

УДК 66.097.1:661.666

## Целенаправленный синтез микромезопористых углерод-углеродных композитов для создания нанесенного цинкацетатного катализатора синтеза винилацетата нового поколения

О. Н. БАКЛАНОВА<sup>1,2</sup>, А. В. ЛАВРЕНОВ<sup>1</sup>, О. А. КНЯЖЕВА<sup>1</sup>, Г. В. ПЛАКСИН<sup>1</sup>, В. А. ЛИХОЛОБОВ<sup>1,2</sup>, Т. И. ГУЛЯЕВА<sup>1</sup>, В. А. ДРОЗДОВ<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения РАН,  
ул. Нефтезаводская, 54, Омск 644040 (Россия)

E-mail: baklanova@ihcp.oscsbras.ru

<sup>2</sup>Омский государственный технический университет,  
проспект Мира, 11, Омск 644050 (Россия)

### Аннотация

Изучен процесс модифицирования пористой структуры углеродного мезопористого носителя “Сибунит”, получаемого на основе технического углерода (сажи), путем введения фурфурилового спирта в технический углерод на стадии его грануляции. Оценено влияние условий модифицирования на текстурные характеристики модифицированного “Сибунита”. Показано, что введение фурфурилового спирта на стадии грануляции технического углерода позволяет дополнительно развить в “Сибуните” объем микропор до 0.17–0.26 см<sup>3</sup>/г. Установлено, что доля микропор существенно зависит от степени науглероживания, т. е. от количества осажденного пироуглерода. При степени науглероживания выше 60 % эффект модифицирования нивелируется, что не позволяет генерировать микропоры в материале в значительном количестве. На основании полученных результатов разработана модель строения модифицированного “Сибунита”.

**Ключевые слова:** технический углерод, фурфуроловый спирт, углеродный носитель, пироуглерод, пористая текстура, микропоры

### ВВЕДЕНИЕ

Пористые углеродные материалы широко применяются в каталитических, адсорбционных и электрохимических процессах. Основными достоинствами углеродных материалов являются их стойкость и стабильность в агрессивных средах, высокие значения удельной поверхности и возможность регулировать в широких пределах параметры пористой структуры. Важное преимущество углерода как носителя катализаторов состоит в инертности поверхности, что исключает протекание нежелательных побочных реакций, катализируемых носителем.

В настоящее время отечественная и мировая промышленность выпускает ограниченный ассортимент пористых углеродных материалов, используемых в качестве адсорбентов и катализаторов. В основном это микро-

пористые активные угли каменноугольного и растительного происхождения [1], свойства и текстура которых определяются как характеристиками исходного сырья, так и условиями приготовления углей. Применение активных углей в качестве носителей катализаторов ограничено их невысокой механической прочностью и высоким содержанием минеральных примесей [2]. В последние годы перечень каталитических процессов с применением углеродных материалов значительно расширился и, соответственно, возросла эффективность использования этих материалов [3]. Это обусловлено тем, что для каждого каталитического процесса используются главным образом синтетические углеродные материалы со специально подобранной и оптимизированной морфологией, пористой структурой, геометрической формой и размерами гранул.

Одними из наиболее востребованных катализаторов в ближайшее время могут стать нанесенные цинкацетатные катализаторы синтеза винилацетата из ацетилен и уксусной кислоты, что обусловлено развитием технологий получения дешевого ацетилен из природного газа. Получение винилацетата из ацетилен и уксусной кислоты в промышленности осуществляют с использованием в качестве катализатора ацетата цинка на активном угле при давлении около 1.1 атм и температуре свыше 170 °С. Реакцию проводят при 3–4-кратном избытке ацетилен и степени конверсии уксусной кислоты 50–70 % [4]. Катализатор готовят пропиткой углеродного измельченного носителя концентрированным раствором ацетата цинка (19–20 мас. %), затем его высушивают воздухом при 120–170 °С в течение 5–12 ч [5]. Техническими условиями приготовления катализатора нормируется содержание  $Zn(OAc)_2$  в пределах 26–32 мас. %, его начальная (не менее 25 г/(л · ч) при 170 °С) и конечная активность (не менее 125 г/(л · ч) при 200 °С) [6]. На активность и стабильность катализатора в значительной мере влияют текстура и природа поверхности носителя, определяющие режимы нанесения ацетата цинка на поверхность активных углей и распределение активного компонента в порах носителя.

