

УДК 544.478.13

## КОМПОЗИТНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ПРОЦЕССОВ СЕЛЕКТИВНОГО КАТАЛИТИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ NO<sub>x</sub> И ОКИСЛЕНИЯ ОСТАТОЧНОГО NH<sub>3</sub>

© 2016 г. А. И. Мытарева, Д. А. Бокарев, Г. Н. Баева, Д. С. Криворученко,  
А. Ю. Белянкин, А. Ю. Стахеев

*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва*

*E-mail: aim@ioc.ac.ru*

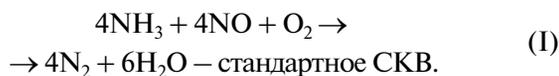
Поступила в редакцию 16.11.2015 г.

Проведено комплексное исследование каталитических свойств композитных катализаторов [Mn/носитель + FeBeta], а также отдельных компонентов (Mn/носитель и FeBeta) в процессе селективного каталитического восстановления оксидов азота и реакции окисления аммиака. Показано, что смешение оксидного компонента с цеолитом приводит не только к увеличению конверсии NO<sub>x</sub>, но также способствует повышению селективности в реакции окисления остаточного аммиака, что позволяет проводить оба процесса на едином каталитическом блоке.

**Ключевые слова:** MnO<sub>x</sub>, FeBeta, NO<sub>x</sub>, селективное каталитическое восстановление, окисление аммиака.

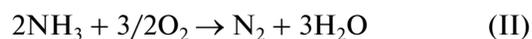
**DOI:** 10.7868/S0028242116030084

Оксиды азота (NO<sub>x</sub>) – высокотоксичные вещества, образующиеся преимущественно в процессе сгорания топлива [1]. Их негативное экологическое воздействие, а также введение строгих нормативов на эмиссию NO<sub>x</sub>, диктует необходимость разработки новых, высокоэффективных способов нейтрализации этих соединений. На сегодняшний день одной из технологий, применяемых для удаления оксидов азота как из отходящих газов предприятий (производство азотной кислоты, тепловые электростанции и т.д.), так и из выхлопных газов транспорта, является процесс селективного каталитического восстановления (СКВ NO<sub>x</sub>) [2, 3], который проводят либо на ванадиевых (V–W–TiO<sub>2</sub>), либо на цеолитных катализаторах, модифицированных Cu или Fe. В качестве восстановителя, как правило, используют аммиак (или раствор карбамида) (I), который посредством специальных дозаторов подается перед каталитической системой СКВ NO<sub>x</sub>.



Несмотря на то, что процесс СКВ NO<sub>x</sub> весьма эффективен и широко применяется на практике, он все же имеет ряд недостатков. Одним из таких недостатков является возможный “проскок” аммиака, возникающий из-за передозировки восстановителя, необходимого для компенсации скачкообразного изменения концентрации оксидов азота в отходящих газах. Для решения этой

проблемы после катализатора СКВ NO<sub>x</sub> устанавливают блок удаления остаточного аммиака, который должен обеспечивать высокую селективность в реакции окисления аммиака до молекулярного азота [4, 5].



В работе [6] была предложена идея каталитической системы нейтрализации NO<sub>x</sub>, заключающаяся в совмещении в едином блоке (посредством механического смешения) СКВ компонента и компонента, ответственного за окисление остаточного аммиака. На примере композитного катализатора [FeBeta + Fe(Mn)MCM-48] было показано, что оптимизацией соотношения активностей компонента, ответственного за процесс СКВ, и окислительного компонента можно достичь эффективного удаления оксидов азота и остаточного аммиака на едином каталитическом блоке.

