

УДК 544.47:544.653.2:66.097

Каталитическая активность Ce-, Zr- и Mn-содержащих оксидных слоев на титане в процессе газификации биомассы

М. С. ВАСИЛЬЕВА¹, В. С. РУДНЕВ^{1,2}, Н. Б. КОНДРИКОВ¹, F. WIEDENMANN³, S. WYBORNOV⁴, Т. П. ЯРОВАЯ², X. JIANG⁴

¹Дальневосточный федеральный университет,
ул. Суханова 8, Владивосток 690950 (Россия)

E-mail: sol@chem.dvgu.ru

²Институт химии Дальневосточного отделения РАН,
проспект 100-летия Владивостока, 159, Владивосток 690022 (Россия)

E-mail: rudnevvs@ich.dvo.ru

³Institute of Energy Technique, University of Siegen,
Paul-Bonatz-Str. 9-11, 57076 Siegen (Germany)

⁴Institute of Materials Engineering, University of Siegen,
Paul-Bonatz-Str. 9-11, 57076 Siegen (Germany)

(Поступила 26.05.11; после доработки 30.01.12)

Аннотация

Изучены состав, строение поверхности (в том числе, после отжига при высоких температурах) и каталитическая активность в реакции паровой конверсии нафталина Ce-, Zr- и Mn-содержащих оксидных слоев, полученных методом плазменно-электролитического оксидирования на титане. Состав и строение оксидных систем исследованы методами рентгенофазового, энергодисперсионного анализа и сканирующей электронной микроскопии. Показано, что Ce-, Zr-содержащие структуры обладают достаточно высокой термической стабильностью: элементный, фазовый состав, строение их поверхности практически не изменяются после отжига на воздухе при температурах до 800 °С. Каталитические исследования показали достаточно высокую активность Ce-, Zr-содержащих покрытий в реакции паровой конверсии нафталина при температурах до 850 °С. Mn-содержащие оксидные структуры имеют развитую поверхность, покрытую нановискерами, которые не обнаружены после термической обработки. Mn-содержащие оксидные системы показали меньшую степень конверсии нафталина по сравнению с Ce-, Zr-содержащими покрытиями, что может быть связано со значительным изменением их поверхности и образованием при высоких температурах малоактивных сплавленных силикатов марганца.

Ключевые слова: оксидные покрытия, титан, плазменно-электролитическое оксидирование, каталитическая паровая конверсия нафталина

ВВЕДЕНИЕ

В последнее время возрос интерес к исследованию каталитической газификации биомассы – конверсии биомассы при дефиците кислорода при высоких температурах (800–900 °С). При этом получается газообразный энергоноситель – генераторный газ, состоящий из CO, H₂, CO₂, CH₄, H₂O и N₂ и ряда нежелательных органических и неорганических

(H₂S, HCl, NH₃, щелочные металлы) примесей. Сложная смесь углеводородов (за исключением газообразных), образующихся в процессе газификации биомассы, имеет общее название tar [1]. Уменьшение выхода этой смеси может быть достигнуто с использованием каталитически активных материалов [2–5]. Один из наиболее стабильных и трудно разлагаемых соединений данной смеси – нафталин [6, 7], в связи с чем его зачастую рас-

смаатривают в качестве модельного соединения tar. Для каталитического разложения нафталина широко используются Ni-содержащие катализаторы, отличающиеся низкой стоимостью и высокой активностью в разложении смол [8, 9]. Однако использование Ni-содержащих катализаторов осложняется отложением углерода на поверхности и/или спеканием металла [10]. В качестве катализаторов окисления нафталина исследовались различные металлоксидные системы (CoO_x , MnO_x , CuO , ZnO , Fe_2O_3 , CeO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 и CuZnO), приготовленные методом осаждения [11, 12]. Высокую активность в парофазовом каталитическом окислении нафталина демонстрируют смешанные оксидные катализаторы $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ [13]. В ряде работ показано, что эти системы устойчивы к осаждению углерода благодаря большому числу кислородных вакансий и кислородной мобильности [14, 15].