В качестве носителей цинкацетатного катализатора в промышленности традиционно используются активированные угли, которые, с одной стороны, имеют необходимую для формирования высокой активности микропористость, а с другой, – крайне низкие механические свойства и неправильную форму частиц, что особенно критично для синтеза винилацетата в условиях реакторов с псевдооживленным слоем [7].

Например, для приготовления катализаторов для процессов с неподвижным слоем катализатора используют угли марок АГН-1, АГН-2, АГН-3, для процессов в кипящем слое – угли марок АРД, АРД-2. Используемые угли характеризуются высоким значением сорбционного объема (до 0.6 см<sup>3</sup>/г), содержащего около 50 об. % микропор и примерно 10 об. % мезопор, и низким значением прочности на истирание (~70 %) [8].

Среди выпускаемых сегодня в опытно-промышленных условиях углеродных материалов наиболее подходящими для приготовления цинкацетатных катализаторов могут стать композиты типа “Сибунит”, для которых характерны высокая прочность на истирание и почти идеальная сферичность микрогранул. Однако мезопористая структура “Сибунита” [9, 10] неоптимальна для катализаторов синтеза винилацетата, что затрудняет его применение в качестве носителя для цинкацетатного катализатора

В данной работе для увеличения доли микропор при синтезе “Сибунита” предложено добавлять на стадии мокрой грануляции технического углерода водный раствор фурфуролилового спирта (ФС). Известно [11], что ФС смешивается с водой в любых соотношениях, образуя гомогенные растворы. При повышении температуры ФС участвует в реакции поликонденсации, образуя линейные макромолекулы. Дальнейшее повышение температуры и отсутствие окислителей приводят к трехмерной сшивке линейных макромолекул и образованию сетчатого нерастворимого и неплавкого полимера – полифурфуролилового спирта. Далее в процессе синтеза “Сибунита” на стадии термообработки из полифурфуролилового спирта образуется микропористый углерод с узким распределением пор по размерам и средним размером микропор 0.6–0.8 нм. Таким образом, введение в технический углерод на стадии грануляции ФС может способствовать повышению микропористости “Сибунита”.

Цель настоящей работы – изучение процесса формирования пористой структуры “Сибунита” при введении ФС в технический углерод на стадии его гранулирования и оценка влияния условий синтеза на текстурные характеристики носителя.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для приготовления углеродного микропористого носителя выбран гранулированный технический углерод (ТУ) марки П-145. Ниже приведены его текстурные характеристики:

Средний размер частиц ( $d_n$ ), нм	18
Удельная поверхность по БЭТ, м <sup>2</sup> /г	114
Объем микропор по сравнительному методу, см <sup>3</sup> /г	0.003
Удельный объем пор, см <sup>3</sup> /г	0.820
В том числе доля пор с размерами, нм:	
<3	0.18
3–5	0.004
5–50	0.250
5–90	0.500
>90	0.066

Выбор данной марки ТУ сделан на основании предыдущих исследований [12, 13], где было показано, что для “Сибунита”, полученного из ТУ марки П-145, средний размер пор составляет менее 10 нм.

Для оценки влияния способа приготовления гранул формование гранул ТУ осуществляли двумя способами:

1. Методом окатывания в горизонтальном смесителе-грануляторе периодического действия объемом 10 дм<sup>3</sup>. Технический углерод в количестве 1 кг засыпали в смеситель-гранулятор и добавляли 10–16 % водный раствор ФС при соотношении раствор : ТУ, равном 1 : 1. Установлены следующие параметры процесса гранулирования: частота вращения лопастей смесителя-гранулятора 750 мин<sup>-1</sup>, время гранулирования 3 мин.

2. Методом плунжерной экструзии. В этом случае из ТУ, водного раствора ФС и технологических добавок в лопастном смесителе при перемешивании в течение 15 мин готовили пластичную пасту. Далее ее экструдировали через фильеру диаметром 0.6 мм. Экструдаты высушивали и измельчали на гранулы с длиной по образующей 0.3–0.6 мм.