В данной работе было продолжено изучение каталитических свойств композитных систем состава [окислительный компонент + FeBeta] в процессе СКВ NO<sub>x</sub> и реакции селективного окисления остаточного аммиака. В качестве окислительного компонента были использованы оксидные Mn-содержащие катализаторы (Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Mn/TiO<sub>2</sub>), обладающие высокой окислительной активностью [7]. Было показано [8, 9], что механическое смешение компонента Mn/носитель с цеолитом приводит к значительному увеличению конверсии NO<sub>x</sub> в широком интервале температур, однако активность

композитных катализаторов [Mn/носитель + цеолит] в реакции окисления аммиака ранее не изучалась. В качестве образца сравнения, а также для оценки влияния степени контакта между оксидным и цеолитным компонентами на каталитические свойства композитных систем был использован катализатор Mn/FeBeta, детально исследованный [10], в котором окислительный компонент ( $MnO_x$ ) был нанесен непосредственно на внешнюю поверхность микрокристаллов цеолита.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### *Приготовление катализаторов*

Нанесенные Mn-катализаторы, содержащие 8 мас. % марганца, были приготовлены методом пропитки носителей по влагоемкости раствором нитрата марганца ( $Mn(NO_3)_2 \cdot xH_2O$ , Aldrich, 98%). В качестве носителей были использованы предварительно прокаленные ( $550^\circ C$ , 4 ч) коммерческие образцы FeBeta (содержание Fe ~ 0.9 мас. %, Si/Al = 12.5, Zeolyst International),  $Al_2O_3$  ( $S_{БЭТ} = 150 \text{ м}^2/\text{г}$ , Sasol Ltd) и  $TiO_2$  ( $S_{БЭТ} = 40 \text{ м}^2/\text{г}$ , Saint-Gobain). После нанесения активного компонента образцы были высушены на воздухе при комнатной температуре в течение 24 ч, а затем прокалены в токе сухого воздуха (~300 мл/мин) при  $550^\circ C$  в течение 4 ч.

Композитные катализаторы состава [Mn/ $Al_2O_3$  + FeBeta] и [Mn/ $TiO_2$  + FeBeta] были получены петирированием в ступке оксидного (Mn/ $Al_2O_3$  или Mn/ $TiO_2$ ) и цеолитного (FeBeta) компонентов, взятых в массовом соотношении 3 : 1.

### *Физико-химические исследования катализаторов*

Исследование образцов методом температурно-программируемого восстановления водородом ( $H_2$ -ТПВ) проводили на полуавтоматической проточной установке с детектором по теплопроводности. Перед восстановлением образец (100 мг) выдерживали в токе аргона при  $325^\circ C$  в течение 1 ч, охлаждали до комнатной температуры. Восстановление проводили в токе газовой смеси 5 об. %  $H_2/Ar$  (30 мл/мин) при подъеме температуры до  $820^\circ C$  со скоростью  $10^\circ/\text{мин}$ . Для удаления из газового потока паров воды, образующихся в результате восстановления, между реактором и детектором помещали ловушку, охлаждавшуюся смесью сухого льда и этанола до  $-70^\circ C$ . Для калибровки детектора использовали данные температурно-программируемого восстановления CuO (Aldrich-Chemie GmbH, 99%) массой от 0.8 до 11 мг. Разложение ТПВ пиков на составляющие выполняли по программе “Экохром”.

Микроструктуру образцов изучали методом сканирующей электронной микроскопии с полевой эмиссией (СЭМ) на электронном микроско-

пе Hitachi SU8000. Оптимизация условий аналитических измерений проведена в рамках описанного ранее подхода [11]. Перед съемкой образцы помещали на поверхность алюминиевого столика диаметром 25 мм, фиксировали при помощи проводящего скотча и напыляли на них проводящий слой металла (Au/Pd, 60/40) толщиной 7 нм методом магнетронного распыления. Съемку изображений вели в режиме регистрации вторичных электронов при ускоряющем напряжении 2 кВ и рабочем расстоянии 4–5 мм. Морфологию образцов исследовали с учетом поправки на поверхностные эффекты напыления проводящего слоя [12].

### *Каталитические эксперименты*

Измерения активности композитных катализаторов и индивидуальных компонентов в процессе СКВ, а также в реакции окисления  $NH_3$  проводили на установке проточного типа в кварцевом реакторе (внутренний диаметр 4 мм).

Составы реакционных смесей:

$NH_3$ СКВ: 580 м.д.  $NH_3$ , 500 м.д. NO, 10 об. %  $O_2$ , 6 об. %  $H_2O$  в азоте.