В последнее время в качестве катализаторов гетерогенных процессов все чаще рассматриваются оксидные катализаторы нанесенного типа, в том числе на металлической основе [16, 17]. Одним из нетрадиционных и перспективных методов получения нанесенных каталитически активных материалов с контролируемым составом, пористостью и строением поверхности считается метод плазменно-электролитического оксидирования (ПЭО). Он основан на формировании на металлах оксидных слоев в условиях действия искровых и дуговых электрических разрядов на границе металл/электролит [18–25]. Достоинство этого метода для катализа заключается в возможности одностадийного нанесения функциональных покрытий на металлические конструкции сложной формы в течение довольно короткого времени (от нескольких до десятков минут) в водном электролите с температурой, не превышающей 50 °С. Кроме того, необходимо отметить стойкость композиций к термоударам, высокую тепло- и электрическую проводимость металлической основы.

Активные в окислении СО катализаторы приготовлены пропиткой сформированных методом ПЭО систем $\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2/\text{Ti}$ в растворах солей переходных металлов с последующим отжигом [21, 22].

В водных электролитах с полифосфатными комплексами Ce(III) методом ПЭО на ти-

тане получены оксидные композиции $\text{TiO}_2 + \text{CePO}_4/\text{Ti}$ [23]. В водном электролите с $\text{Zr(SO}_4)_2$ получены ПЭО-покрытия толщиной от нескольких до 200 мкм с преобладающей фазой ZrO_2 в моноклинной и тетрагональной модификациях [24]. Содержание циркония в слоях составляло до 20 ат. %. Покрытия, содержащие оксиды церия и циркония на титане, получают плазменно-электрохимическим методом из водного электролита, содержащего сульфаты циркония и церия с молярным соотношением от 1 : 3 до 3 : 1 [25]. В составе покрытий обнаружено 2–3 ат. % церия и 6–15 ат. % циркония.

Таким образом, одностадийным методом ПЭО на титане сформированы поверхностные слои, включающие оксиды переходных металлов, в том числе марганца, циркония и церия. Изучены состав и структура, в ряде случаев – каталитическая активность в окислении СО в температурном интервале 20–500 °С ПЭО-слоев на титане, включающих соединения переходных металлов. Однако в литературе нет сведений о каталитической активности указанных систем, полученных методом ПЭО, в процессах газификации биомассы.

Цель данной работы – изучение состава, строения поверхности, в том числе после высокотемпературного отжига, и каталитической активности Ce-, Zr- и Mn-содержащих оксидных слоев на титане, полученных с использованием метода ПЭО в модельной реакции паровой конверсии нафталина.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Для плазменно-электролитического оксидирования использовали образцы из титановой проволоки марки ВТ1-0 диаметром 0,2 см и длиной 40 см. Образцы химически полировали в смеси кислот $\text{HF} : \text{HNO}_3 = 1 : 3$ при температуре 60–80 °С в течение 2–3 с, отмывали дистиллированной водой и сушили на воздухе.

Ячейкой для ПЭО служил стакан из термостойкого стекла вместимостью 1 л. Оксидные покрытия формировали гальваностатически на погруженном в электролит анодно-поляризованном титане. В качестве источника тока использовали тиристорный агрегат

ТЕР4-63/460Н (Россия) с однополярной импульсной формой тока.

Композиции $\text{CeO}_x + \text{ZrO}_2 + \text{TiO}_2/\text{Ti}$ получали по методике, описанной в работе [25]. Для приготовления марганецсодержащих оксидных слоев $\text{MnO}_x + \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2/\text{Ti}$ титановые образцы предварительно оксидировали в водном электролите, содержащем 0.05 М Na_2SiO_3 , в течение 10 мин при плотности тока 5 А/дм². Сформированные оксидные системы $\text{SiO}_2 + \text{TiO}_2/\text{Ti}$ далее пропитывали в растворе нитрата марганца и отжигали на воздухе при 500 °С в течение 4 ч.

Для определения термического влияния на свойства покрытий образцы отжигали на воздухе в течение 24 ч отдельно при температурах 600, 800, 850, 900 °С. После охлаждения их изучали на сканирующем электронном микроскопе (FESEM ZEISS ULTRA 55) с системой энергодисперсионного рентгеноспектрального микроанализа (EDX) производства Thermo Scientific. Исследования проводились на кафедре “Поверхность и технология материалов” Института инженерии материалов (Зиген, Германия).

Фазовый состав определяли на рентгеновском дифрактометре D8 ADVANCE (Германия) по методу Брэгга – Бретано с вращением образца в CuK_α -излучении.