После гранулирования продукт высушивали при температуре 40–60 °С и рассеивали на ситах с размерами ячеек 0.3 и 0.5 мм.

После стадии грануляции и экструдирования высушенные и рассеянные гранулы подвергали термообработке в несколько этапов в воздушной, инертной и окислительной средах.

Для проведения термообработки гранул ТУ использовалась лабораторная установка, которая включает в себя цилиндрический кварцевый реактор с объемом реакционной зоны 0.5 дм<sup>3</sup> (частота вращения 5–10 мин<sup>-1</sup>). Температура в реакторе поддерживается с точностью ±2 °С за счет использования внешнего электронагревателя. В реактор могут по-

даваться любые неорганические (инертные) и углеводородные газы, а также водяной пар, причем как отдельно, так и в смеси. Водяной пар поступает в реактор через дополнительный подогреватель из испарителя. Подача газов контролируется ротаметрами, подача водяного пара – по массе воды, поступающей в испаритель.

Первую стадию термообработки – поликонденсацию ФС, введенного в состав пластичной углеродной пасты, – проводили при выдержке гранул ТУ при температуре 60–80 °С на воздухе в течение 6–8 ч.

Вторую стадию термообработки – трехмерную сшивку макромолекул полифурфурилового спирта – проводили в инертной атмосфере при температурах 160–300 °С в течение 4–6 ч.

Третью стадию термообработки – пиролиз полифурфурилового спирта – проводили в инертной среде при подъеме температуры от 300 до 800 °С со скоростью 1–2 °С/мин и выдержкой при конечной температуре в течение 1–3 ч.

Завершающими стадиями термообработки были науглероживание и активация, которые аналогичны стадиям, применяемым в опытно-промышленной технологии “Сибунита” [10]. При этом главной целью этапа науглероживания было отложение на углеродном каркасе материала пиролитического углерода, образующегося при термическом пиролизе газообразной среды. В результате осаждения пироуглерода на поверхность гранул их прочность возрастает до 100–200 кг/см<sup>2</sup>, при этом материал приобретает химическую и термическую устойчивость, а его плотность возрастает в 1.5–2 раза. В то же время снижаются сорбционные показатели: удельная поверхность составляет 10–30 м<sup>2</sup>/г, а адсорбционный объем пор не превышает 0.2 см<sup>3</sup>/г. Процесс науглероживания проводили при температуре 800–850 °С, объемной скорости подачи углеводородного газа 8–10 л/ч; газ-носитель – аргон, объемная скорость подачи инертного газа – 50–70 л/ч. В ходе данного этапа термообработки формируются низкопористые углеродные гранулы, обладающие высокой прочностью (более 100 кг/см<sup>2</sup>). После завершения процесса науглероживания образец охлаждали в инертной атмосфере до температуры 100–120 °С. Для каждого образца фикс-

сировали привес массы, или степень науглероживания (уплотнения)  $\Delta m_1$ :

$$\Delta m_1 = (m_{\text{наугл}} - m_{\text{исх}}) / m_{\text{исх}} \cdot 100 \%$$

где  $m_{\text{исх}}$  – масса исходного образца, г;  
 $m_{\text{наугл}}$  – масса образца после науглероживания, г.

Уплотненные пироуглеродом образцы активировали водяным паром при температуре 850–900 °С и объемной скорости подачи водяного пара 0.2–0.8 л/ч. После завершения процесса активации образец охлаждали в инертной атмосфере до температуры 100–120 °С. Для каждого образца оценивали обгар материала  $\Delta m_2$ , или убыль массы по формуле

$$\Delta m_2 = (m_{\text{наугл}} - m_{\text{акт}}) / m_{\text{наугл}} \cdot 100 \%$$

где  $m_{\text{акт}}$  – масса образца после активации, г.

В процессе проведения экспериментов температурные режимы на всех стадиях термообработки, состав и объемный расход газовой смеси (углеводороды + инертный газ) на стадии науглероживания, а также состав и объемный расход активирующей смеси на стадии активации оставались постоянными. Изменялись только время науглероживания и время активации.

Для сравнения текстурных показателей немодифицированного углеродного материала из ТУ марки П-145 методом окатывания и экструзионным методом получены образцы носителей без введения ФС.

