследования серии бифункциональных NiMo/WO<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализаторов, содержащих от 0 до 30 мас. % модификатора WO<sub>3</sub>, до и после испытания в процессе гидродеоксигенации растительного масла, методами электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) и термического анализа (ТГА, ДТА). Установлена зависимость содержания углеродных отложений в отработанных образцах (по данным ЭПР и ТГА) от концентрации кислотных центров, определяемых методом ЭПР молекул-зондов перилена в исходных катализаторах. Предположена возможная причина дезактивации, связанная с участием брэнстедовских кислотных центров средней и слабой силы в конденсации исходных непредельных молекул и их интермедиатов, приводящей к формированию различных форм предшественника кокса.

*Ключевые слова:* дезактивация, никель-молибденовые катализаторы, кислотные центры, вольфраматсодержащий оксид алюминия, электронный парамагнитный резонанс, термический анализ

DOI: 10.1134/S0453881119020175

Процессы гидродеоксигенации растительных и животных жиров в настоящее время приобретают все большую популярность как одно из направлений переработки возобновляемого сырья. Гидродеоксигенация масложирового сырья дает возможность получения экологически чистых дизельных и реактивных топлив, не уступающих по основным характеристикам традиционным, а зачастую превосходящих их [1, 2]. В качестве катализаторов процесса наиболее часто используют традиционные алюмоникельмолибденовые катализаторы гидроочистки нефтяных дизельных фракций в сульфидной форме [3]. Их активность в реакциях гидродеоксигенации вполне достаточна для промышленного использования, однако основным продуктом процесса являются *n*-парафины, имеющие высокие температуры плавления, что отрицательно сказывается на низкотемпературных характеристиках получаемых дизельных топлив (температуре застывания, помутнения и предельной температуре фильтруемости). Для снижения содержания парафинов, как правило, продукты гидродеоксигенации дополнительно подвергают изомеризационной депарафинизации, применяя катализаторы изомеризационной депарафинизации нефтяных дизельных топлив [4, 5].

Известны катализаторы, позволяющие осуществлять стадии гидродеоксигенации и изомеризации совместно [6–10]. Они отличаются от традиционных катализаторов гидроочистки повышенной кислотностью носителя. Общей проблемой таких систем является их быстрая дезактивация, однако в современной литературе ее причинам не уделяют достаточного внимания, хотя при эксплуатации катализаторов выбор условий эффективной регенерации необходим и важен для увеличения ресурса их работы [11]. Особенно актуальна эта проблема для бифункциональных систем, содержащих металлические и кислотные центры, так как для них реализуются смешанные механизмы образования кокса [12].

Спектроскопию электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) можно эффективно применять в исследовании материалов, содержащих парамагнитные центры, в том числе углеродных и углерод-металлоксидных систем [13, 14]. Также известны работы [15–17], в которых предпринимались попытки использования теоретической базы ЭПР-спектроскопии углеродных материалов в изучении свойств закоксированных гетерогенных катализаторов в комплексе с другими методами исследования (термическими, магнитными,

**Таблица 1.** Обозначение и состав серии исследованных алюмооксидных катализаторов гидродеоксигенации растительного масла\*

Шифр	Содержание, мас. %		
	WO <sub>3</sub>	Ni	Mo
NiMo/WA-0	–	3.7	11.9
NiMo/WA-4.8	4.8	3.8	12.0
NiMo/WA-11.6	11.6	3.7	12.1
NiMo/WA-16.1	16.1	3.6	12.2
NiMo/WA-21.2	21.2	3.7	12.0
NiMo/WA-25.3	25.3	3.7	12.2
NiMo/WA-30.1	30.1	4.1	12.4

\* WA-x – модифицированный носитель WO<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-x.

кинетическими и т.д.). Однако количество подобных исследований невелико, и глубокого развития это направление не получило. В свою очередь есть основания полагать, что сочетание классического ЭПР для отработанных катализаторов и метода молекул-зондов [18, 19] для исходных может объяснить причины и выделить преимущественный механизм дезактивации изучаемых в конкретной реакции систем.