Окисление  $NH_3$ : 580 м.д.  $NH_3$ , 10 об. %  $O_2$ , 6 об. %  $H_2O$  в азоте.

Избыток аммиака ( $NH_3/NO > 1$ ) использовался для того, чтобы обеспечить ~80 м.д. остаточного  $NH_3$  на выходе из реактора в ходе реакции СКВ (для регистрации “проскока” аммиака).

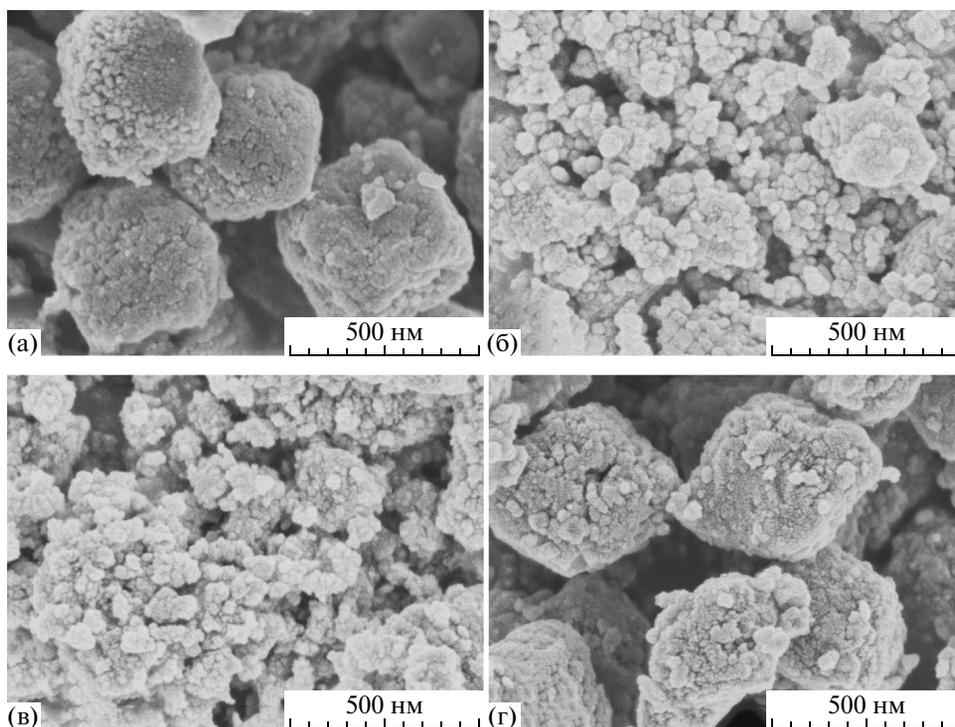
Измерения проводили в интервале температур  $100\text{--}500^\circ C$ , объемная скорость –  $270000 \text{ ч}^{-1}$ , масса катализатора – 0.04 г (фракция 0.2–0.4 мм), если не указано иное. Исходную газовую смесь и продукты реакции анализировали с использованием FTIR-газоанализатора “Gasmeter” (Temet Instruments Dx-4000). Во избежание конденсации паров воды все газовые линии обогревались ( $180^\circ C$ ).

Величины конверсии  $NO_x$  ( $X_{NO_x}$ ) и  $NH_3$  ( $X_{NH_3}$ ) рассчитывались по формулам:

$$X_{NO_x} = \frac{C_{ВХ,NO} - (C_{ВЫХ,NO} + C_{ВЫХ,NO_2} + 2C_{ВЫХ,N_2O})}{C_{ВХ,NO}}, \quad (1)$$

$$X_{NH_3} = \frac{C_{ВХ,NH_3} - C_{ВЫХ,NH_3}}{C_{ВХ,NH_3}}, \quad (2)$$

где  $C_{ВХ}$  и  $C_{ВЫХ}$  – концентрации соответствующих газов на входе и выходе из реактора.

