

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*

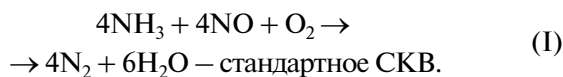
Поступила в редакцию 16.11.2015 г.

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.

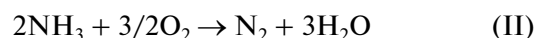
**DOI:** 10.7868/S0028242116030084

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 перетиранием 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 микро-

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).

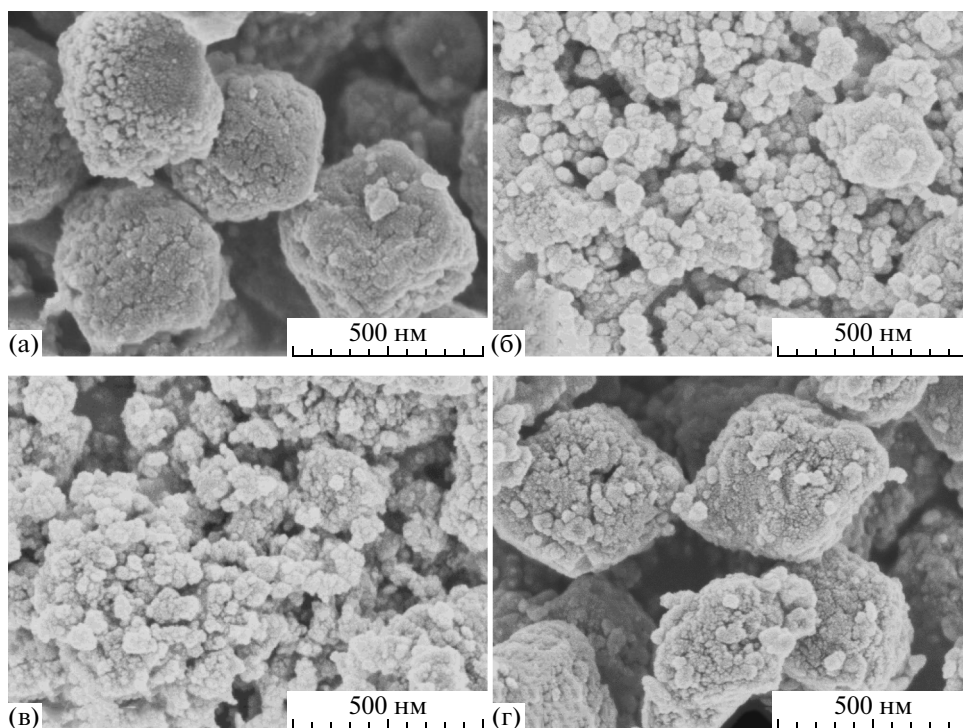
Измерения проводили в интервале температур  $100\text{--}500^\circ C$ , объемная скорость –  $270000 \text{ ч}^{-1}$ , масса катализатора – 0.04 г (фракция 0.2–0.4 мм), если не указано иное. Исходную газовую смесь и продукты реакции анализировали с использованием FTIR-газоанализатора “Gasmeter” (Temet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



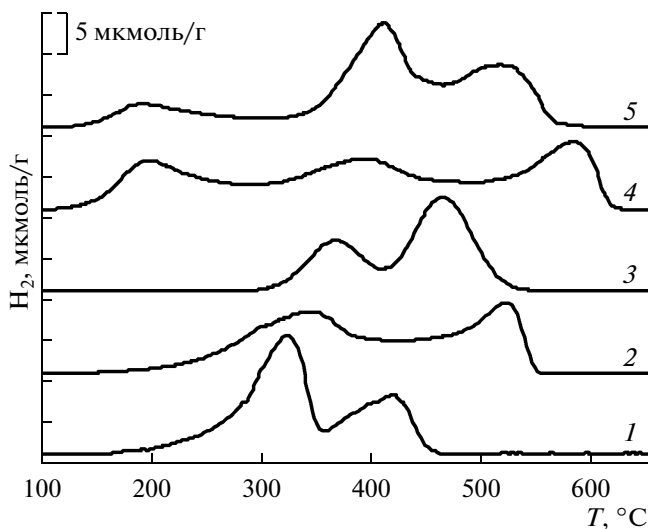
**Рис. 1.** Микрофотографии, полученные методом сканирующей электронной микроскопии, образцов: а – FeBeta, б – [Mn/TiO<sub>2</sub> + FeBeta], в – [Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + FeBeta], г – Mn/FeBeta.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Сканирующая электронная микроскопия

Для оценки характера распределения оксидного и цеолитного компонентов в приготовленных на их основе каталитических системах использовалась 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>).



**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].

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  $MnO_x$ .