Таким образом, основными задачами данной работы стали определение содержания и изучение природы углеродных отложений в отработанных NiMo/WO<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализаторах гидродеоксигенации растительного масла и установление влияния кислотных свойств исходных катализаторов на образование коксовых отложений.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Объекты исследования

Методики синтеза и физико-химические характеристики исходных образцов NiMo/WO<sub>3</sub>–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализаторов приведены в работе [20]. Активный компонент наносили методом пропитки раствором биметаллических цитратных комплексов никеля и молибдена в вакууме. Перед испытанием катализатор сушили непосредственно в реакторе в токе водорода и сульфидировали диметилдисульфидом, растворенным в прямогонной бензиновой фракции.

Состав исходного растительного масла определяли по ГОСТу 30418–96 (в пересчете на кислоты: 25.7 мас. % олеиновой, 63.5 мас. % линолевой, 3.2 мас. % стеариновой, 6.3 мас. % пальмитиновой, а также суммарно 1.3 мас. % предельных C<sub>14</sub>-, C<sub>16</sub>-, C<sub>20</sub>- и C<sub>22</sub>-кислот).

Процесс гидродеоксигенации растительного масла проводили на лабораторной установке проточного типа при температуре 380°C, давлении

4.0 МПа, массовой скорости подачи сырья 1.0 ч<sup>-1</sup> и объемном соотношении водород : сырье = 2500 [20] в течение 150 ч.

Обозначения и химический состав исследованных катализаторов приведены в табл. 1.

### Физико-химические исследования катализаторов

ЭПР-измерения выполняли при температуре 25°C на спектрометре Bruker EMXplus (“Bruker”, Германия), работающем в X-диапазоне (9.7 ГГц), с резонатором ER 4105 DR при мощности микроволнового излучения 2.0 мВт, с частотой модуляции 100 кГц и амплитудой модуляции 0.3 Гс. Для количественного анализа использовали эталоны на основе ультрадисперсного алмаза (УДА) с числом спинов  $(1.44 \pm 0.1) \times 10^{16}$  (ФГУП ВНИИФТРИ, Россия). Полученные ЭПР-спектры обрабатывали с применением программы WinEPR Processing, спектры моделировали в программе WinEPR SimFonia.

Термический анализ исходных и дезактивированных образцов катализаторов проводили в области 20–750°C на приборе STA-449C Jupiter (“Netzch”, Германия). Измерения выполняли в потоке (35 мл/мин) смеси O<sub>2</sub> (22 ± 1 об. %) и Ar со скоростью нагрева образцов 10°C/мин. Чувствительность термовесов – 0.1 мкг.

### Подготовка исходных образцов к ЭПР-измерениям

Перед началом спектроскопических исследований катализаторы прокаливали на воздухе в кварцевых ампулах при 380°C в течение 6 ч. К охлажденным до комнатной температуры в эксикаторе образцам добавляли раствор перилена в гексане ( $1 \times 10^{-3}$  моль/л). После выдерживания полученных суспензий в течение 1 ч снимали ЭПР-спектры образовавшихся катион-радикалов и определяли их концентрацию двойным численным интегрированием сигнала.

### Подготовка и исследование отработанных катализаторов

Для удаления остатков растительного масла и адсорбированных продуктов реакции с поверхности отработанного катализатора навеску массой ~3 г последовательно промывали на фильтре Шотта гексаном (“х. ч.”, 2 × 5 мл), толуолом (“ос. ч.”, 2 × 5 мл) и ацетоном (“х. ч.”, 2 × 5 мл). После этого навеску образца сушили на воздухе с последующей продувкой аргоном (“х. ч.”, 100 мл/мин) в реакторе при 120°C в течение 1 ч для удаления остаточных следов растворителей. ЭПР-спектры отработанных катализаторов до и после отмычки записывали при 25°C, используя

навески (~30 мг), помещенные в кварцевые ампулы с внешним диаметром 5 мм.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

*Кислотные свойства носителей WO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-x (WA-x) и катализаторов NiMo/WA-x, по результатам ЭПР-спектроскопии молекул-зондов перилена*

В табл. 2 приведены концентрации брэнстедовских кислотных центров (БКЦ) на носителях WA-x и исходных катализаторах NiMo/WA-x, полученные методом ЭПР-спектроскопии молекул-зондов перилена, которые регистрируют протонные кислотные центры средней и слабой и силы [18, 19]. Обнаруженное снижение концентрации БКЦ после нанесения никеля и молибдена связано с заполнением поверхности носителя (общее количество нанесенных металлов превышает емкость монослоя для WA-x), приводящим к блокировке значительного количества кислотных центров.