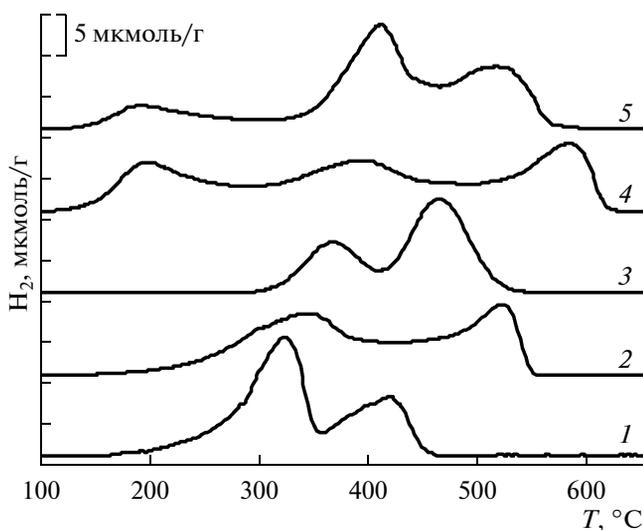


**Рис. 1.** Микрофотографии, полученные методом сканирующей электронной микроскопии, образцов: а – FeBeta, б – [Mn/TiO<sub>2</sub> + FeBeta], в – [Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + FeBeta], г – Mn/FeBeta.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Сканирующая электронная микроскопия

Для оценки характера распределения оксидного и цеолитного компонентов в приготовленных на их основе каталитических системах использова-



**Рис. 2.** Профили температурно-программируемого восстановления водородом: 1 – Mn/FeBeta, 2 – Mn/TiO<sub>2</sub>, 3 – Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4 – [Mn/TiO<sub>2</sub> + FeBeta], 5 – [Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + FeBeta].

лась сканирующая электронная микроскопия. На приведенных микрофотографиях (рис. 1) хорошо видно, что механическое смешение позволяет достичь весьма однородного распределения компонентов. На снимках, полученных до (рис. 1а) и после (рис. 1б и 1в) смешения FeBeta с оксидными компонентами, отчетливо различаются крупные (~0.4 мкм), правильные по форме микрокристаллы цеолита. На микрофотографиях композитных катализаторов (рис. 1б и 1в) видно, что микрокристаллы цеолита находятся в контакте с более мелкими частицами оксидного компонента (Mn/TiO<sub>2</sub> или Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

В случае нанесения 8 мас. % марганца на FeBeta методом пропитки (образец Mn/FeBeta) удается достичь более плотного контакта между MnO<sub>x</sub> и FeBeta, а также равномерного распределения оксидного и цеолитного компонентов. Сравнение микрофотографий FeBeta и Mn/FeBeta (рис. 1а и 1г) показывает, что кластеры MnO<sub>x</sub> декорируют поверхность микрокристаллов цеолита FeBeta.

### Температурно-программируемое восстановление

В спектрах H<sub>2</sub>-ТПВ катализаторов Mn/FeBeta, Mn/TiO<sub>2</sub> и Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (рис. 2) можно выделить два выраженных пика поглощения водорода – низкотемпературный (330–360°C) и высокотемпературный (425–525°C). В литературе наличие этих

двух пиков связывают с последовательным восстановлением оксидов марганца: первый этап – восстановление  $MnO_2$  до  $Mn_2O_3$ , второй – восстановление  $Mn_2O_3$  до  $MnO$  [13, 14]. Суммарное поглощение водорода составляет 0.93 ммоль/ $\Gamma_{кат}$  для  $Mn/FeBeta$ , 0.99 ммоль/ $\Gamma_{кат}$  для  $Mn/TiO_2$  и 0.68 ммоль/ $\Gamma_{кат}$  для  $Mn/Al_2O_3$ . Это указывает на то, что в образцах  $Mn/FeBeta$  и  $Mn/TiO_2$  большая часть марганца находится в виде  $MnO_2$ , тогда как в образце  $Mn/Al_2O_3$  значительная часть марганца присутствует в виде  $Mn_2O_3$  и/или нестехиометрического  $MnO_x$ .

