

УДК 544.23.022, 544.478.02

DOI: 10.15372/ChUR20170105

Разработка методов приготовления сульфокислотных углеродных материалов из отходов нефтехимических производств

А. П. КОСКИН¹, Э. И. КАРЫЧЕВА², Д. А. ЗЮЗИН¹, А. В. НАРТОВА^{1,2}, Ю. В. ЛАРИЧЕВ^{1,2}¹Институт катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения РАН, Новосибирск, Россия

E-mail: koskin@catalysis.ru

²Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

Аннотация

Исследован альтернативный способ совместной утилизации кислых гудронов (высокосернистый нефтехимический отход) с отходами лесохимической промышленности и сельского хозяйства, при котором не требуется дополнительная нейтрализация или улавливание продуктов разложения серной кислоты. При термической обработке смеси кислого гудрона (смесь серной кислоты и тяжелых нефтяных фракций), темплата (высокозольная биомасса) и связующего (фурфурол, формальдегид или резорцинол) получены сульфатированные углеродные материалы, применимые в качестве катализаторов для широкого ряда кислотно-катализируемых процессов. Влияние методов синтеза на кислотные и текстурные характеристики материалов исследовано методами БЭТ, ТГА, РФА, РФЭС и ИК-спектроскопией. Установлены оптимальные условия для получения углеродных материалов с развитой удельной поверхностью (до 168 м²/г) и высокой концентрацией сульфогрупп (до 4.55 мас. % SO₃H). Показано, что введение темплата позволяет повысить температуру прокаливания (с 225 до 275 °С), которая необходима для достижения высокой удельной поверхности, без снижения кислотности (концентрации сульфогрупп) итоговых образцов. Каталитические свойства полученных сульфатированных углеродных материалов протестированы в модельной каталитической реакции этерификации энантовой кислоты метанолом.

Ключевые слова: кислые гудроны, утилизация кислых гудронов, сульфатированные углеродные материалы, высокозольная биомасса

ВВЕДЕНИЕ

В химических процессах производства товарных нефтепродуктов широко распространён сернокислотный метод очистки, который сопровождается значительными потерями продукта и образованием трудно утилизируемых крупнотоннажных отходов – кислого гудрона [1]. В России объёмы прудовых кислых гудронов (ПКГ), накапливаемых в прудах-отстойниках, превышают 1 млн т. Прудовые кислые гудроны содержат до 70 % непрореагировавшей серной кислоты, сульфокислоты, парафиновые, нафтеновые, ароматические углеводороды и другие органические

вещества. Известные сегодня технологии утилизации и переработки ПКГ [2–4] имеют низкую экономическую эффективность. Основная проблема при переработке кислых гудронов связана с наличием серной кислоты, которая при температурах переработки выше 300 °С начинает испаряться и разлагаться. Это приводит не только к коррозии оборудования, но и к необходимости улавливания сернистых газов.

В данной работе развивается альтернативный метод утилизации ПКГ, который предполагает использование кислых гудронов без очистки от остатков серной кислоты в качестве предшественника для получения углерод-

ных сульфатированных материалов (УСМ) в одну стадию. В ряде промышленных процессов (синтез биодизельного топлива [8, 9], переработка биомассы [10, 11], алкилирование ароматических соединений [12] и др.) УСМ играют роль недорогого гетерогенного кислотного катализатора [6, 7], позволяющего исключить гомогенные минеральные кислоты из каталитических процессов. Традиционные методы синтеза УСМ основаны на приготовлении карбонизованного предшественника и его последующем сульфировании (например, [8] – сульфирование карбонизованных сахаров и биомасс) либо на одновременном проведении карбонизации и сульфирования исходного предшественника. Недостатком первого метода является инертность сульфлируемого предшественника и, как следствие, низкая концентрация поверхностных сульфогрупп в итоговом УСМ. При одновременном сульфировании–карбонизации полиароматических соединений (нафталин и др.) [13, 14] удалось достичь наиболее высоких для УСМ концентраций сульфогрупп, однако текстурные характеристики материала оказались низкими ($1\text{--}2\text{ м}^2/\text{г}$). Синтез сульфатированных углеродных материалов из кислых гудронов удобно проводить по второму методу, так как в составе ПКГ содержится значительное количество ($>60\text{ мас. \%}$) полиароматических соединений (асфальтенов и пр.).