Полученные результаты свидетельствуют о повышении концентрации БКЦ не только для WO<sub>3</sub>-модифицированных носителей по сравнению с исходным носителем Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в 2–5 раз, но и сохранении тенденции для нанесенных NiMo-катализаторов: кислотность модифицированных образцов выше в 1.5–2 раза. Установленное повышение кислотности позволяет объяснить рост содержания изомеров в продуктах реакции [20]. Однако в ходе испытаний катализаторы теряют свою изомеризующую активность при сохранении высокой активности в реакциях гидродеоксигенации. Изомеризующая активность отработанных WO<sub>3</sub>-модифицированных образцов не превышает таковую для немодифицированных NiMo-катализаторов.

*Данные термического анализа исходных и отработанных катализаторов NiMo/WA-x*

Дифференциальные термические (ДТА) и термогравиметрические (ТГ, ДТГ) кривые исходных катализаторов похожи для всей исследованной серии и содержат три широких пика потери массы при 120, 320 и 460°C, что отвечает, соответственно, удалению слабосвязанной воды (120°C), окислительному разложению цитрат-анионов (320°C) и окислению остаточного после разложения лимонной кислоты углерода (460°C) [21]. Тепловые эффекты этих процессов, зарегистрированные на ДТА-кривых, качественно отличаются: при 120°C наблюдается эндо-эффект, а при 320 и 460°C – экзо-эффекты.

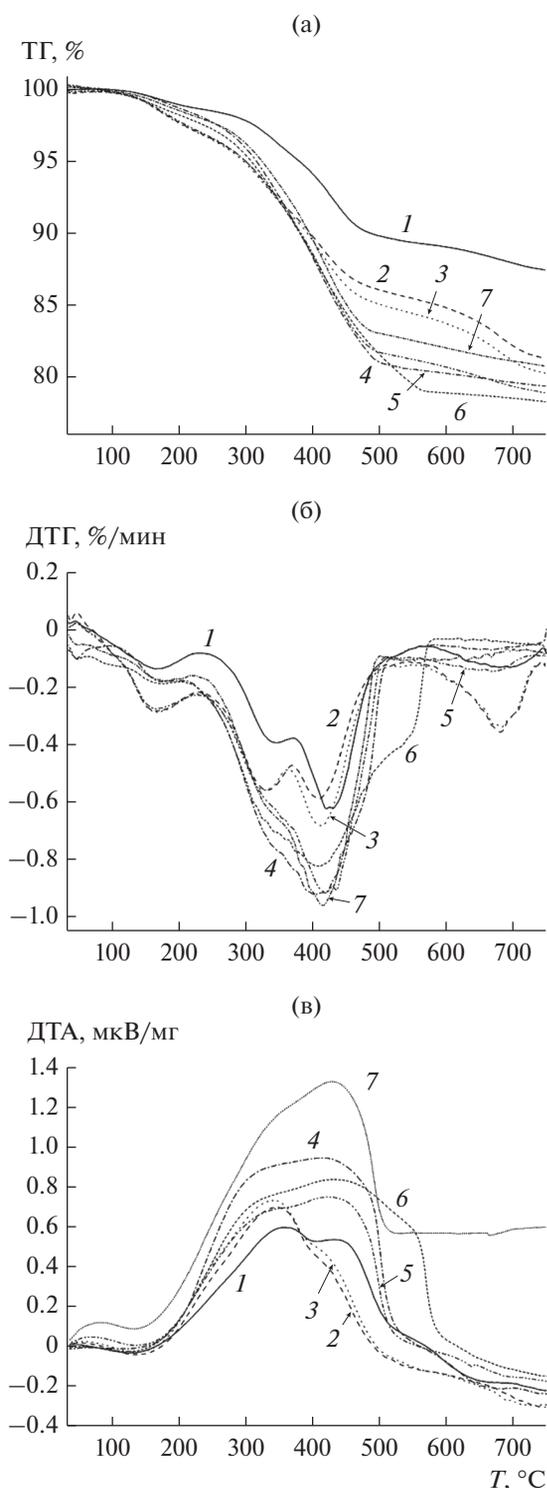
Детальный анализ кривых ТГ (рис. 1а), ДТГ (рис. 1б) и ДТА (рис. 1в) отработанных и отмытых от остатков растительного масла и адсорбированных продуктов реакции катализаторов приводит