В случае композитных катализаторов [ $Mn/Al_2O_3 + FeBeta$ ] и [ $Mn/TiO_2 + FeBeta$ ] помимо двух описанных выше пиков, в спектрах  $H_2$ -ТПВ проявляется низкотемпературный сигнал при 200°C (рис. 2), который может быть объяснен восстановлением высокодисперсного  $MnO_2$  в  $Mn_2O_3$  [15]. При этом суммарное поглощение водорода оказывается равным 0.92 ммоль/ $\Gamma_{кат}$  для [ $Mn/Al_2O_3 + FeBeta$ ] и 0.96 ммоль/ $\Gamma_{кат}$  для [ $Mn/TiO_2 + FeBeta$ ], что сравнимо с величиной поглощения водорода для катализатора  $Mn/FeBeta$  и указывает на преобладание  $MnO_2$ .

#### Каталитические измерения

Каталитические свойства индивидуальных компонентов ( $Mn/Al_2O_3$  и  $Mn/TiO_2$ ) и композитных катализаторов на их основе были исследованы в процессе селективного каталитического восстановления  $NO_x$  и реакции окисления аммиака.

#### Активность катализаторов в СКВ $NO_x$

Образцы индивидуальных компонентов  $Mn/Al_2O_3$  и  $Mn/TiO_2$  обладают невысокой активностью в СКВ  $NO_x$  (рис. 3). Конверсия  $NO_x$  в обоих случаях растет с повышением температуры, однако, достигнув максимума (27% на  $Mn/TiO_2$  и 51% на  $Mn/Al_2O_3$ ), резко снижается из-за протекания реакции полного окисления аммиака и образования дополнительного количества  $NO_x$ :



Активность цеолитного компонента относительно невелика (<75% при 500°C), что связано с тем, что в индивидуальном тесте использовалась такая же масса  $FeBeta$ , как в составе композитных катализаторов (объемная скорость ~1075000 ч<sup>-1</sup> вместо 270000 ч<sup>-1</sup>).

Механическое смешение компонентов  $Mn/носитель$  и  $FeBeta$  приводит к резкому увеличению каталитической активности (рис. 3) по сравнению с индивидуальными компонентами. При этом в низкотемпературной области ( $T <$

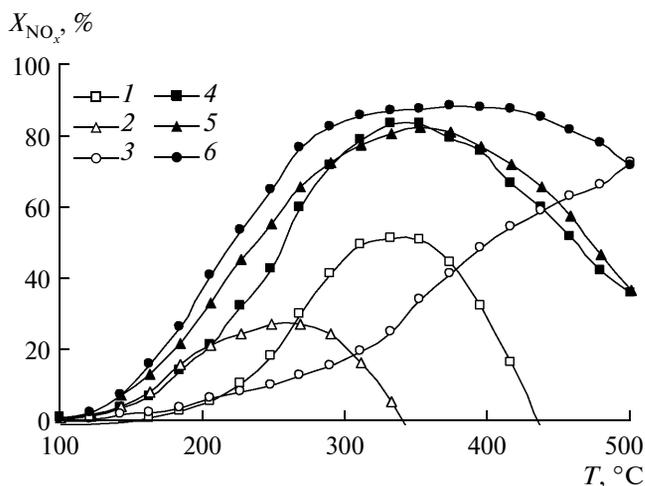
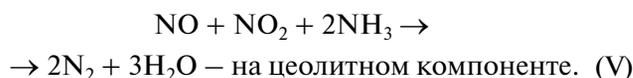
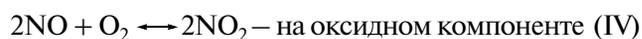


Рис. 3. Зависимость конверсии  $NO_x$  от температуры на образцах (1)  $Mn/Al_2O_3$ , (2)  $Mn/TiO_2$ , (3)  $FeBeta$ , (4) [ $Mn/Al_2O_3 + FeBeta$ ], (5) [ $Mn/TiO_2 + FeBeta$ ], (6)  $Mn/FeBeta$ .