Ранее было показано [5], что УСМ из кислых гудронов можно получать путем сополимеризации асфальтенов и смол, присутствующих в кислых гудронах, аналогично получению нефтеполимерных и фенолформальдегидных смол. Это позволило получить компактный материал и связать большое количество серной кислоты в углеродсодержащей матрице.

В данной работе с целью повышения текстурных характеристик материалов исследовано введение на стадии синтеза УСМ различных связующих и темплатных добавок (высокозольные биоматериалы) – крупнотоннажных отходов сельского хозяйства и лесохимической промышленности (рисовая шелуха, сульфатный лигнин, торф, сапропель и др.). В ходе работы исследовано влияние условий синтеза УСМ на кислотность (концентрация поверхностных сульфогрупп) и текстурные характеристики итоговых материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Подготовка модельных кислых гудронов

Модельный кислый гудрон (МКГ) получали растворением/расплавом битума (коммерческий образец БН 70/30; содержание ароматических соединений $>60\%$) в тяжелой нефтяной фракции (ОАО “Татнефть”, Татарстан) при температуре $80\text{ }^\circ\text{C}$. Далее к полученной смеси (МКГ) при перемешивании добавляли серную кислоту (98%) в количестве 50 мас. \% и нагревали при температуре $80\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 5 ч . В итоговой смеси (s-МКГ) содержание серной кислоты составляло не менее 40 мас. \% . Состав s-МКГ приблизительно соответствовал составу типичного высокосернистого ПКГ.

Синтез сульфатированных углеродных материалов из модельных ПКГ

Для получения УСМ смесь s-МКГ (либо МКГ) смешивали со связующим (фурфурол, формальдегид или резорцинол) в соотношении кислый гудрон/связующее = $1 : 10\text{ г/ммоль}$ и тщательно перемешивали до образования однородной массы. Далее полученную массу при перемешивании нагревали до $150\text{ }^\circ\text{C}$. В течение 10 мин происходила реакция полимеризации и образовывался твердый сыпучий продукт – s-МКГ-с (МКГ-с). Затем образец промывали соляной кислотой (1 моль/л), дистиллированной водой и прокачивали в токе инертного газа (N_2) при температурах $200\text{--}300\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2 ч . Таким образом получены образцы s-МКГ-сх (МКГ-сх), где x – температура прокачивания. В случае использования темплатов и дополнительных порообразующих агентов соответствующие добавки вводились на стадии смешения МКГ со связующим. Соотношение кислый гудрон/темплат составляло $2 : 1$ (по массе). В качестве темплатов исследовались: рисовая шелуха (Краснодарский край), сапропель (оз. Горькое, Омская обл.), торф низинный и торф верховой (Васюганские болота, Томская обл.), молотый мискантус (ИЦиГ, Новосибирск), лигнин сульфатный (Байкальский ЦБК, Иркутская обл.), лигнин гидролизный (Архангельский ЦБК, Архангельская обл.). Данные по зольности образцов приведены в табл. 1. При

использовании порошков металлов (Zn, Fe или Al) содержание добавки составляло 5 мас. % от массы s-МКГ.

Физико-химические методы исследования

Измерение удельной поверхности образцов проводилось в динамическом варианте по многоточечному методу БЭТ по адсорбции Ar (СОРБИ N.4.1 ЗАО “МЕТА”).

Термогравиметрический анализ (ТГА) образцов проводили на приборе Netzsch STA 449C-Jupiter. Кривые ТГА записаны в диапазоне температур 25–1000 °С. Нагрев осуществлялся либо в потоке воздуха, либо в инертной газовой среде (He) при скорости газа 15 см³/мин и при скорости нагрева 10 °С/мин. Для анализа 20 мг образца загружали в корундовый тигель, в качестве образца сравнения использовали прокаленный оксид алюминия.