**Таблица 2.** Концентрация катион-радикалов перилена, образующихся на поверхности прокаленного носителя WA-x (750°C) и катализатора NiMo/WA-x (380°C)

x (содержание WO <sub>3</sub> ), мас. %	Концентрация катион-радикалов перилена, 10 <sup>17</sup> спин/г	
	носитель WA-x	катализатор NiMo/WA-x
0	7.2	2.5
4.8	17	3.2
11.6	23	3.8
16.1	29	4.3
21.2	39	5.5
25.3	39	5.0
30.1	37	4.3

к иным результатам. Помимо широкого пика удаляемой воды (~120°C, Δm < 2 мас. %, эндо-эффект) можно выделить две области окислительного разложения углеродных отложений-предшественников кокса: 240–340°C (Δm = 3–8 мас. %, экзо-эффект), а также 480–520°C (Δm = 5–9 мас. %, экзо-эффект). Соотношение площадей пиков ДТГ-кривых в образцах исследованной серии катализаторов меняется, а общее содержание углеродных отложений составляет от 9 до 17 мас. % и также зависит от содержания WO<sub>3</sub>. Отметим, что для образцов с содержанием WO<sub>3</sub> 0–11.6 мас. % наблюдается дополнительный сигнал в области 700°C (Δm = 1–4 мас. %), который, вероятно, появляется вследствие частичной сублимации MoO<sub>3</sub> при низком содержании модификатора оксида вольфрама в носителе [22]. На ДТА-кривой этот процесс для образца NiMo/WA-0 выражен в виде эндо-эффекта, тогда как в случае NiMo/WA-4.8 и NiMo/WA-11.6 на эндо-эффект накладываются слабые экзо-эффекты.

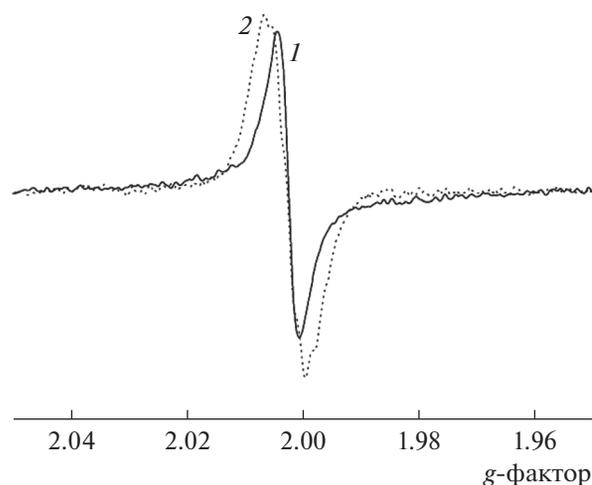
Наличие двух пиков окислительного разложения в отработанных бифункциональных катализаторах обычно относят к различным типам углеродных отложений – формируемым на поверхности металла и оксидного носителя. Например, для закоксованной системы Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> характерно окисление кокса при ~200 и ~360°C, отвечающее металлическим (Pt) и кислотным (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) центрам соответственно [12]. В случае катализаторов NiMo/WA-x основная доля потери массы приходится на область выше 300°C, т.е. углеродные отложения локализованы, вероятно, преимущественно на поверхности носителя и практически не блокируют гидрирующий компонент, о чем косвенно свидетельствует сохранение активности образцов в гидрогенизационных процессах на протяжении всего цикла испытаний [20].