< 350°C) композитные катализаторы [ $Mn/Al_2O_3 + FeBeta$ ] и [ $Mn/TiO_2 + FeBeta$ ] практически не уступают по своим каталитическим свойствам образцу сравнения  $Mn/FeBeta$  ( $T_{50} = 225^\circ C$  для  $Mn/FeBeta$ , ~255°C для [ $Mn/Al_2O_3 + FeBeta$ ] и ~240°C для [ $Mn/TiO_2 + FeBeta$ ]). Наблюдаемый эффект синергизма может быть объяснен протеканием реакции СКВ по бифункциональному механизму, предложенному в работах [8, 9]. Согласно этому механизму обеспечение тесного контакта между оксидным и цеолитным компонентами способствует быстрому переносу промежуточных продуктов реакции от одного компонента к другому, тем самым облегчая протекание реакции. В ходе двухстадийного процесса  $NO_2$ , образующийся на оксидном компоненте (IV), диффундирует к поверхности цеолита, где вместе с  $NO$  восстанавливается аммиаком по реакции быстрого СКВ (V):



Снижение конверсии  $NO_x$  (71% на  $Mn/FeBeta$  и 36% на композитных катализаторах при 500°C), наблюдаемое при  $T > 350^\circ C$ , может быть обусловлено протеканием побочной реакции окисления аммиака (III), о чем свидетельствует отсутствие аммиака в газовом потоке на выходе из реактора (остаточная концентрация  $NH_3$  не превышала 10 м.д.).

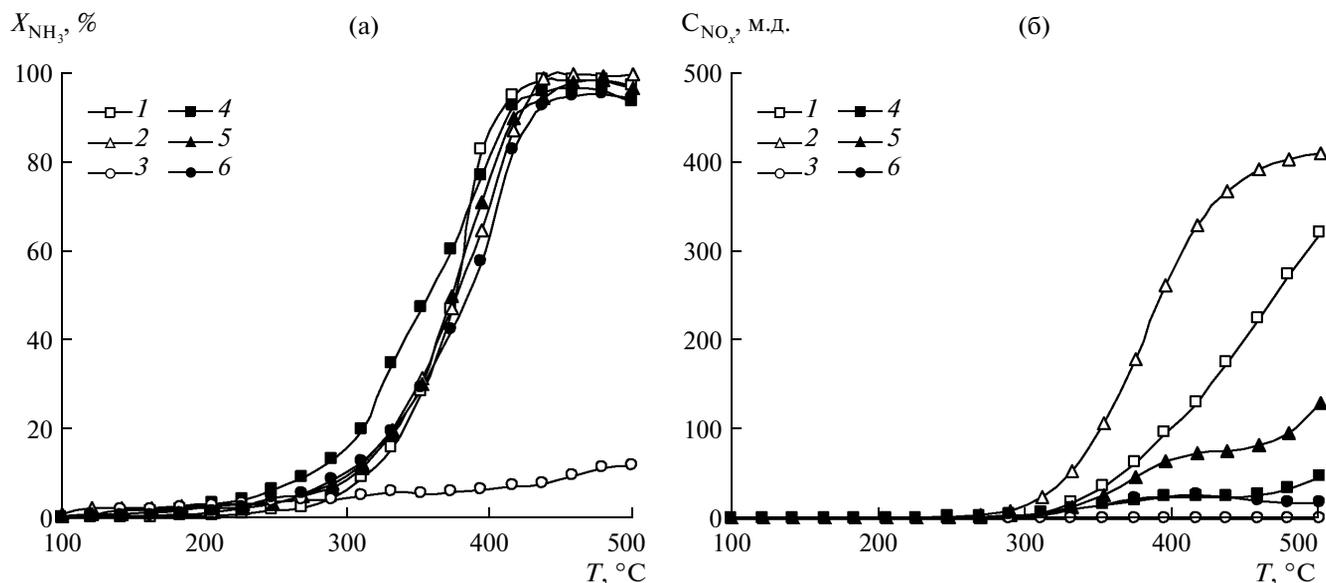


Рис. 4. а – Зависимость конверсии NH<sub>3</sub> от температуры на образцах: 1 – Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2 – Mn/TiO<sub>2</sub>, 3 – FeBeta, 4 – [Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + FeBeta], 5 – [Mn/TiO<sub>2</sub> + FeBeta], 6 – Mn/FeBeta; б – образование NO<sub>x</sub> в ходе реакции окисления аммиака на образцах: 1 – Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2 – Mn/TiO<sub>2</sub>, 3 – FeBeta, 4 – [Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + FeBeta], 5 – [Mn/TiO<sub>2</sub> + FeBeta], 6 – Mn/FeBeta.