Испытания каталитической активности ПЭО-слоев на титане в газификации биомассы были проведены на кафедре “Энергетики и инженерии процессов окружающей среды” Института механической энергии университета (Зиген, Германия). В качестве модельного соединения tar использован нафталин. Лабораторная каталитическая установка состояла из сатураторов, трубчатого реактора, устройства для конденсации и поглощения нафталина. Во избежание сублимации нафталина система газопроводов и другие части установки предварительно прогревались до 250 °С. В сатураторах, изготовленных из нержавеющей стали, происходило насыщение азота нафталином и паром. Модельная газовая смесь содержала 1.7 об. % нафталина, 30 об. % H_2O , остальное – азот. Для поддержания постоянной температуры внутри сатураторов вся система изолировалась с помощью минерального волокна и алюминиевого слоя. После смешения гомогенная смесь азота, пара и нафта-

лина поступала в реактор. Реактор – трубка из нержавеющей стали с внутренним диаметром 4.25 см, помещенная в печь с электронным контролем температуры до 1000 °С. Для проведения каталитических испытаний проволоку с нанесенным на нее активным слоем нарезали на кусочки длиной 1 см. Общий объем каталитического материала составлял 100 см³. Куски проволоки размещали внутри реактора на пористой пластинке и подложке из кварцевых волокон, сверху слой катализатора закрывали слоем кварцевых волокон и фильтром. Продолжительность контакта газовой смеси с каталитическим слоем была одинаковой для всех образцов катализатора и составляла 0.4 с. Газовый поток через реактор контролировался двумя независимыми контроллерами массового потока Bronkhorst EL-Flow-F201C; скорость газового потока составляла 0.48 Нм³/ч.

Нафталин и другие углеводороды сначала собирали на выходе из реактора, конденсируя их в емкостях, помещенных в охлаждающую ванну с температурой –20 °С. Для абсорбции оставшихся углеводородов использовали систему из нескольких импиджеров вместимостью 100 мл, наполненных 30 мл изопропанола и помещенных в охлаждающую ванну с температурой –30 °С. Конденсат и содержимое импиджеров сливали в колбу; в стандартном роторном испарителе отгоняли изопропанол. Взвешивали колбу с сухим остатком с точностью до 0.1 мг и определяли массу гравиметрически измеряемых углеводородов после каталитических испытаний. Степень конверсии нафталина ($X_{\text{нафт}}$, %) определяли по формуле $X_{\text{нафт}} = (m_0 - m)/m_0$ где m_0 – масса нафталина, помещенного в реактор, г; m – масса гравиметрически измеряемых углеводородов после каталитических испытаний, г.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 представлены результаты элементного анализа исходных Ce-, Zr-содержащих образцов и отожженных при температурах 800–900 °С. На поверхности Ce-, Zr-содержащих образцов, не подвергнутых тер-

ТАБЛИЦА 1

Элементный состав Ce-, Zr-содержащих образцов, отожженных при различных температурах

Элементы	Атомная доля, %			
	при температуре отжига, °С			
	Исх.	800	850	900
C	7.6	–	–	4.5
O	68.3	73.3	76.2	64.5
Ti	18.8	20.4	21.2	31.0
Zr	4.0	4.6	2.6	–
Ce	1.4	1.6	–	–

мической обработке, обнаружены углерод, кислород, титан, цирконий и церий. Содержание циркония на поверхности исходных образцов незначительно (4.0 ат. %) и в 2.9 раза превышает содержание церия.

После отжига образцов при температурах до 800 °С на поверхности оксидных структур не обнаружен углерод, а содержание остальных элементов практически не изменяется. Согласно данным рентгенофазового анализа,

исходные и отожженные при 800 °С пленки включают в состав TiO_2 в модификациях рутил и анатаз и сложную оксидную структуру типа шпинели $ZrTiO_4$. Значительное уменьшение или отсутствие Ce и Zr наблюдается после отжига образцов при температуре 850 °С и выше. Так, на поверхности образцов, отожженных при 850 °С, содержание циркония уменьшается в 1.5 раза, при этом церий вообще не обнаружен. На поверхности образцов, отожженных при 900 °С, церий и цирконий отсутствуют. Кроме того, в последнем случае наблюдается увеличение содержания титана на поверхности на 10 ат. %; соотношение кислород/титан соответствует TiO_2 . Таким образом, в результате отжига при высоких температурах (850 °С и выше), очевидно, происходят перераспределение элементов, термодиффузия на поверхность покрытий титана и, соответственно, кристаллизация оксидов титана.