Элементный анализ (CHNS) проводили на универсальном элементном анализаторе Vario El Cube (Elementar Analysensysteme GmbH, Германия), оснащенный детектором по теплопроводности. В процессе сжигания образца в токе кислорода при температуре 1170 °С (продолжительность анализа 10 мин) в пробе определяли углерод, водород, серу и азот в диапазоне концентраций от 0.01 до 100 %. Пробу анализировали не менее трех раз с последующим усреднением полученных данных.

Дифракционные картины образцов получены на дифрактометре ARL X'TRA с длиной волны 1.54184 Å сканированием по точкам с использованием CuK_α -излучения. Интервал сканирования равен 10–90° (шкала 2 θ), шаг сканирования 0.05°, время накопления сигнала в точке 5 с.

ИК-спектры образцов записаны на спектрометре Vertex 70v Bruker, оборудованном специальной алмазной ячейкой (Specac, Ltd., UK) для съемки непрозрачных образцов в варианте нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). При съемке использовался охлаждаемый жидким азотом HgCdTe-детектор. Спектры записывались в диапазоне от 5000 до 370 см⁻¹ с разрешением 4 см⁻¹. Количество сканов во всех случаях было равным 128. Полученные спектры корректировались с учетом среднего коэффициента преломле-

ния ($n = 1.5$) на прилагаемом программном обеспечении.

Спектры РФЭС записаны на электронном спектрометре Escalab High Pressure (фирма Vacuum Generators, Великобритания) с использованием немонахроматизированного MgK_α -излучения ($h\nu = 1253.6$ эВ, 150 Вт).

Тестирование каталитической активности УСМ в реакции этерификации энантовой кислоты

В качестве модельного теста каталитической активности полученных образцов использовалась реакция этерификации энантовой кислоты ($\text{C}_6\text{H}_{13}\text{COOH}$, Fluka, 99 %) абсолютным метанолом (CH_3OH , Fluka, 99.9 %). В коническую колбу, снабженную обратным холодильником, загружалось 2.7 мл метанола, 3 мл энантовой кислоты (2 : 1, моль/моль) и 0.5 г катализатора. Реакция велась при температуре 80 °С, при перемешивании (500 мин⁻¹). После 2 ч реакцию прекращали, катализатор отфильтровывали и определяли степень конверсии исходного субстрата по титрованию аликвоты (0.1 мл) реакционной смеси 10 % раствором NaOH.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние темплатов и связующих на текстурные характеристики УСМ

Для улучшения текстурных характеристик УСМ исследовано введение на стадии синтеза различных связующих и темплатных добавок – крупнотоннажных отходов сельского хозяйства и лесохимической промышленности. Предполагалось, что темплаты растительного происхождения существенно улучшат текстурные характеристики, поскольку при относительно невысоких температурах обработки из них можно получать высокопористые и высокоповерхностные сорбенты (рисовая шелуха [15], сапропель [16]). Данный способ является недорогим аналогом метода *hard-template*, используемого в препаративном синтезе пространственно организованных материалов [17].

Предварительно было показано [5], что использование сополимеризующихся связую-

ТАБЛИЦА 1

Влияние темплатов на удельную поверхность образцов УСМ (s-МКГ-с300)

| Темплат (добавка) | Зольность | $S_{уд}$ | Темплат (добавка) | Зольность | $S_{уд}$ |
|-------------------|------------------|-------------------|--------------------|------------------|-------------------|
| к смеси s-МКГ | темплата, мас. % | м ² /г | к смеси s-МКГ | темплата, мас. % | м ² /г |
| Исходный МКГ | 0.1–0.3 | – | Мискантус | 3.3 | 5 |
| Без темплатов | 0.1–0.3 | 4 | Лигнин сульфатный | 2.8 | 6 |
| Рисовая шелуха | 19.5 | 36 | Лигнин гидролизный | 1.9 | 7 |
| Сапрпель | 64.3 | 168 | Цинк | – | 140 |
| Торф верховой | 6.0 | 6 | Железо | – | 20 |
| Торф низинный | 29.0 | 156 | Алюминий | – | 15 |

Примечания. 1. Образцы получены нагреванием (150 °С) смеси s-МКГ–фурфурол–темплат и последующего прокаливания при 300 °С. 2. Исходная смесь битум – тяжелая нефть без добавок серной кислоты, темплатов и прокаливания.