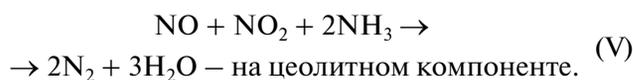
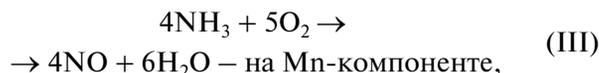
#### Активность катализаторов в реакции окисления NH<sub>3</sub>

Исследование образцов в реакции окисления аммиака показало, что индивидуальные компоненты (Mn/носитель) и композитные катализаторы на их основе ([Mn/носитель + FeBeta]) практически не отличаются по активности (рис. 4а). На всех Mn-содержащих образцах, включая образец сравнения Mn/FeBeta, реакция окисления начинается при  $T \approx 300^\circ\text{C}$ , а конверсия NH<sub>3</sub> при  $T > 400^\circ\text{C}$  – 94–99%. Исключение составляет лишь FeBeta, на котором конверсия аммиака не превышает 12%. Полученные данные позволяют заключить, что активность катализаторов в окислении NH<sub>3</sub> определяется, в первую очередь, Mn-компонентом, тогда как вклад цеолитного компонента незначителен.

Однако введение цеолитного компонента приводит к радикальному изменению селективности процесса. В то время, как на индивидуальных оксидных компонентах основными продуктами реакции являются NO, NO<sub>2</sub> и N<sub>2</sub>O (рис. 4б), смешение Mn-компонента с цеолитом FeBeta приводит к значительному снижению образования нежелательных оксидов азота при температурах выше 350 °C. Так, на композитных катализаторах [Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + FeBeta] и [Mn/TiO<sub>2</sub> + FeBeta] максимальная концентрация NO<sub>x</sub> при 500 °C составляет ~50 м.д. и ~130 м.д. (по сравнению с ~320 м.д. на Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и ~410 м.д. на Mn/TiO<sub>2</sub>), соответственно.

Увеличение селективности процесса окисления аммиака, по-видимому, связано с вовлечением NO, образующегося на оксидном компоненте

(III), в реакцию стандартного СКВ на цеолите (I) [8]. Общая схема процесса может быть описана следующей комбинацией реакций, рассмотренных выше:



Следует отметить, что наименьшая концентрация NO<sub>x</sub> была получена на образце Mn/FeBeta (<20 м.д.), что указывает на то, что преобладание в составе катализатора цеолитного компонента повышает вероятность протекания реакции (V).

Данные, полученные при исследовании процесса окисления NH<sub>3</sub>, позволяют также предложить следующее объяснение более высокой конверсии NO<sub>x</sub> на катализаторе Mn/FeBeta, наблюдаемой в области высоких температур (330–500 °C, рис. 3). На композитных системах [оксидный компонент + FeBeta] и катализаторе Mn/FeBeta аммиак участвует сразу в двух реакциях. Селективность процесса окисления аммиака в таком случае будет зависеть от соотношения скоростей реакций (III) и (V), которые, в свою очередь, напрямую связаны с соотношением оксидного и цеолитного компонентов в составе композитного катализатора. Так, чем больше в составе катализатора оксидного компонента ([Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + FeBeta], [Mn/TiO<sub>2</sub> + FeBeta]), тем больше аммиака будет

окисляться по реакции (III), и тем больше  $\text{NO}_x$  будет наблюдаться в продуктах реакции. Увеличение содержания цеолита (Mn/FeBeta) будет приводить к вовлечению  $\text{NO}_x$  в реакцию быстрого СКВ  $\text{NO}_x$  (V).