Изменение элементного состава Ce-, Zr-содержащих покрытий коррелирует с изменениями строения их поверхности, происходящими в процессе высокотемпературной об-

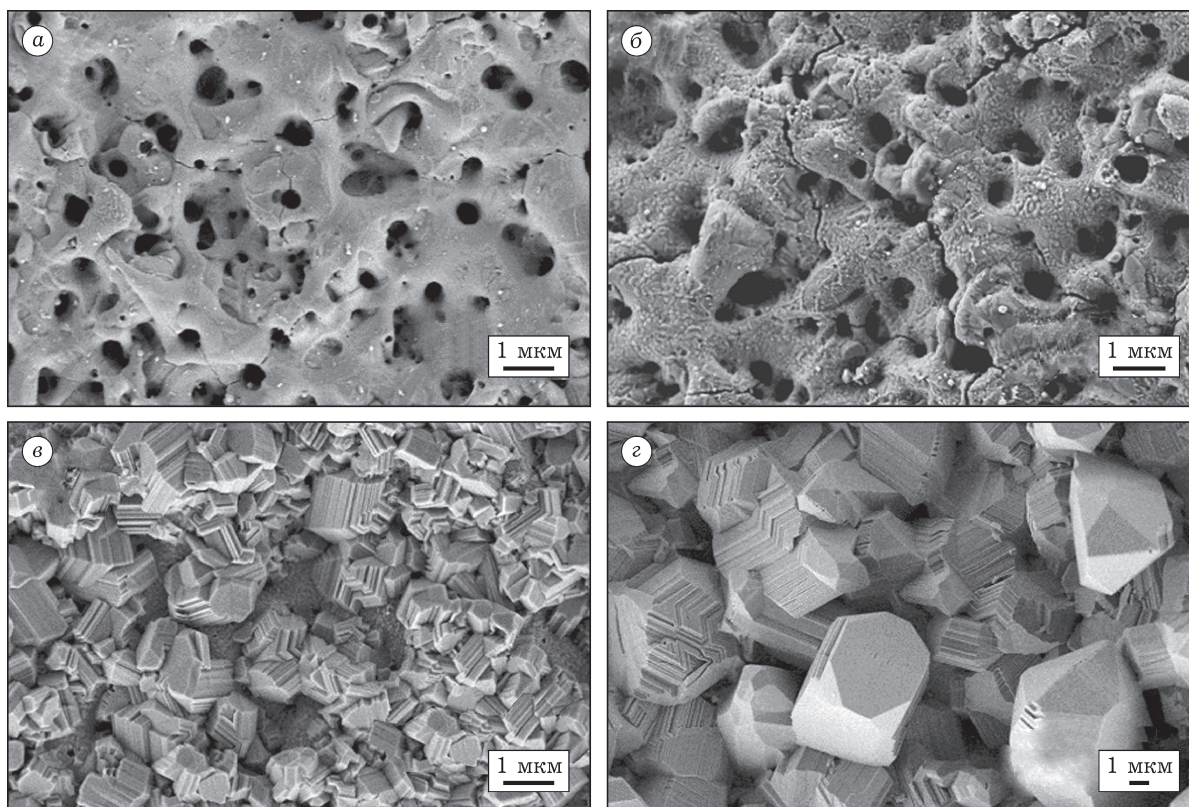


Рис. 1. СЕМ-изображения Ce-, Zr-содержащих оксидных покрытий на титане, отожженных при различных температурах, °С: исходные (а), 800 (б), 850 (в), 900 (г).

работки образцов. На снимках СЕМ поверхности Ce-, Zr-содержащих образцов, отожженных при различных температурах (рис. 1), видно, что поверхность исходных образцов достаточно равномерная, пористая (см. рис. 1, а). Размер пор варьирует от 1 мкм до нескольких десятков нанометров.

При небольших увеличениях видно, что отжиг образцов при температуре 800 °С приводит к растрескиванию поверхности и некоторой ее фрагментации (см. рис. 1, б).