Анализ параметров текстуры углеродных пористых материалов проводили адсорбционным методом по сопоставлению изотерм адсорбции–десорбции стандартного адсорбтива (азота) при –195.7 °С на анализаторе ASAP-2020 (Micromeritics). Перед адсорбционными измерениями образцы тренировали в вакууме при 300 °С в течение 10–12 ч. Расчеты удельной поверхности по БЭТ ( $S_{\text{БЭТ}}$ ) выпол-

нялись в интервале равновесных относительных значений паров азота  $P/P_0 = 0.05–0.20$  по изотерме адсорбции. При расчете удельной поверхности значение молекулярной площади азота в заполненном монослое принималось равным 0.162 нм<sup>2</sup>. Значения адсорбционного объема пор  $V_s$  определяли по величине адсорбции азота при  $P/P_0 = 0.990$ . Объем микропор  $V_{\text{mi}}$  определяли сравнительным  $\alpha_s$ -методом, применяя стандартную изотерму адсорбции азота на неграфитированной саже Cabot [14]. Распределение пор по размерам рассчитывали по общепринятому методу ВЖН [15].

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены текстурные показатели “Сибунита”, полученного на основе ТУ марки П-145. Видно, что исследуемые образцы различаются по степени уплотнения почти в три раза (от 60 до 175 %). Степень обгара для них сохраняется примерно на одном уровне и составляет 25–43 %. Для гранул со степенью уплотнения 60 % удельный объем пор равен 0.75 см<sup>3</sup>/г. Увеличение степени уплотнения до 120–175 % приводит к снижению объема пор до 0.51–0.45 см<sup>3</sup>/г.

Объем микропор в этих случаях составляет всего около 0.04–0.10 см<sup>3</sup>/г, т. е. доля микропор, рассчитанная как

$$(V_{\text{mi}}/V_s) \cdot 100 \%$$

в адсорбционном удельном объеме пор не превышает 8–13 %. Таким образом, использование ТУ марки П-145 не приводит к увеличению доли микропор в “Сибуните”.

Учитывая вышеизложенное, в состав углеродной пасты на стадии формования вво-

ТАБЛИЦА 1

Текстурные показатели “Сибунита” на основе технического углерода марки П-145

Способ гранулирования	Степень уплотнения, %	Степень обгара, %	$S_{\text{БЭТ}}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_s$ , см <sup>3</sup> /г	$V_{\text{mi}}$ , см <sup>3</sup> /г
Окатывание	60	25	370	0.75	0.10
	120	25	346	0.45	0.06
	120	43	387	0.50	0.04
Экструзия	175	32	437	0.51	0.06

Примечание. Здесь и в табл. 2, 3:  $S_{\text{БЭТ}}$  – удельная поверхность;  $V_s$  – удельный объем пор;  $V_{\text{mi}}$  – удельный объем микропор.

дили ФС в количестве 5–15 % и проводили стадии его полимеризации и карбонизации с последующими стадиями науглероживания и активации. Следует отметить, что реологическое поведение углеродных паст, содержащих ФС, на стадии формования углеродных элементов сопровождалось некоторыми особенностями. Так, при формовании методом экструзии через фильеру диаметром 0.6 мм вязкость углеродной пасты постепенно возрастала, о чем свидетельствовало более чем двукратное увеличение давления формования – до 100 кг/см<sup>2</sup>. Возрастание вязкости пластичных композиций под действием сдвигового напряжения называется дилатансией. Подобное поведение для углеродных композиций было описано ранее в работе [16]. Авторы связывают наличие дилатансии с формированием в пластичной углеродной композиции своеобразных цепочечных структур. Наличие ФС в составе углеродной экструдированной композиции усиливает этот процесс, причем увеличение содержания ФС в пасте приводит к более резкому проявлению дилатансии на стадии формования углеродных элементов. При содержании ФС более 15 % экструзия углеродной композиции через фильеру диаметром 0.6 мм практически невозможна. При формовании сферических гранул методом окатывания при времени грануляции более 3 мин минимальный размер гранул составляет 0.5–0.8 мм, а при содержании ФС выше 15 % углеродная композиция налипает на лопасти вращающегося ротора, и образования сферических гранул не проис-