щих позволяет улучшить текстурные характеристики материала. Так, в случае фурфурола достигнута наибольшая удельная поверхность. Образцы смесей s-МКГ [5], s-МКГ–фурфурол, s-МКГ–резорцинол, s-МКГ–формальдегид (либо формалин, 33 %), нагретые до 150 °С и затем прокаленные при 300 °С, имели $S_{уд}$ равную ≤1, 4, 2, 2 м²/г соответственно. При термогравиметрическом анализе (30–1000 °С в токе гелия) образцов карбонизованного–сульфатированного МКГ регистрируются области термолитиза связей С–сульфогруппа (180–350 °С), а также разложения алифатических фрагментов, связанных с графеновыми блоками (400–600 °С). В случае ТГА-анализа образца МКГ-с300, полученного при нагревании смеси МКГ и фурфурола без серной кислоты, потеря массы в области температур 180–350 °С существенно меньше по сравнению с образцом s-МКГ-с300. Интересно отметить, что в присутствии серной кислоты полимеризация и карбонизация МКГ протекала более глубоко, с образованием большей доли графеновых блоков. Полностью карбонизованные блоки термически более устойчивы в токе гелия, и масса остатка в случае термолитиза s-МКГ-с300 существенно превышала массу остатка для МКГ-с300 (55 и 35 % соответственно).

В табл. 1 приведены данные об использованных темплатах и достигнутых с их помощью текстурных параметрах при прокаливании образцов до 300 °С. Видно, что наиболее перспективны в качестве темплатов сапрпель и низинный торф. Интересно отметить, что более высокозольные, т. е. менее ценные

с точки зрения промышленной переработки, темплаты обеспечивают более высокую удельную поверхность. Прогрев сопровождается частичным обеззоливанием и структурированием материала, а также образованием пористой структуры. Температура прогрева 300 °С уже достаточна для развития высокой удельной поверхности и выбрана как предельная, поскольку близка к температуре кипения серной кислоты.

На следующем этапе работы исследована возможность использования дополнительных порообразующих добавок. Использование цинка, его солей и других металлов неоднократно тестировалось при синтезе углеродных материалов с высокими текстурными характеристиками из отходов растительного происхождения (например, [18] – термолитиз и карбонизация древесных опилок). Установлено, что цинк существенно повышает текстурные характеристики материалов при карбонизации–сульфировании как смесей s-МКГ–

ТАБЛИЦА 2

Данные по удельной поверхности образцов УСМ–темплат (добавка) при различных температурах прокаливания T_n

| Темплат (добавка) | $S_{уд}$, м ² /г | | |
|-------------------|------------------------------|-----|-----|
| | T_n , °С | | |
| к смеси s-МКГ | 225 | 250 | 300 |
| Сапрпель | – | 5 | 168 |
| Низинный торф | – | 42 | 156 |
| Сапрпель–Zn | 31 | 67 | – |
| Низинный торф–Zn | 47 | 75 | – |

Примечание. Прочерк – не определяли.