Значительно изменяется поверхность образцов после отжига при более высоких температурах (см. рис. 1, в, г). Поверхность образцов, отожженных при 850 °С, частично покрыта кристаллами правильной формы с размерами до 1 мкм, между которыми наблюдаются фрагментированные участки поверхности. После отжига при 900 °С поверхность образцов полностью покрыта более крупными, правильно ограниченными кристаллами с размерами до 10 мкм (см. рис. 1, г).

ТАБЛИЦА 2

Элементный состав $MnO_x + SiO_2 + TiO_2/Ti$ структур, отожженных при различных температурах

T, °С	Элементный состав, ат. %					
	С	О	Si	Ti	Mn	Na
Исх.	3.1	63.8	17.3	3.5	11.9	0.5
800	3.9	62.4	17.0	5.7	11.0	–
900	1.8	67.2	8.8	15.9	6.3	–

Таким образом, структура поверхности и распределение элементов по ней незначительно различаются для исходных Ce-, Zr-содержащих образцов и образцов, отожженных при 800 °С. Значительное изменение состава и строения поверхности происходит после отжига образцов при 850 °С и выше. Данный факт свидетельствует об относительно высокой термической устойчивости Ce-, Zr-содержащих образцов и о возможности их использования в качестве катализаторов высокотемпературных процессов. Основное изменение

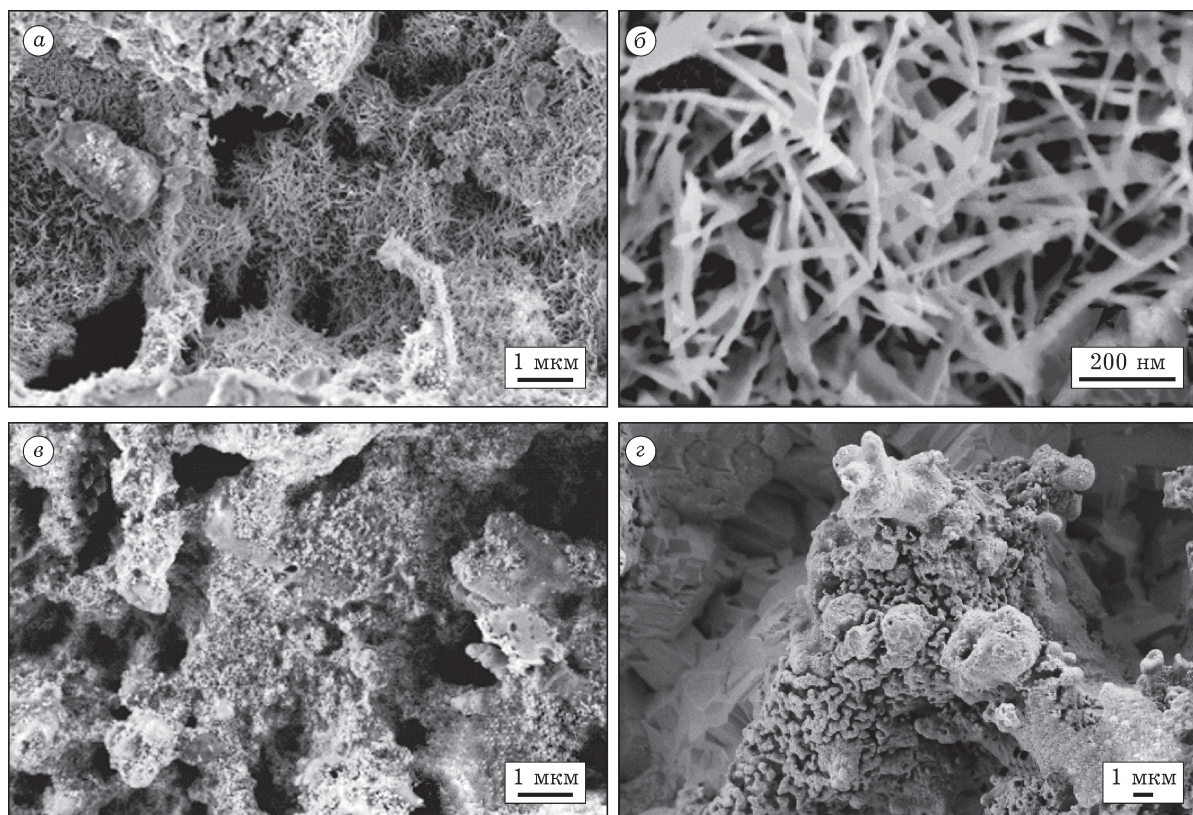


Рис. 2. СЕМ-изображения Mn-содержащих оксидных покрытий на титане, отожженных при различных температурах, °С: исходные (а, б), 600 (в), 900 (г).