**Рис. 1.** ТГ- (а), ДТГ- (б) и ДТА-кривые (в), полученные для отработанных катализаторов NiMo/WA-x при различных значениях  $x$ : 0 (1), 4.8 (2), 11.6 (3), 16.1 (4), 21.2 (5), 25.3 (6) и 30.1 (7).

*Анализ углеродных отложений на поверхности отработанных катализаторов NiMo/WA-x методом ЭПР-спектроскопии*

ЭПР-спектр, полученный для отработанных



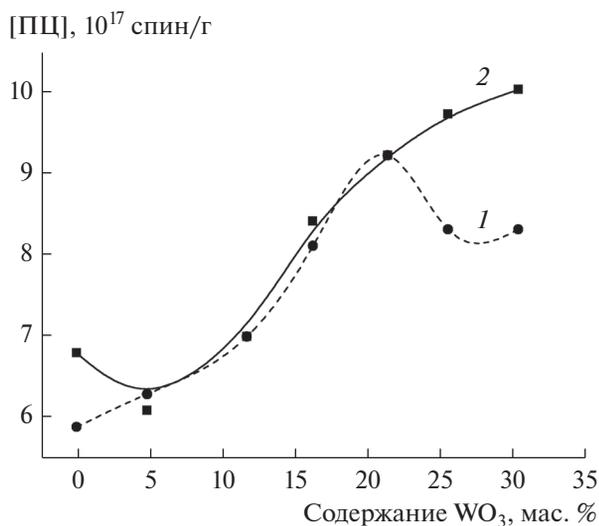
**Рис. 2.** Спектры ЭПР углеродных отложений на поверхности катализатора NiMo/WA-0 (1) и катион-радикалов перилена, образующихся при адсорбции на прокаленном при 550°C носителе WA-0 (2).

NiMo/WA-катализаторов (рис. 2, спектр 1), является типичным спектром парамагнитных центров (ПЦ), характерных для углеродных материалов [14, 17]. При этом для всей серии исследованных отработанных катализаторов ЭПР-спектры похожи и имеют вид уширенного синглета с  $g_{\text{ср}} = 2.0025$ . Следует, однако, отметить различие в интегральной интенсивности сигналов, отражающей концентрацию ПЦ, для исследованных образцов.

Для сравнения спектр катион-радикалов, полученный при адсорбции ароматических молекул перилена на поверхности прокаленного оксида алюминия (рис. 2, спектр 2), содержит относительно узкий сигнал со сверхтонкой структурой (СТС), обусловленной расщеплением неспаренного электрона на трех типах протонов ( $g = 2.0022$ ,  $A_1^H = 3.10$  Гс,  $A_2^H = 0.45$  Гс,  $A_3^H = 3.90$  Гс) [18], и значительно отличается от ПЦ отработанного катализатора. Наблюдаемые различия, тем не менее, не исключают факт возможного участия определяемых БКЦ в процессах дезактивации катализатора с формированием углеродного материала на поверхности, проходящих с образованием катион-радикальных интермедиатов [23].

*Сопоставление результатов, полученных методами ТГА и ЭПР, для отработанных катализаторов, а также с кислотными свойствами исходных образцов (по данным метода ЭПР молекул-зондов)*

На основании интегральной интенсивности ЭПР-сигнала для каждого из образцов NiMo/WA-x были рассчитаны концентрации ПЦ в отработанных катализаторах. Полученные зависимости



