

УДК 544.47:544.344

А.Ю.Капран**РОЗКЛАД МЕТАНОЛУ НА КАТАЛІЗАТОРАХ $ZnO(CeO_2)-CuO-NiO/Al_2O_3$ /КОРДІЄРИТ ***

З'ясовано з використанням методів СЕМ, РФА, ТПВВ вплив оксиду нікелю в складі каталізаторів $ZnO(CeO_2)-CuO-NiO/Al_2O_3$ /кордієрит на перебіг процесу розкладу метанолу. Показано, що NiO забезпечує промотуючий ефект з досягненням показників виходу цільового продукту водню 90—96 % при температурах 270—320 °С, який може бути обумовлений зниженням здатності до відновлення оксиду міді в складі каталізаторів.

ВСТУП. Реакція розкладу метанолу (РМ) $CH_3OH \rightarrow CO + 2H_2$, $\Delta H^0 = +91$ кДж/моль привертає все більшу увагу як джерело водню для практичного застосування *in situ*, в тому числі для високотемпературних твердооксидних паливних комірок [1—3]. Каталізатори процесу РМ автори роботи [2] поділяють на дві групи: Cu-вмісні (зокрема Cu/ZnO , Cu/Cr_2O_3 та ін.) і на основі елементів 8 групи (Ni, Ni-Pt, Pt, Pd, Rh, нанесені на SiO_2 , Al_2O_3 , ZrO_2). Cu–ZnO-каталітичні системи, що використовують у промисловому синтезі метанолу, викликають закономірний інтерес дослідників. Проте, на відміну від реакцій окиснювального риформінгу [4, 5], стосовно РМ ці каталізатори характеризуються невисокою активністю, насамперед внаслідок навуглецювання і спікання, що зумовлює необхідність пошуку допантів-промоторів. Серед промотуючих добавок оксиди рідкісно-земельних елементів і нікелю є одними з найбільш ефективних [2, 3, 6].

У публікаціях [7, 8] показано, що діоксид церію забезпечує високопродуктивний перебіг процесу РМ у присутності нанокompatитних каталізаторів $CeO_2-ZnO-CuO/Al_2O_3$ на структурованих керамічних носіях (кордієрит) з високими експлуатаційними характеристиками [9] при температурах, що перевищують 450 °С.

У даній роботі представлено результати дослідження впливу оксиду нікелю як складового компоненту $ZnO-CuO$ -вмісних композицій, у тому числі модифікованих добавками CeO_2 , на мо-

нолітних керамічних носіях у реакції розкладу метанолу. В центрі уваги — зниження температур процесу порівняно з перебігом РМ у присутності каталізаторів $CeO_2-ZnO-CuO/Al_2O_3$ /кордієрит.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА. В ролі каркасу каталізаторів використано керамічні блокові матриці (синтетичний кордієрит $2MgO \cdot 2Al_2O_3 \cdot 5SiO_2$) стільникової структури з розміром комірок 1.0×1.0 мм; товщиною стінок 0.2 мм; питомою поверхнею (s) 0.45 м²/г, яку визначали методом теплової десорбції аргону. Механічна міцність щодо роздавлювання уздовж висей каналів складала 50, впоперек висей — 20 МПа.

Елементи зазначених монолітів просочували розчином оксинітрату алюмінію $Al(OH)_2 \cdot NO_3 \cdot H_2O$, сушили і прожарювали (550 °С) для формування шару підложки у вигляді дрібнодисперсного Al_2O_3 ($s_{Al_2O_3/кордієрит} = 6.0$ м²/г). Активні компоненти наносили з водних розчинів $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$; сушили і прожарювали при температурах розкладу: 800 °С — $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, 600 °С — $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 550 °С — $(NH_4)_2Ce(NO_3)_6$, 350 °С — $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$.

Рентгенівські дифрактограми ряду зразків металоксидних композицій, нанесених на Al_2O_3 , реєстрували за допомогою прилада Bruker AXS GmbH D8 Advance в монохроматизованому (нікелевий фільтр) CuK_α -випромінюванні ($\lambda = 0.15184$ нм); фазовий склад визначали з використанням бази даних PDF-2 2006. Область когерен-

* Роботу виконано в рамках проекту “Розвиток наукових засад отримання водневого палива шляхом риформінгу нижчих вуглеводнів і оксигенатів на структурованих каталізаторах” цільової комплексної програми наукових досліджень НАН України “Фундаментальні проблеми водневої енергетики”.