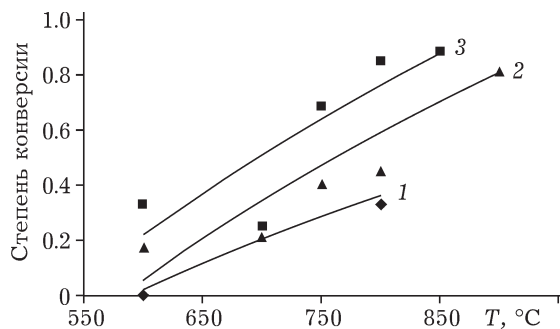


Рис. 3. Зависимость степени превращения нафталина от температуры в присутствии различных катализаторов: 1 – без катализатора, 2 – $\text{MnO}_x + \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2/\text{Ti}$, 3 – $\text{ZrO}_2 + \text{CeO}_x + \text{TiO}_2/\text{Ti}$.

после отжига при температурах выше 850°C – термодиффузия на поверхность (очевидно, через поры) титана и его окисление кислородом воздуха. При этом образуются геометрически правильные кристаллы.

В табл. 2 представлены результаты элементного анализа поверхности исследуемых Mn-содержащих структур. Видно, что отжиг образцов при 800°C не влияет на элементный состав поверхности. Однако, согласно данным рентгенофазового анализа, температурное воздействие на фазовый состав Mn-содержащих образцов значительно. Исходные Mn-содержащие структуры содержат оксид марганца Mn_2O_3 и TiO_2 в модификации рутил. После отжига образцов при 800°C обнаружены TiO_2 (в модификациях рутил и анатаз) и сложные соединения состава $\text{Mn}_7\text{O}_8(\text{SiO}_4)$. На поверхности образцов, отожженных при 900°C , происходит заметное перераспределение элементов: уменьшается количество марганца и кремния, при этом возрастает количество титана. Рентгенофазовый анализ выявил наличие на поверхности образцов только рутильной модификации TiO_2 .

На СЕМ-изображениях марганецсодержащих оксидных слоев на титане (рис. 2) видно, что поверхность марганецсодержащих структур неоднородна. На ней заметны впадины и поры различного размера, гранулы и сложные структуры, в углублениях между которыми наблюдаются тонкие “перьевидные” нанокристаллы (вискеры) (см. рис. 2, а, б).

После отжига при температурах 800°C и более поверхностная структура марганец-

содержащих образцов изменяется см. (рис. 2, в, з). Нановискеры не обнаружены; поверхность покрывается оплавленными образованиями. Очевидно, происходит термохимическая реакция, связанная с частичным растворением субстанции вискеров в расплаве. Это согласуется с результатами рентгенофазового анализа, согласно которым в результате высокотемпературного отжига образуются сложные марганецсодержащие силикатные структуры, оксид марганца отсутствует. Таким образом, отжиг марганецсодержащих покрытий приводит к перераспределению элементов по поверхности, кристаллизации оксидов титана и образованию новых сложных структур, что, очевидно, будет оказывать значительное влияние на каталитическую активность образцов.

Полученные результаты по каталитическому разложению нафталина в присутствии систем $\text{CeO}_x + \text{ZrO}_2 + \text{TiO}_2/\text{Ti}$ и $\text{MnO}_x + \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2/\text{Ti}$ представлены на рис. 3. Видно, что система $\text{CeO}_x + \text{ZrO}_2 + \text{TiO}_2/\text{Ti}$ проявляет каталитическую активность в реакции паровой конверсии нафталина: при температурах 800 – 850°C происходит практически полное его разложение, о чем свидетельствуют результаты термогравиметрического анализа ($X_{\text{нафт}} = 90\%$). Высокая активность системы $\text{CeO}_x + \text{ZrO}_2 + \text{TiO}_2/\text{Ti}$, очевидно, обусловлена наличием большого числа активных центров на ее поверхности, которые катализируют реакции, протекающие по гетеролитическому типу. На поверхности Ce-, Zr-содержащей системы присутствует фаза ZrTiO_4 , которая, согласно работам [26, 27], является твердой кислотой и обладает каталитической активностью в различных катализируемых кислотами реакциях, таких как изомеризация и крекинг алканов, гидратация и полимеризация алкенов. Кроме того, системы TiO_2 – ZrO_2 имеют развитую поверхностную площадь и высокую механическую прочность [28, 29]. Согласно данным элементного анализа (см. табл. 1), на поверхности исходных и отожженных при 800°C образцов присутствуют также смешанные или индивидуальные соединения циркония и церия. Смешанная оксидная система CeO_2 – ZrO_2 характеризуется заметными кислотными свойствами (Zr^{4+} и Ce^{4+} действуют как льюисовские кислотные центры) и катализирует реакции, про-