ходит. В табл. 2 приведены параметры пористой текстуры образцов “Сибунита” на основе ТУ марки П-145, в состав которого на стадии формования вводили ФС в количестве 5.1–15.4 %. Степень науглероживания всех образцов была примерно одинаковой и составляла 48–60 %. Для сравнения в табл. 2 приведены текстурные характеристики “Сибунита”, полученного без введения ФС и с его использованием. Видно, что введение ФС в количестве 5.1 % приводит к некоторому увеличению как удельной поверхности, так и удельного объема пор. При этом объем микропор сопоставим с объемом пор для образца, полученного без ФС, с их вкладом на уровне 8–12 %. Однако увеличение содержания ФС в формовочной пасте до 6.8–15 % приводит к увеличению доли микропор в готовом носителе в 1.5–3 раза, и их вклад уже составляет 19–28 % от удельного объема пор.

В табл. 3 представлены данные по влиянию степени уплотнения материала и его обгара на развитие микро- и мезопористой составляющей модифицированных образцов активированного “Сибунита”. Видно, что увеличение степени уплотнения более 100 % приводит к резкому снижению объема микропор до уровня, характерного для немодифицированного “Сибунита”, причем этот уровень не зависит от степени обгара. Общий удельный объем пор также снижается. Для образцов со степенью уплотнения менее 62 % существенное влияние на присутствие микропор в текстуре модифицированного “Сибунита” оказывает степень обгара уплотнен-

ТАБЛИЦА 2

Влияние содержания фурфуроливого спирта (ФС) в формовочной пасте на текстурные показатели модифицированного “Сибунита”

Массовая доля ФС, %	Степень уплотнения, %	Степень обгара, %	$S_{\text{ВЕТ}}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_s$ , см <sup>3</sup> /г	$V_{\text{mi}}$ , см <sup>3</sup> /г	Доля пор, см <sup>3</sup> /г с размерами, нм		
						3–5	5–50	50–90
–	60	25	370	0.75	0.09	0.04	0.32	0.36
5.1	59	37	580	1.03	0.08	0.13	0.69	0.04
6.8	48	54	835	1.37	0.26	0.08	0.38	0.48
8.8	48	24	481	0.60	0.17	0.03	0.11	0.22
9.3	62	24	650	0.87	0.23	0.05	0.57	0.01
15.4	60	47	692	0.89	0.25	0.07	0.37	0.19
15.4	60	57	767	1.13	0.21	0.15	0.34	0.32

Примечание. Обозн. см. табл. 1.



ТАБЛИЦА 3

Влияние степени уплотнения и степени обгара на текстурные показатели модифицированного “Сибунита”

Степень уплотнения, %	Степень обгара, %	$S_{\text{ВЕТ}}$ , $\text{м}^2/\text{г}$	$V_s$ , $\text{см}^3/\text{г}$	$V_{\text{mi}}$ , $\text{см}^3/\text{г}$	Доля пор, $\text{см}^3/\text{г}$ с размерами, нм		
					3–5	5–50	50–90
48	24	481	0.63	0.15	0.03	0.11	0.22
48	54	835	1.37	0.26	0.08	0.38	0.48
62	24	650	0.87	0.23	0.05	0.57	0.01
62	27	798	1.16	0.21	0.12	0.66	0.10
60	47	692	0.89	0.25	0.07	0.37	0.19
60	57	767	1.13	0.21	0.15	0.34	0.32
109	33	333	0.43	0.06	0.11	0.15	0.10
109	54	579	0.90	0.02	0.22	0.41	0.157
122	25	346	0.45	0.06	0.11	0.17	0.06
175	32	437	0.51	0.06	0.07	0.16	0.07

Примечание. Обозн. см. табл. 1.