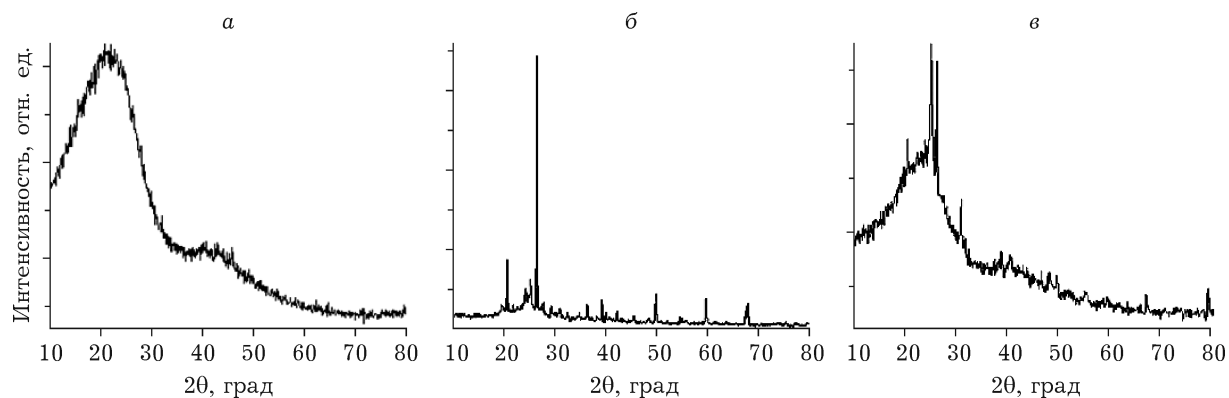


Рис. 1. Дифрактограммы образцов s-МКГ-с300 с различными темплатами: а – без темплата, б – сапропель, в – низинный торф.

фурфурол (см. табл. 1), так и смесей s-МКГ–темплата–фурфурол (табл. 2).

Полученные УСМ исследованы с применением различных физических методов. На рис. 1 приведены дифрактограммы полученных образцов s-МКГ–с300 с различными темплатами. В зависимости от использованного темплата на дифрактограммах фиксируются различные фазы от зольной компоненты, не удаляемой на стадии промывки.

В случае УСМ без темплата наблюдались широкие рефлексы, соответствующие сильно разупорядоченным рефлексам 002 и 004 графита (для формирования более упорядоченной графитоподобной структуры необходимы гораздо более высокие температуры). В случае использования в качестве темплатов низинного торфа и сапропеля на дифрактограммах наблюдаются узкие пики, которые могут быть отнесены к структуре α -кварца, а в случае образца УСМ–сапропель идентифицированы рефлексы, относящиеся к алюмосиликатам (альбит, мусковит, лейцит) и гематиту.

Влияние температуры прокаливания на текстурные характеристики УСМ

Температура синтеза образца существенно влияет на величину удельной поверхности. Для получения высокой поверхности требуются высокие температуры прокаливания; с другой стороны, при высокой температуре (свыше 200 °С) происходит отщепление сульфогрупп с поверхности углеродного материала. Таким образом, необходимо максималь-

но снизить температуру термической обработки при сохранении удельной поверхности.

С учетом данных табл. 1 мы отобрали наиболее перспективные для увеличения $S_{уд}$ темплаты и исследовали влияние температуры прогрева образца на удельную поверхность итогового материала. Видно (см. табл. 2), что при снижении температуры прокаливания удельная поверхность приготовленных образцов существенно уменьшается. Тем не менее в случае тройных систем s-МКГ–с–низинный торф–Zn и s-МКГ–с–сапропель–Zn это снижение не столь значительно благодаря введению в систему металла. Таким образом, использование тройных систем для синтеза сульфатированных пористых материалов из МКГ позволяет достичь высоких значений $S_{уд}$ при сохранении высокой концентрации сульфогрупп в итоговом образце.

Состояние серы в образцах и влияние температуры прокаливания на концентрацию кислотных групп

Для определения химического состава поверхности образцов и валентного состояния элементов применен метод РФЭС. В образцах УСМ сера присутствовала в двух формах: 1) тиофенная (S^{2-}), которая жестко связана в каркасе материала и не удаляется при его прокаливании; 2) сульфатная (S^{6+}), образующаяся при карбонизации–сульфировании материала. Прокаливание образца УСМ при температурах 300 °С и выше приводило к полному отщеплению сульфогрупп, что де-