текающие по гетеролитическому типу. Кроме того, присутствие на поверхности CeO_2 , имеющего высокую кислородную емкость, способствует снижению скорости зауглероживания катализатора [30, 31].

Mn-содержащие катализаторы демонстрируют меньшую степень конверсии нафталина по сравнению с Ce-, Zr-содержащими покрытиями, что может быть связано как с иной природой каталитически активных центров на поверхности Mn-содержащих слоев, так и со значительным изменением их поверхности и образованием малоактивных сплавленных марганецсодержащих силикатов при высоких температурах. Тем не менее наличие этих систем способствует повышению степени паровой конверсии нафталина. Полученные данные можно использовать при оптимизации условий получения и свойств покрытий для применения в различных каталитических процессах, в том числе в газификации биомассы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей работе изучены состав, строение поверхности, в том числе после отжига при высоких температурах, и каталитическая активность в реакции паровой конверсии нафталина Ce-, Zr- и Mn-содержащих оксидных слоев на титане. Оксидные системы сформированы с использованием метода плазменно-электролитического оксидирования. Показано, что Ce-, Zr-содержащие структуры обладают высокой термической стабильностью: элементный, фазовый состав, строение поверхности практически не изменяются после отжига при 800 °С. Mn-содержащие оксидные структуры типа $\text{MnO}_x + \text{SiO}_2 + \text{TiO}_2/\text{Ti}$, полученные пропиткой кремнийсодержащих ПЭО-слоев на титане в водном растворе нитрата марганца с последующим отжигом при 500 °С, имеют достаточно развитую поверхность, покрытую нановискерами, которые не обнаруживаются после термической обработки. Наличие Mn-содержащих и Ce-, Zr-содержащих систем способствует повышению степени конверсии нафталина и может быть полезно при оптимизации условий получения и свойств покрытий с целью использования в различных каталитических процессах, в том числе в газификации био-