Т а б л и ц я 1

Структурно-розмірні характеристики зразків металоксидних каталізаторів

| Зразок | Проіндексовані фази | Параметри елементарної комірки | ОКР, нм |
|--|--|---|--------------|
| Al ₂ O ₃ ZnO–CuO/Al ₂ O ₃ | Al ₂ O ₃ , рентгеноаморфна | — | — |
| | ZnAl ₂ O ₄ , кубічна | $a = 8.05 \text{ \AA}$ | 22 |
| | CuO, моноклінна | $a = 4.662, b = 3.416, c = 5.118 \text{ \AA}$ $\beta = 99.48^\circ, \alpha = \gamma = 90.00^\circ$ | 24 |
| CuO–NiO/Al ₂ O ₃ | CuO, моноклінна | $a = 4.653, b = 3.41, c = 5.108 \text{ \AA}$ $\beta = 99.48^\circ, \alpha = \gamma = 90.00^\circ$ | 32 |
| | NiO, кубічна | $a = 4.172 \text{ \AA}$ | 29 |
| ZnO–CuO–NiO/Al ₂ O ₃ | CuO, моноклінна | $a = 4.684, b = 3.425, c = 5.129 \text{ \AA}$ $\beta = 99.47^\circ, \alpha = \gamma = 90.00^\circ$ | 29 |
| | NiO, кубічна | $a = 4.177 \text{ \AA}$ | 22 |
| | ZnAl ₂ O ₄ , кубічна | $a = 8.05 \text{ \AA}$ | Не визначена |

тного розсіювання (ОКР) — середній розмір відповідних частинок — розраховували за формулою Шеррера: $L = 0.9 \lambda / \Delta \cdot \cos 2\theta$.

Морфологію поверхні каталізаторів досліджували методом скануючої електронної мікроскопії (SEM) на приладі JEOL JSM-6490 LV.

Температурно-програмоване відновлення воднем (ТПВВ) зразків каталітичних композитів здійснювали в потоці газової суміші 10 % об. H₂–Ag в інтервалі 20–800 °C зі швидкістю нагріву 17 °C/хв на установці проточного типу, обладнаній хроматографом (детектор по теплопровідності) для безперервного вимірювання кількості водню, витраченого на відновлення каталізатора. Попередньо зразки (0.5–0.6 г) прогрівали в потоці аргону при 250 °C протягом 1 год.

Реакцію РМ досліджували при атмосферному тиску, пропускаючи газову суміш CH₃OH–Ag (4 % об. CH₃OH, 30 см³/хв, об'ємна швидкість 2500 год⁻¹) через мікрореактор із зразком каталізатора (0.5–0.6 г). Метанол і продукти розкладу (H₂, CO, CO₂, CH₄) аналізували газохроматографічно, використовуючи детектори по теплопровідності і аргон як газ-носіє.

Процес характеризували показниками конверсії метанолу (X , %), селективності (S , %) і виходу (Y , %) по водню, селективності по монооксиду вуглецю і побічним продуктам — діоксиду вуглецю і метану:

$$X_{\text{CH}_3\text{OH}} = (C_{\text{CH}_3\text{OH}_{\text{вх}}} - C_{\text{CH}_3\text{OH}(t)}) \cdot 100 / C_{\text{CH}_3\text{OH}_{\text{вх}}};$$

$$S_{\text{H}_2} = C_{\text{H}_2(t)} \cdot 100 / 2(C_{\text{CH}_3\text{OH}_{\text{вх}}} - C_{\text{CH}_3\text{OH}(t)});$$

$$Y_{\text{H}_2} = C_{\text{H}_2(t)} \cdot 100 / 2C_{\text{CH}_3\text{OH}_{\text{вх}}};$$

$$S_{\text{CO}/\text{CO}_2}/\text{CH}_4 = C_{\text{CO}/\text{CO}_2}/\text{CH}_4(t) \cdot 100 / (C_{\text{CH}_3\text{OH}_{\text{вх}}} - C_{\text{CH}_3\text{OH}(t)});$$

де $C_{\text{CH}_3\text{OH}_{\text{вх}}}$ — початкова (на вході в реактор) концентрація метанолу; $C_{\text{CH}_3\text{OH}(t)}$, $C_{\text{H}_2(t)}$, $C_{\text{CO}(t)}$, $C_{\text{CO}_2(t)}$, $C_{\text{CH}_4(t)}$ — концентрація метанолу і продуктів розкладу на виході з реактору; t — температура, °C. Враховуючи збільшення об'єму внаслідок перебігу процесу РМ при $C_{\text{CH}_3\text{OH}_{\text{вх}}} = 4\%$ об., розраховані згідно з наведеними формулами значення S , Y множили на коефіцієнт 1.08.