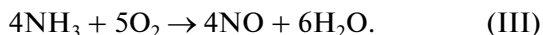
В случае композитных катализаторов [ $Mn/Al_2O_3 + FeBeta$ ] и [ $Mn/TiO_2 + FeBeta$ ] помимо двух описанных выше пиков, в спектрах  $H_2$ -ТПВ проявляется низкотемпературный сигнал при 200°C (рис. 2), который может быть объяснен восстановлением высокодисперсного  $MnO_2$  в  $Mn_2O_3$  [15]. При этом 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 ( $T <$

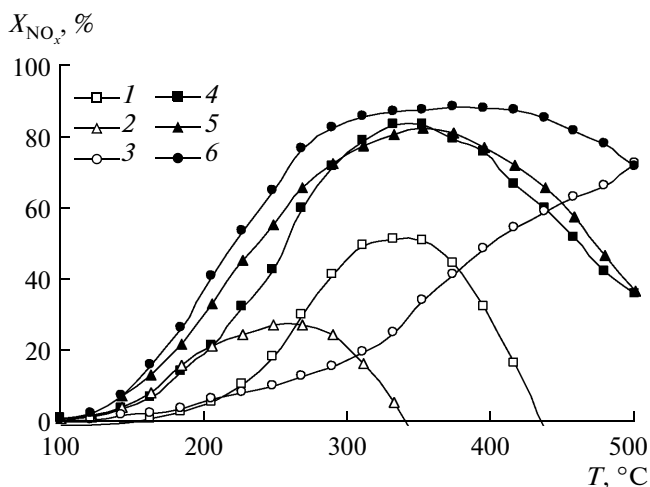
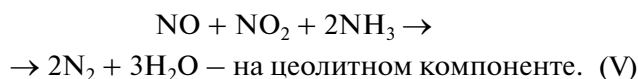
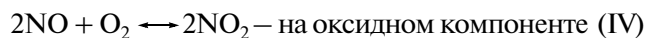


Рис. 3. Зависимость конверсии  $NO_x$  от температуры на образцах (1)  $Mn/Al_2O_3$ , (2)  $Mn/TiO_2$ , (3)  $FeBeta$ , (4) [ $Mn/Al_2O_3 + FeBeta$ ], (5) [ $Mn/TiO_2 + FeBeta$ ], (6)  $Mn/FeBeta$ .

< 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.).

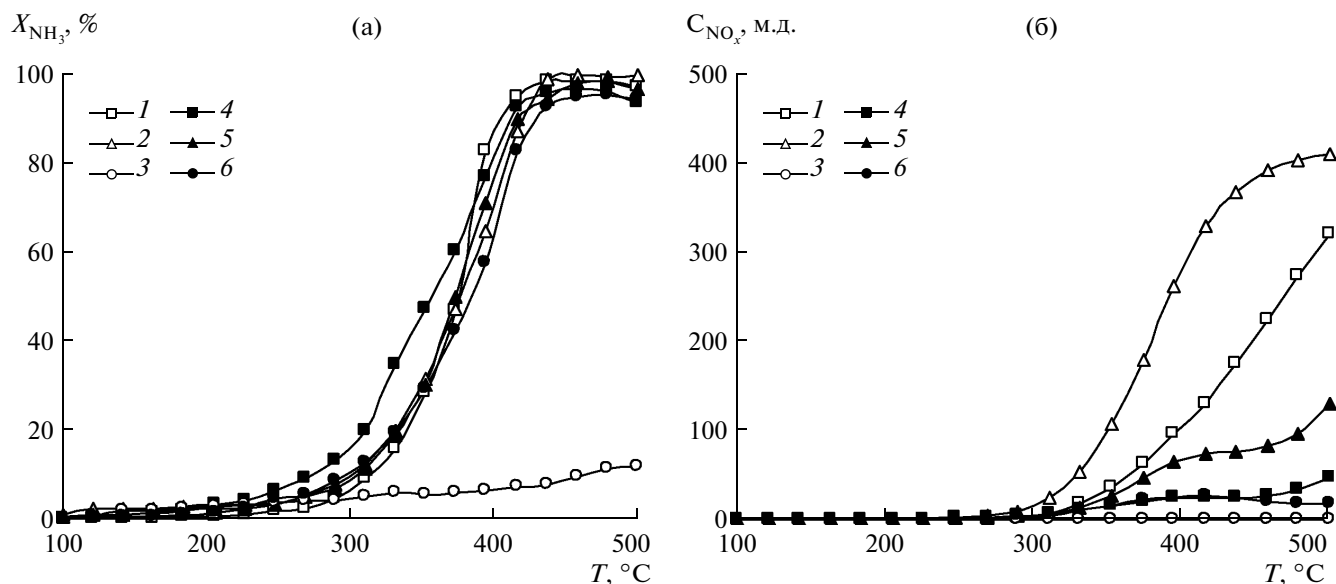


Рис. 4. а – Зависимость конверсии NH<sub>3</sub> от температуры на образцах: 1 – Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2 – Mn/TiO<sub>2</sub>, 3 – FeBeta, 4 – [Mn/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + FeBeta], 5 – [Mn/TiO<sub>2</sub> + FeBeta], 6 – Mn/FeBeta; б – образование NO<sub>x</sub> в ходе реакции окисления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

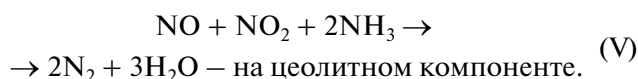
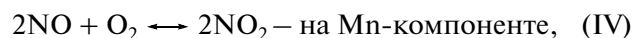
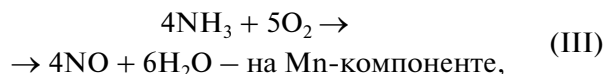
#### Активность катализаторов в реакции окисления NH<sub>3</sub>

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.