массы. Таким образом, показана перспективность использования нетрадиционного, технологического метода ПЭО для формирования каталитически активных систем в газификации биомассы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Dayton D. A. Review of the Literature on Catalytic Biomass Tar Destruction / Milestone Completion Report, Golden, CO, NREL/TP-510-32815, 2002. URL: <http://www.osti.gov/bridge> 33 p.
- 2 Darvell L. I., Heiskanen K., Jones J. M., Ross A. B., Simell P., Williams A. // *Catal. Today*. 2003. Vol. 81. P. 681–692.
- 3 Chen G., Andries J., Spliethoff H. // *Energy Conversion and Management*. 2003. Vol. 44. P. 2289–2296.
- 4 Abu El-Rub Z., Bramer E. A., Brem G. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2004. Vol. 43. P. 6911–6919.
- 5 Caballero M. A., Aznar M. P., Gil J., Martin J. A., Frances E., Corella J. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1997. Vol. 36. P. 5227–5239.
- 6 Jess A. // *Chem. Eng. Proc.* 1996. Vol. 35. P. 487–494.
- 7 Devi L., Ptasincki K. J., Janssen F. J. J. G., van Paasen S. V. B., Bergman P. C. A., Kiel J. H. A. // *Renew. Energy*. 2005. Vol. 30. P. 565–587.
- 8 Devi L., Ptasincki K. J., Janssen F. J. J. G. // *Biomass Bioenergy*. 2003. Vol. 24. P. 125–140.
- 9 Magrini-Bair K. A., Czernik S., French R., Parent Y. O., Chornet E., Dayton D. C., Feik C., Bain R. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2007. Vol. 318. P. 199–206.
- 10 Garcia L., French R., Czernik S., Chomet E. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2000. Vol. 201. P. 225–239.
- 11 Garcia T., Solsona B., Taylor S. H. // *Appl. Catal. B: Environ.* 2006. Vol. 66. P. 92–99.
- 12 Ndifor E. N., Garcia T., Solsona B., Taylor S. H. // *Appl. Catal. B: Environ.* 2007. Vol. 76. P. 248–250.
- 13 Bampenrat A., Meeyoo V., Kitiyanan B., Rangsunvigit P., Rirksomboon T. // *Catal. Commun.* 2008. Vol. 9. P. 2349–2352.
- 14 He H., Dai H. X., Au C. T. // *Catal. Today*. 2004. Vol. 90. P. 245–254.
- 15 Tomishige K., Asadullah M., Kunimori K. // *Catal. Today*. 2004. Vol. 89. P. 389–403.
- 16 Попова Н. М., Бурместров С. В. Применение катализаторов на металлических носителях в катализе. Каталитическое гидрирование и окисление, Алма-Ата: Наука КазССР, 1975. 140 с.
- 17 Sadykov V. A., Pavlova S. N., Bunina R. V., Alikina G. M., Tikhov S. F., Kuznetsova T. G., Frolova Yu. V., Lukashovich A. I., Snegurenko O. I., Sazonova N. N., Zolantseva E. V., Dyatlova Yu. N., Usol'tsev V. V., Zolotarskii I. A., Bobrova L. N., Kuz'min V. A., Gogin L. L., Vostrikov Z. Yu., Potapova Yu. V., Muzykantov V. S., Paukshtis E. A., Burgina E. B., Rogov V. A., Sobyenin V. A., Parmon V. N. // *Kinet. Catal.* 2005. Vol. 46. P. 227–250.
- 18 Tikhov S. F., Chernykh G. V., Sadykov V. A., Salanov A. N., Alikina G. M., Tsybulya S. V., Lysov V. F. // *Catal. Today*. 1999. Vol. 53. P. 639–646.
- 19 Patcas F., Krysmann W. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2007. Vol. 316. P. 240–249.

- 20 Rudnev V. S., Vasilyeva M. S., Kondrikov N. B., Tyrina L. M. // *Appl. Surf. Sci.* 2005. Vol. 252. P. 1211–1220.
- 21 Vasilyeva M. S., Rudnev V. S., Ustinov A. Yu., Korotenko I. A., Modin E. B., Voitenko O. V. // *Appl. Surf. Sci.* 2010. Vol. 257. P. 1239–1246.
- 22 Васильева М. С., Руднев В. С., Складенко О. Е., Тырина Л. М., Кондриков Н. Б. // *Журн. общ. химии.* 2010. Т. 80 С. 1247–1252.
- 23 Руднев В. С., Яровая Т. П., Кайдалова Т. А., Недозоров П. М. // *Неорган. материалы.* 2008. Т. 44. С. 672–676.
- 24 Руднев В. С., Килин К. Н., Малышев И. В., Яровая Т. П., Недозоров П. М., Попович А. А. // *Физико-химия поверхности и защита материалов.* 2010. Т. 46. С. 634–639.
- 25 Пат. 2367519 РФ, 2009.
- 26 Tanabe K., Misono M., Ono Y., Hattori H. *New Solids and Bases.* Tokyo: Kodansha-Elsevier, 1989. 199 p.
- 27 Yamaguchi T. // *Appl. Catal.* 1990. Vol. 61. P. 1–25.
- 28 Wang I., Chang W. F., Shiau R. J., Wu J. C., Chung C. C. // *J. Catal.* 1983. Vol. 83. P. 428–436.
- 29 Lahousse C., Aboulayt A., Maug F., Bachelier J., Lavalley J. C. // *Mol. Catal.* 1993. Vol. 84. P. 283–297.
- 30 Nagai Y., Yamamoto T., Tanaka T., Yoshida S., Nonaka T., Okamoto T., Suda A., Sugiura M. // *Catal. Today.* 2002. Vol. 74. P. 225–234.
- 31 Kozlov A., Kim H., Yezerets A., Andersen P., Kung H. H., Kung M. C. // *J. Catal.* 2002. Vol. 209. P. 417–426.