ОБГОВОРЕННЯ РЕЗУЛЬТАТІВ. На рис. 1 представлено рентгенівські дифрактограми металоксидних композицій, нанесених на Al₂O₃. На основі рентгенофазового аналізу визначено структурно-розмірні характеристики складових компонентів каталізаторів (табл. 1).

Оксид алюмінію є рентгеноаморфним внаслідок дрібнодисперсності. Цинквмісний компонент ідентифіковано як структурну складову гніту — алюмінату ZnAl₂O₄ кубічної модифікації із середнім розміром частинок 22 нм (ZnO–CuO/Al₂O₃). Для зразка ZnO–CuO–NiO/Al₂O₃ ОКР кристалітів ZnAl₂O₄ не визначено внаслідок суперпозиції найбільш інтенсивного рефлекса алюмінату цинку ($2\theta \sim 37^\circ$) і відповідного рефлекса NiO. Частинки NiO у складі CuO–NiO/Al₂O₃ і ZnO–CuO–NiO/Al₂O₃ ідентифіковано як криста-

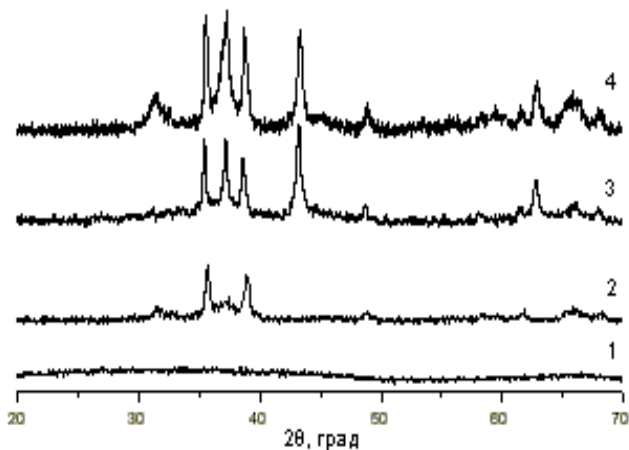


Рис. 1. Дифрактограми зразків: Al_2O_3 (1); $\text{ZnO-CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (2); $\text{CuO-NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (3); $\text{ZnO-CuO-NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (4).

літи кубічної модифікації із середнім розміром 29 і 22 нм відповідно. Оксид міді в складі $\text{ZnO-CuO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CuO-NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ і $\text{ZnO-CuO-NiO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ присутній у вигляді кристалітів моноклінної модифікації із середнім розміром у діапазоні 24—32 нм (частинки діоксиду церію — кристаліти кубічної модифікації (6 нм) [7, 8]).

Згідно з отриманими результатами (рис. 2, а, б, табл. 2), розклад метанолу в присутності бінарної (CuO-NiO) і трикомпонентної (ZnO-CuO-NiO) композицій характеризується показниками селективності і виходу по водню 90—96 % при помірних температурах (270—320 °С). Серед С-вмісних продуктів РМ реєстрували переважно монооксид вуглецю, натомість як селективність по CO , не перевищувала 4 %. При подальшому