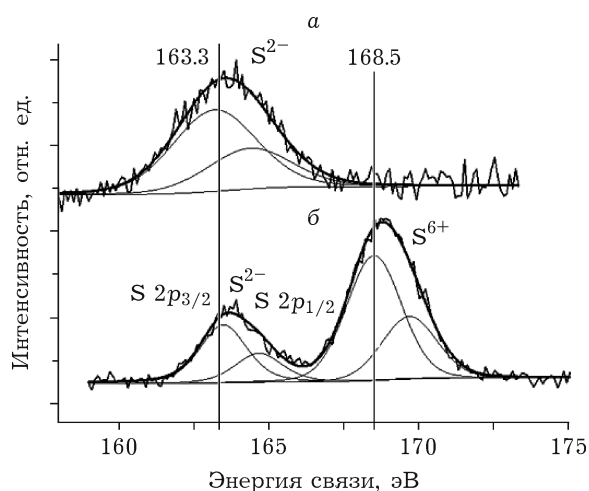


Рис. 2. Спектры S2p образцов s-MKG-c300 (а) и s-MKG (б).

тектировалось в спектрах РФЭС. На рис. 2 приведены спектры S2p для образцов УСМ до (s-MKG) и после прокаливания при 300 °C (s-MKG-c300). На спектре s-MKG наблюдаются два сигнала, относящиеся к различной сере. Пик с величиной энергии связи S2p_{3/2}, равной 163.3 эВ, относится к сере, входящей в состав тиофенных остатков, а сигнал S2p_{3/2} с E_{св} = 168.5 эВ соответствует сере в виде сульфогрупп [19]. Таким образом, концентрацию сульфогрупп в образце можно определить по разности между содержанием серы по данным элементного анализа для s-MKG и s-MKG-c300.

При синтезе УСМ с темплатом содержание серы в образцах оказалось существенно

ТАБЛИЦА 3

Атомные соотношения между элементами на поверхности образцов УСМ

| Образец (темплат) | S _{сумм} /C | S ⁶⁺ /S ²⁻ | O/C |
|----------------------------|----------------------|----------------------------------|-------|
| s-MKG-c200 | 0.033 | 1.93 | 0.146 |
| s-MKG-c300 | 0.009 | 0 | 0.208 |
| s-MKG-c200 (низинный торф) | 0.037 | 2.24 | 0.151 |
| s-MKG-c300 (низинный торф) | 0.011 | 0 | 0.210 |

выше (до трех раз), чем для УСМ, приготовленных без использования темплатов. При этом сера в образцах преимущественно присутствовала в виде сульфогрупп (S⁶⁺/S²⁻ = 2.24, для системы s-MKG-c200 (низинный торф)).

Это предположительно связано с тем, что серная кислота, присутствующая в исходной смеси, связывается как с полиароматическими фрагментами УСМ, так и с частицами темплата. В табл. 3 приведены атомные соотношения элементов на поверхности УСМ до и после прокаливания. Видно, что прокалывание образца УСМ при 300 °C сопровождается потерей сульфогрупп на поверхности и увеличением степени окисления поверхности углеродного материала.

Более детально процесс отщепления сульфогрупп при варьировании температуры прокалывания исследован с помощью НПВО-ИК-спектроскопии (рис. 3). Для образцов s-MKG-cx и s-MKG-cx-низинный торф, прокаленных при различных температурах (200–300 °C,