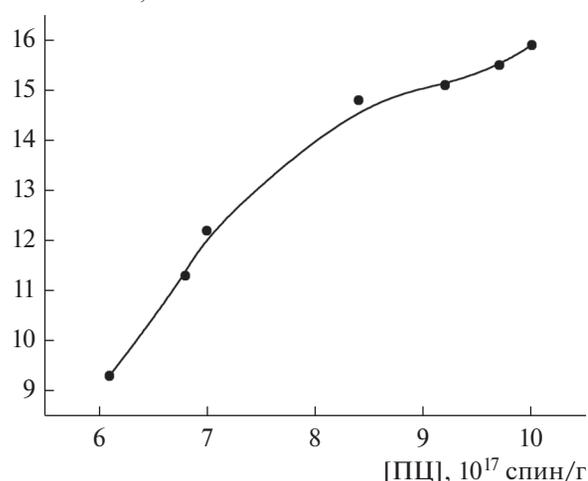
**Рис. 3.** Зависимость определенной методом ЭПР концентрации парамагнитных центров в отработанных катализаторах NiMo/WA-*x* от содержания модификатора WO<sub>3</sub>: 1 – после выгрузки из реактора, 2 – после отмывки от остатков масла и продуктов реакции.

приведены на рис. 3: для только что выгруженно-го из реактора катализатора (кривая 1) и для отмытого от остатков растительного масла и адсорбированных продуктов реакции (кривая 2).

Сравнение концентрации ПЦ в отработанном и отмытом катализаторах показывает, что при содержании WO<sub>3</sub> от 5 до 20 мас. % концентрации ПЦ одинаковы, тогда как для немодифицированного образца NiMo/WA-0 и образцов NiMo/WA-25.3 и NiMo/WA-30.1 концентрация ПЦ после промывки выше на 15–20%. Очевидно, что такое увеличение связано с удалением остатков растительного масла и адсорбированных продуктов реакции с поверхности катализаторов NiMo/WA-0, NiMo/WA-25.3 и NiMo/WA-30.1. Образцы NiMo/WA-(4.8–21.3) в свою очередь, вероятно, содержат низкое количество адсорбированных соединений.

Полученные данные о концентрации ПЦ в отмытых катализаторах далее были сопоставлены с количеством углеродных отложений, определенных методом ТГА. Исходя из анализа кривых ТГА и ДТГ, а также литературных данных [22], содержание углеродных отложений определяли как интеграл потери массы в интервале температур 220–560°C. При более низких температурах происходит удаление различных форм воды с поверхности, а при более высоких – для данной серии катализаторов прекращается потеря массы, обусловленная разложением кокса и его предшественников (сигналы с  $m/z = 28$  и  $44$  – CO и CO<sub>2</sub> – отсутствуют). Таким образом, нами была установлена связь между содержанием углеродных отложе-

Содержание углеродных отложений, мас. %

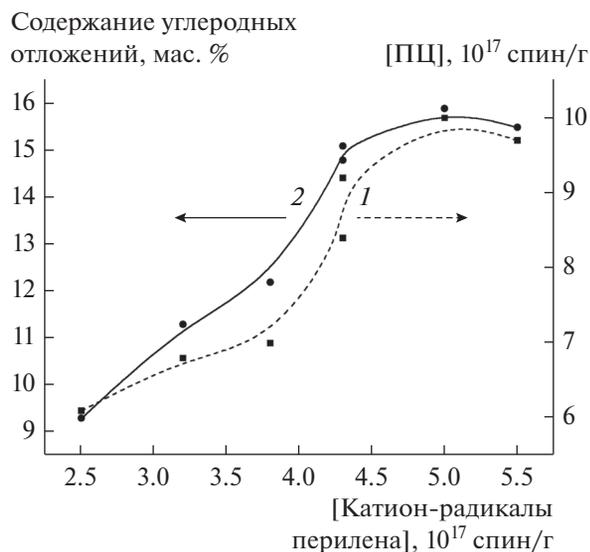


**Рис. 4.** Зависимость содержания углеродных отложений, регистрируемых методом ТГА в интервале 220–560°C, от концентрации парамагнитных центров в отработанных катализаторах NiMo/WA-*x*, определенной методом ЭПР.

ний и концентрацией ПЦ для всех образцов серии NiMo/WA-*x* (рис. 4).