ного материала на стадии активации. Как видно из данных табл. 3, повышение степени обгара от 24 до 54 % для образца со степенью уплотнения 48 % приводит к развитию микропор почти в 1.7 раза. Для образца со степенью уплотнения 60–62 % и степенью обгара до 24–27 % объем микропор сразу же достигает 0.21–0.23  $\text{см}^3/\text{г}$ , и дальнейшее повышение степени обгара в незначительной мере влияет на их развитие. В то же время при увеличении степени обгара удельный общий объем пор в среднем существенно возрастает, как это наблюдается и при синтезе “Сибунита” по традиционной технологии [10]. Помимо этого при увеличении степени обгара более 54 % независимо от степени уплотнения возрастает доля крупных мезопор с размером более 50 нм. Однако для образцов со степенью уплотнения порядка 48 и >100 % дополнительно наблюдается прирост в области мезопор с размером 5–50 нм. Эти два фактора, скорее всего, и обуславливают резкое возрастание как суммарного объема пор, так и удельной поверхности.

На рис. 1 приведена зависимость изменения объема микропор от степени уплотнения модифицированного “Сибунита” для всех экспериментальных образцов, независимо от способа формования и количества введенного ФС. Видно, что увеличение степени уплотнения, т. е. увеличение количества осажденного пироуглерода на поверхности ТУ,

нивелирует результаты модифицирования текстуры за счет введения ФС, а текстурные характеристики углеродного материала в этом случае становятся сопоставимы с текстурными характеристиками “Сибунита”, полученного по традиционной технологии.

Приведенная на рис. 2 модель строения модифицированного “Сибунита” согласуется с нашими выводами.

Фурфуроловый спирт, введенный в состав дисперсионной среды, в процессе приготовления пластичной пасты и ее последующего формования равномерно распределяется на границах частиц и агрегатов технического углерода. Дальнейшие стадии термообработки: сушка, полимеризация и карбонизация –

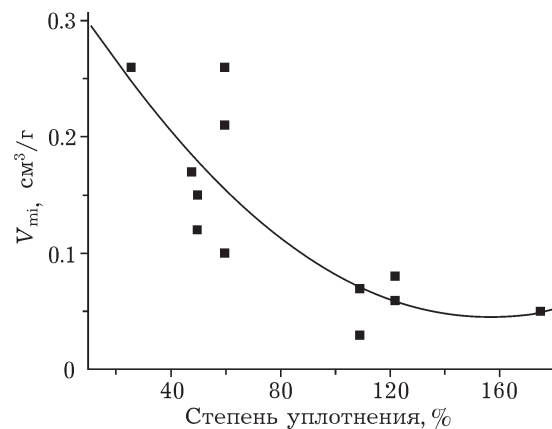


Рис. 1. Зависимость изменения объема микропор от степени уплотнения модифицированного “Сибунита”.

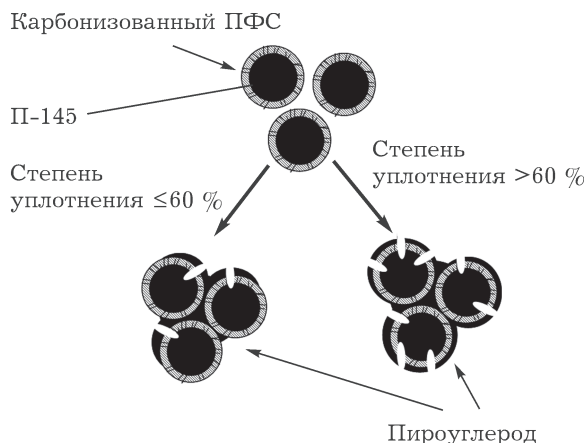


Рис. 2. Модель строения модифицированного “Сибунита”.

способствуют закреплению нанесенного слоя и формированию в нем развитой системы микропор [17, 18]. Проведение стадии уплотнения модифицированного “Сибунита” приводит к частичному или полному покрытию поверхности пироуглеродом. При этом соответствующим образом закрывается и микропористый слой, образованный при карбонизации полифурфуролового спирта. Последующая активация приводит к развитию мезопористой структуры в материале. Таким образом, в текстуре модифицированного “Сибунита” с невысокой степенью уплотнения (60–70 %) и степенью обгара 40–50 % доля микропор составляет примерно 18–28 %. Увеличение степени уплотнения до уровня 80–100 % и выше, очевидно, приводит к полному закрытию микропор пироуглеродом. Дальнейшая активация таких образцов даже при высоких степенях обгара (например, 54 %) не приводит к развитию микропористости в материале: объем микропор в этом случае не превышает 13 %.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Модифицирование технологии приготовления “Сибунита” путем введения на стадии гранулирования технического углерода фурфуролового спирта в количестве 5–15 % от массы технического углерода способствует формированию в “Сибуните” микропор с объемом 0.23–0.26 см<sup>3</sup>/г, или до 19–28 % от общего объема пор. Традиционная технология