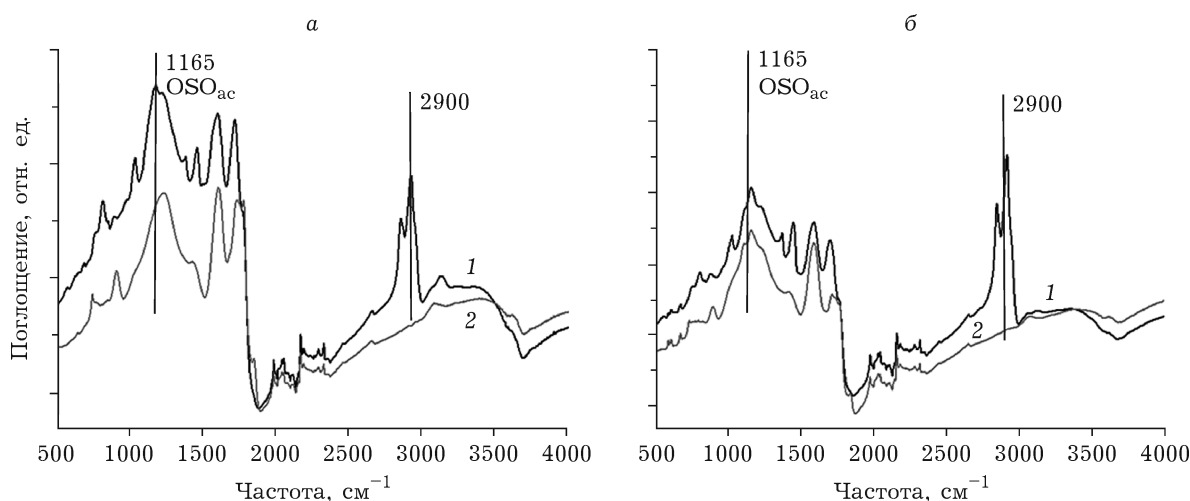


Рис. 3. НПВО-ИК-спектры образцов s-MKG-cx (а) и s-MKG-cx-низинный торф (б), прокаленных при различных температурах, °C: а – 225 (1), 250 (2); б – 250 (1), 275 (2).

с интервалом в 25 °С), регистрировались ИК-спектры. При повышении температуры прокаливания образца интенсивность полос в районе 1040, 1165 и 2900 см⁻¹ (характерные частоты для SO₃H-групп [20]) последовательно уменьшалась. Наиболее значимое изменение в ИК-спектрах образцов s-МКГ-сх (рис. 3, а) и s-МКГ-сх-низинный торф (см. рис. 3, б) происходило в диапазоне температур 225–250 и 250–275 °С соответственно. Таким образом, введение темплата улучшает связывание сульфогрупп в образце УСМ и способствует большей устойчивости при прокаливании.

Тестирование каталитической активности

Реакция этерификации энантовой кислоты (C₆H₁₃COOH) абсолютным метанолом (CH₃OH) использована как каталитический тест для характеристики активности серии полученных материалов (s-МКГ-сх-низинный торф-Zn, где x = 200, 225, 250, 275 и 300 °С) в кислотно-катализируемых процессах (рис. 4). Данная реакция обратима, поэтому необходимо использовать абсолютный спирт (в избытке) и карбоновую кислоту без содержания воды. Без катализатора (в автокаталитическом режиме) реакция в аналогичных условиях практически не протекала (степень конверсии менее 2 %).

Наиболее активными оказались образцы с температурой прокаливания не выше 225 °С.

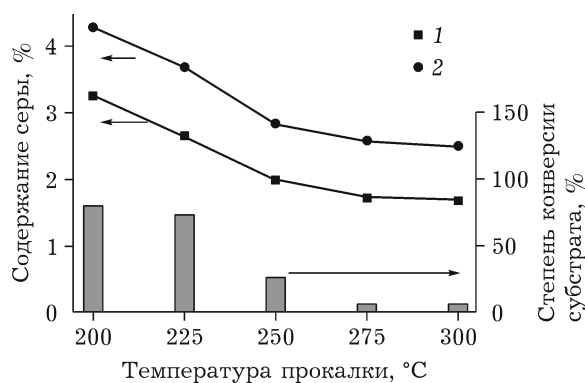


Рис. 4. Зависимость содержания серы в образцах s-МКГ-сх и каталитической активности s-МКГ-сх-низинный торф-Zn в реакции этерификации энантовой кислоты от температуры прокаливания и темплата. Образцы: 1 – без темплата; 2 – темплат – низинный торф-Zn.