Похожие зависимости были получены в работах [15–17] для нанесенных металлоксидных катализаторов. Учитывая, что для отработанных катализаторов серии NiMo/WA-*x* зависимость содержания углеродных отложений и концентрации ПЦ может быть описана линейной функцией ( $R^2 = 0.94$ ), ЭПР-спектроскопия оказывается перспективным методом экспресс-оценки степени дезактивации катализаторов, обусловленной углеродными отложениями на поверхности.

Существование подобной корреляции, тем не менее, не раскрывает причин различной активности исследованных катализаторов в побочных процессах, приводящих к формированию углеродных отложений. Необходимо отметить, что концентрация ПЦ в отработанных катализаторах NiMo/WA-*x* составляет  $(6–10) \times 10^{17}$  спин/г, тогда как ранее при исследовании кислотных свойств этой же серии катализаторов методом ЭПР-спектроскопии молекул-зондов [19, 20] нами были получены близкие значения концентрации катион-радикалов перилена  $((2.5–5.5) \times 10^{17}$  спин/г). Если механизм дезактивации связан с повышенной адсорбционной способностью определяемых БКЦ по отношению к исходным непределенным кислотам и их интермедиатам в целевой реакции изомеризации с их последующей (поли)конденсацией [24], то, очевидно, значения концентрации кислотных центров и содержания углеродных отложений должны иметь прямую зависимость, что и наблюдается на практике. Так, связь



**Рис. 5.** Содержание катион-радикалов перилена, образующихся на поверхности NiMo/WA-x, в зависимости от концентрации парамагнитных центров в отработанных катализаторах (1) и от содержания углеродных отложений, регистрируемых методом ТГА в интервале 220–560°C (2).

концентрации ПЦ в отработанном катализаторе с концентрацией кислотных центров, определяемых методом ЭПР молекул-зондов перилена (рис. 5, кривая 1), может быть аппроксимирована линейной функцией с  $R^2 = 0.89$ . Такой же вид и близкий коэффициент корреляции  $R^2 = 0.88$  имеет связь содержания углеродных отложений (по данным ТГА) и концентрации катион-радикалов перилена в исходном катализаторе (рис. 5, кривая 2), что также может служить подтверждением преимущественного влияния кислотных центров на протекание процессов дезактивации катализаторов в этой серии.

Таким образом, на основании представленного исследования, а также анализа проведенных ранее работ [19, 20], можно сделать вывод, что повышение концентрации брэнстедовских кислотных центров слабой и средней силы в катализаторах NiMo/WA-x способствует повышению выхода более ценных изомерных продуктов в процессе гидродеоксигенации растительного масла. Однако такие БКЦ могут достаточно быстро дезактивироваться за счет процессов формирования углеродных отложений, происходящих с их участием.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установление количественных корреляций между кислотностью и каталитическими свойствами гетерогенных катализаторов является важной научной задачей и представляет интерес в промышленном катализе. Очевидно, что для каж-

дой каталитической системы и конкретно реализуемого процесса необходим баланс и оптимизация между высокими показателями активности и селективности в целевых реакциях и сопутствующих побочных процессах дезактивации. Регенерация дезактивированных катализаторов важна, но не всегда эффективна и экономически оправдана, что может значительно снизить срок их эксплуатации.

В данной работе показаны возможности метода ЭПР, который в вариантах классической ЭПР-спектроскопии и с использованием молекул-зондов позволяет изучать структурные особенности углеродных отложений в отработанных оксидных катализаторах кислотного типа и выявлять возможные причины их дезактивации. Полученные результаты подтверждают данные термического анализа, традиционного в исследовании углеродных отложений и кокса на поверхности катализаторов.

В результате нами были установлены корреляции концентраций кислотных центров в серии исходных NiMo/WO<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализаторов гидродеоксигенации растительного масла с содержанием парамагнитных центров и массовым содержанием углеродных отложений в отработанных образцах. Полученные зависимости позволяют предположить, что дезактивация этих катализаторов в данных процессах происходит за счет наличия брэнстедовских кислотных центров средней и слабой силы, играющих роль не только активных центров изомеризации, но и дезактивации, на которых образуются углеродные отложения-предшественники кокса.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИППУ СО РАН в соответствии с Программой фундаментальных научных исследований государственных академий наук на 2013–2020 гг. по направлению V.46, проект № V.46.4.4 (госрегистрация в системе ЕГИСУ НИОКТР № АААА-А17-117021450098-2).