Кроме того, необходимо учитывать, что в области температур 300–500°C существенную роль в общем протекании процесса СКВ играет реакция стандартного каталитического восстановления на компоненте FeBeta (I), доля которого в образце Mn/FeBeta значительно выше.

Таким образом, сопоставление результатов каталитических измерений активности катализаторов в процессе СКВ  $\text{NO}_x$  и в реакции окисления  $\text{NH}_3$  показывает, что снижение конверсии  $\text{NO}_x$  на [Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + FeBeta] и [Mn/TiO<sub>2</sub> + FeBeta] связано с тем, что при температуре выше 350°C на композитных катализаторах начинает преобладать реакция окисления аммиака с образованием оксидов азота, значительная часть которых, ввиду малого содержания цеолита (в 3 раза меньше, чем в образце Mn/FeBeta), не восстанавливается до азота по реакции стандартного СКВ.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что композитные катализаторы, в состав которых входят окислительный компонент (MnO<sub>x</sub>) и цеолит (FeBeta), обладают высокой активностью как в процессе селективного каталитического восстановления  $\text{NO}_x$ , так и в реакции селективного окисления аммиака. Возможность интеграции двух каталитических функций в одном блоке может позволить не только снизить себестоимость, но и уменьшить размеры всей системы нейтрализации оксидов азота, что особенно актуально для решения экологических задач автомобильной промышленности.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 15-03-07802 А). Авторы выражают

благодарность Отделу структурных исследований ИОХ РАН за исследование образцов методом электронной микроскопии.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рекомендации ВОЗ по качеству воздуха, касающиеся твердых частиц, озона, двуокиси азота и двуокиси серы. – Глобальные обновленные данные 2005 год. Женева: Отдел подготовки документов ВОЗ. 2006. с. 31.
2. *Alessandro A., Ana R.D.* // Energy. 2009. № 34. P. 348.
3. *Johnson T.* // Platinum Met. Rev. 2008. № 52 (1). P. 23.
4. *Jabłońska M., Palkovits R.* // Appl. Catal. B. 2016. № 181. P. 332
5. *Lee S.M., Hong S.C.* // Appl. Catal. B. 2015. № 163. P. 30
6. *Stakheev A.Yu., Bokarev D.A., Mytareva A.I., Parsapur R.K., Selvam P.* // Mendeleev Commun. 2014. № 24. P. 313.
7. *Wu Z., Tang N., Xiao L., Liu Y., Wang H.* // J. Colloid Interface Sci. 2010. № 352. P. 143.
8. *Stakheev A.Yu., Baeva G.N., Bragina G.O., Teleguina N.S., Kustov A.L., Grill M., Thøgersen J.R.* // Top. Catal. 2013. № 56 (1–8). P. 427.
9. *Stakheev A.Yu., Mytareva A.I., Bokarev D.A., Baeva G.N., Krivoruchenko D.S., Kustov A.L., Grill M., Thøgersen J.R.* // Catal. Today. 2015. № 258 (Part I). P. 183.
10. *Качала В.В., Хемчян Л.Л., Кашин А.С., Орлов Н.В., Грачев А.А., Залесский С.С., Анаников В.П.* // Успехи химии. 2013. № 82. С. 648.
11. *Криворученко Д.С., Кучеров А.В., Телегина Н.С., Бокарев Д.А., Селвам П., Стахеев А.Ю.* // Изв. АН Сер. Хим. 2014. № 2. С. 389.
12. *Кашин А.С., Анаников В.П.* // Изв. АН Сер. Хим. 2011. № 12. С. 2551.
13. *Lou X., Liu P., Li J., He K.* // Appl. Surf. Sci. 2014. № 307. P. 382.
14. *Liu J., Yu C.Y., Zhao P.Q., Chen G.X.* // Appl. Surf. Sci. 2012. № 258. P. 9096.
15. *Zhang A., Zhang Z., Chen J., Sheng W., Sun L., Xiang J.* // Fuel Proc. Tech. 2015. № 135. P. 25.