была усовершенствована посредством важной и продолжительной стадии термообработки гранулированного технического углерода в инертной среде в диапазоне температур 90–500 °С. Эта стадия необходима для формирования на поверхности технического углерода трехмерношпиготого полимера – полифурфуролового спирта, без образования, карбонизации и активации которого невозможно развитие микропор в “Сибуните”. Установлено, что для модифицированной технологии получения “Сибунита” формирование микропористой структуры и получение максимальной доли микропор (20–28 об. %) возможны только при определенных значениях степени уплотнения (~60 мас. %) и активации (~40–50 мас. %) углеродного композита. Отклонение от оптимальных параметров режима приготовления носителя на стадиях полимеризации фурфуролового спирта, уплотнения технического углерода и активации композита может привести к резкому снижению объема микропор или к невозможности развития микропористой структуры в “Сибуните”. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности модифицирования технологии и целесообразности продолжения работ по модифицированию технологии получения “Сибунита” с использованием других органических модификаторов, например фенолформальдегидных олигомеров.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Кольшкн Д. А., Михайлов К. К. Активные угли. Ленинград: Химия, 1972.
- 2 Van de Sandt, Wiersma A., Makkee M., Beccum H. van, Moulijn J. A. // Appl. Catal. A. 1998. Vol. 173. P. 161.
- 3 Bashkova S., Xianxian Wu F. B., Armstrong T. R., Schwartz V. // Carbon. 2007. Vol. 45, No. 6. P.1354.
- 4 Романчук С. В., Малахин В. А. // Кинетика и катализ. 1995. Т. 36, № 2. С. 303–310.
- 5 Kawaguchi T., Nakagawa J., Wakasugi T. // Appl. Catal. 1987. Vol. 32. P. 23–36.
- 6 Kawaguchi T., Nakagawa J., Wakasugi T. // Appl. Catal. 1988. Vol. 36. P. 67–79.
- 7 Mondal K. C., Cele L. M., Witcomb M. J., Coville N. J. // Catal. Commun. 2008. Vol. 8. P. 494.
- 8 Активные угли АГН. ТУ 6-16-2206-77.
- 9 Likhobobov V. A., Fenelonov V. B., Okkel L. G., Avdeeva L. B., Zaikovskii V. I., Kuvshinov G. G., Semikolenov V. A., Duplyakin V. K., Baklanova O. N. and Plaksin G. V. // React. Kinet. Catal. Lett. 1995. Vol. 54, No. 2. P. 381–411.
- 10 Pat. 4978649 US, 1990.
- 11 Burket C. L., Rajagopalan R., Marencic A. P., Dronvajjala K., Foley H. C. // Carbon. 2006. Vol. 44. P. 2957–2963.

- 12 Бакланова О. Н., Лихолобов В. А., Цеханович М. С., Давыдова В. Ю., Чиркова О. А., Дроздов В. А., Сурувикин Ю. В. // Катализ в пром-сти. 2009. № 2. С. 38–42.
- 13 Плаксин Г. В. // Химия уст. разв. 2001. Т. 9, № 5. С. 609–620.
- 14 Kruk M., Jaroniec M., Gadkaree K. P. // J. Colloid Interface Sci. 1997. Vol. 192. P. 250–256.
- 15 Barrett E. P., Joiner L. G., Halenda P. H. // J. Amer. Chem. Soc. 1951. Vol. 73. P. 373.
- 16 Бакланова О. Н., Плаксин Г. В., Дуплякин В. К. // Химия уст. разв. 2000. Т. 8, № 6. С. 667–674.
- 17 Glover T., Dunne K., Davis R., LeVan M. // Micropor. Mesopor. Materials. 2008. Vol. 111. P. 1–11.
- 18 Ma Z., Kyotani T., Tomita A. // Carbon. 2002. Vol. 40. P. 2367–2374.