В работе были использованы аналитические приборы Омского регионального центра коллективного пользования СО РАН.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhao C., Bruck T., Lercher J.A. // Green Chem. 2013. V. 15. P. 1720.
2. Choudhary T.V., Phillips C.B. // Appl. Catal. Ser. A. 2011. V. 397. P. 1.
3. Šimáček P., Kubička D., Šebor G., Pospíšil M. // Fuel. 2009. V. 88. P. 456.
4. Daudin A., Maury S., Vallée C. // Oilseeds and fats Crops & Lipids. 2012. V. 19. № 1. P. 29.

5. Scharff Y., Asteris D., Fédou S. // Oilseeds and fats Crops & Lipids. 2013. V. 20. № 5. P. 1.
6. Kikhtyanin O.V., Rubanov A.E., Ayupov A.B., Echevsky G.V. // Fuel. 2010. V. 89. P. 3085.
7. Choi I.-H., Hwang K.-R., Han J.-S., Lee K.-H., Yun J.S., Lee J.-S. // Fuel. 2015. V. 158. P. 98.
8. Liu S., Zhu Q., Guan Q., He L., Li W. // Bioresource Technol. 2015. V. 183. P. 93.
9. Janapelli S., Darbha S. // Catal. Today. 2018. V. 309. P. 219.
10. Чумаченко Ю.А., Лавренов А.В., Булучевский Е.А., Арбузов А.Б., Гуляева Т.И., Дроздов В.А. // Катализ в пром-сти. 2015. Т. 15. № 4. С. 49.
11. Hughes R. // Indian Chem. Eng. 1980. V. 22. P. 13.
12. Фенелонов В.Б. Пористый углерод. Новосибирск: Ин-т катализа СО РАН, 1995. 518 с.
13. Escobar K., Barrera M.C., Gutiérrez A.W., Terrazas J.E. // Fuel Process. Technol. 2017. V. 156. P. 33.
14. Łoś S., Duclaux L., Kempański W. // Current Topics in Biophysics. 2010. V. 33 (A). P. 147.
15. Berger P.A., Roth J.F. // J. Phys. Chem. 1968. V. 72. P. 3186.
16. Lange J.-P., Gutsze A., Karge H.G. // J. Catal. 1988. V. 114. P. 136.
17. Li C.L., Novaro O., Miñoz E., Boldú J.L., Bokhimi X., Wang J.A., López T., Gómez R. // Appl. Catal. A. 2000. V. 199. P. 211.
18. Юрпалов В.Л., Дроздов В.А., Карпова Т.Р., Лавренов А.В. // Химия в интересах устойчивого развития. 2017. Т. 25. С. 109.
19. Юрпалов В.Л., Дроздов В.А., Непомнящий А.А., Булучевский Е.А. // Рос. хим. журн. 2018. Т. 62. С. 124.
20. Непомнящий А.А., Булучевский Е.А., Лавренов А.В., Юрпалов В.Л., Гуляева Т.И., Леонтьева Н.Н., Талзи В.П. // Журн. прикл. химии. 2017. Т. 90. С. 1614.
21. Pereyuta V.Yu., Klimov O.V., Prosvirin I.P., Gerasimov E.Yu., Yashnik S.A., Noskov A.S. // Catal. Today. 2018. V. 305. P. 162.
22. Fan Y., Cai Y., Li X., Yin H., Xia J. // J. Ind. Eng. Chem. 2017. V. 46. P. 139.
23. Karge H.G., Lange J.-P., Gutsze A., Łaniecki M. // J. Catal. 1988. V. 114. P. 144.
24. Müller S., Liu Y., Vishnuvarthan M., Sun X., van Veen A.C., Haller G.L., Sanchez-Sanchez M., Lercher J.A. // J. Catal. 2015. V. 325. P. 48.