При повышении температуры прокаливания уменьшается концентрация поверхностных SO₃H-групп и существенно снижается каталитическая активность. Из полученных каталитических данных следует, что активность образцов s-МКГ-сх существенно зависит от концентрации сульфогрупп в образце (от 4.55 мас. % SO₃H для s-МКГ-с200 до 0 мас. % S для s-МКГ-с300) и в меньшей степени – от удельной поверхности. Остаточная активность образцов после прокаливания при высоких температурах связана как с автокатализом, так и с остаточными карбоксильными центрами на поверхности углеродного материала.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Показано, что введение высокосольных темплатов способствует структурированию углеродных носителей, синтезированным карбонизацией кислых гудронов, и дополнительному связыванию серной кислоты в виде поверхностных сульфогрупп, что существенно увеличивает кислотность полученных материалов. На основе данных, полученных при анализе образцов УСМ методами ИК-спектроскопии, РФЭС и ТГА, установлен диапазон температур обработки, при которых наблюдается как стабилизация, так и отщепление сульфогрупп с поверхности УСМ. Определен оптимальный комбинированный темплат, обеспечивающий относительно высокую удельную поверхность (60–80 м²/г) при низких температурах обработки (225–250 °С) и высокое содержание серы в виде сульфогрупп (до 4.55 мас. % SO₃H). С помощью модельной каталитической реакции этерификации энантовой кислоты метанолом проведена сравнительная оценка кислотных свойств УСМ. Установлено, что образцы УСМ с температурой прокаливания до 250 °С проявляют высокую каталитическую активность.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Абросимов А. А. Экология переработки углеводородных систем. М.: Химия, 2002. 475 с.
- 2 Мещеряков С. В., Спиркин В. Г., Хлебникова О. А., Люшин М. М. // Химия и нефтехимия. 2005. № 2. С. 4–6.
- 3 Пат. 2179571 РФ, 2002.
- 4 Пат. 2183655 РФ, 2002.

- 5 Ларичев Ю. В., Коскин А. П., Елецкий П. М., Полуянов С. А., Тузиков Ф. В., Ищенко А. В., Зюзин Д. А. // Журн. структ. химии. 2014. № 55. С. 784–790.
- 6 Kang S., Ye J., Chang J. // *Int. Rev. Chem. Eng.* 2014. Vol. 5. P. 133–143.
- 7 Коскин А. П., Габова Н. Е. // ДВШ АН. 2016. № 31. С. 16–25.
- 8 Dehkoda A. M., West A. H., Ellis N. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2010. Vol. 382. P. 197–204.
- 9 Peng L., Philippaerts A., Ke X., Noyen J. V., De Clippel F., Tendeloo G. V., Jacobs P. A., Sels B. F. // *Catal. Today.* 2010. Vol. 150. P. 140–146.
- 10 Saganuma S., Nakajima K., Kitano M., Yamaguchi D., Kato H., Hayashi S., Hara M. // *J. Am. Chem. Soc.* 2008. Vol. 130. P. 12787–12793.
- 11 Nakajima K., Hara M. // *ACS Catal.* 2012. Vol. 2. P. 1296–1304.
- 12 Liu K., Li C., Zhang X., Hua W., Yang D., Hu J., Yue Y., Gao Z. // *Catal. Commun.* 2010. Vol. 12. P. 217–221.
- 13 Hara M., Yoshida T., Takagaki A., Takata T., Kondo J. N., Hayashi S., Domen K. // *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004. Vol. 43. P. 2955–2958.
- 14 Fu Z., Wan H., Cui Q., Xie J., Tang Y., Guan G. // *React. Kinet. Mech. Cat.* 2011. Vol. 104. P. 313–321.
- 15 Larichev Yu. V., Yeletsy P. M., Yakovlev V. A. // *J. Phys. Chem. Sol.* 2015. Vol. 87. P. 58–63.
- 16 Коваленко Т. А., Авдеева Л. Н. // *Химия уст. разв.* 2010. Т. 18, № 2. С. 189–195.
- 17 Zhao X. S., Su F., Yan Q., Guo W., Bao X. Y., Lv L., Zhou Z. // *J. Mater. Chem.* 2006. Vol. 16. P. 637–648.
- 18 Kitano M., Arai K., Kodama A., Kousaka T., Nakajima K., Hayashi S., Hara M. // *Catal. Lett.* 2009. Vol. 131. P. 242–249.
- 19 Moulder J. F., Stickle W. F., Sobol P. E., Bomben K. D. *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy.* MN, USA: Perkin-Elmer Corp., 1992. 261 p.
- 20 Тарасевич Б. Н. ИК-спектры основных классов органических соединений: Справ. материалы. М.: Изд-во МГУ, 2012. 53 с.