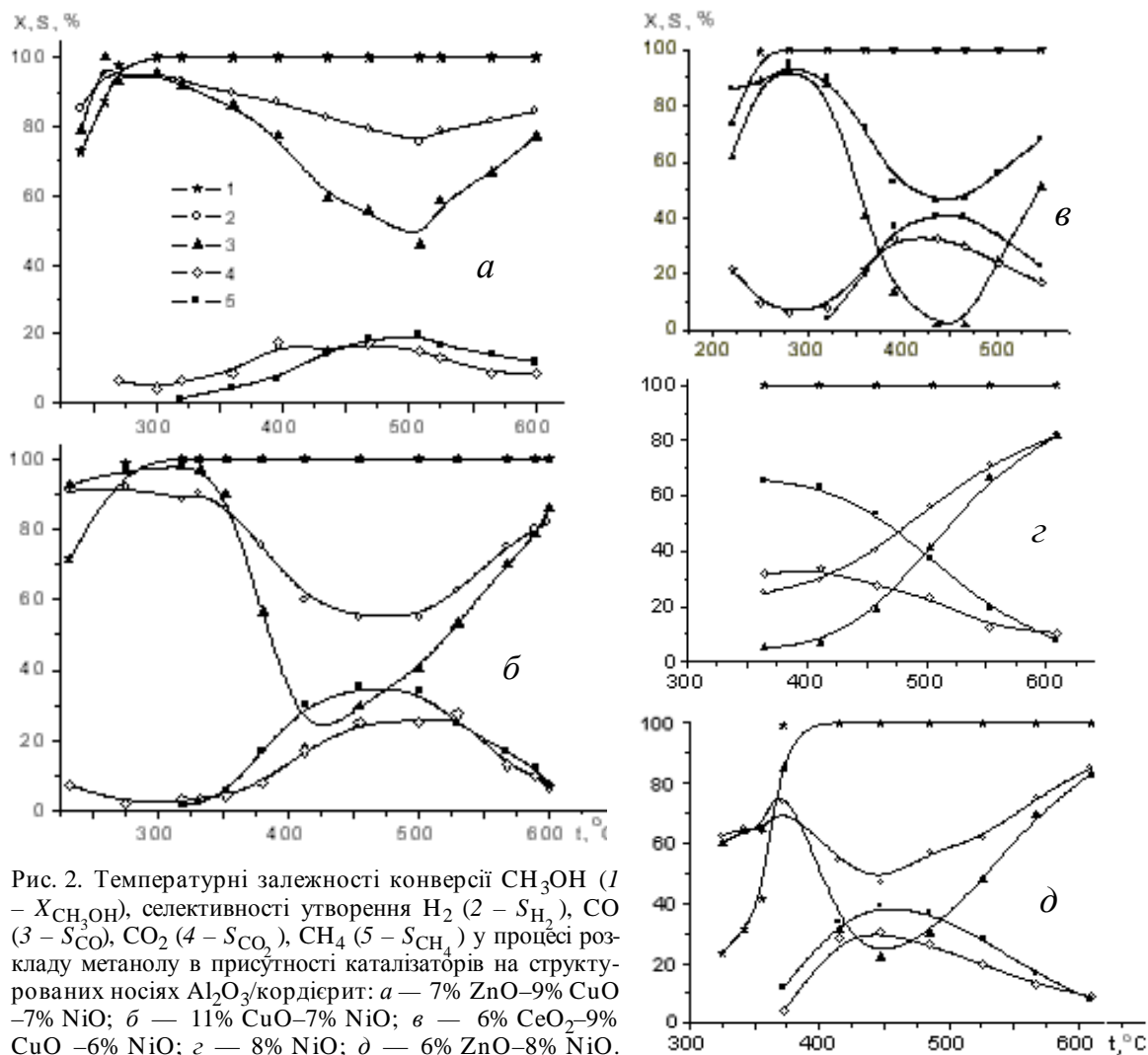


Рис. 2. Температурні залежності конверсії CH_3OH (1 — $X_{\text{CH}_3\text{OH}}$), селективності утворення H_2 (2 — S_{H_2}), CO (3 — S_{CO}), CO_2 (4 — S_{CO_2}), CH_4 (5 — S_{CH_4}) у процесі розкладу метанолу в присутності каталізаторів на структурованих носіях Al_2O_3 /кордієрит: а — 7% ZnO -9% CuO -7% NiO ; б — 11% CuO -7% NiO ; в — 6% CeO_2 -9% CuO -6% NiO ; г — 8% NiO ; д — 6% ZnO -8% NiO .

Т а б л и ц я 2

Показники виходу водню в процесі розкладу метанолу на металоксидних каталізаторах на структурованих носіях Al_2O_3 /кордієрит

| Склад каталізатора, % мас. | t , °C | Вихід H_2 , % |
|------------------------------------|----------|-----------------|
| 7% ZnO–9% CuO–7% NiO | 270–320 | 92–96 |
| 11% CuO–7%NiO | 275–320 | 90–92 |
| 6% CeO ₂ –9% CuO–6% NiO | 275–320 | 90–95 |
| 6% ZnO–8% NiO | 610 | 85 |
| 8% NiO | 610 | 82 |

нагріві (450–500 °C) мало місце поступове зниження показників S_{H_2} і S_{CO} , а на виході з реактора реєстрували метан — продукт побічної реакції $CO + 3H_2 \rightarrow CH_4 + H_2O$, на що вказує зниження вибірковості по синтез-газу симбатно зростанню S_{CH_4} . З підвищенням температури (500–600 °C) спостерігалась зворотня тенденція — зростання селективності по CO і H_2 та зниження показників S_{CH_4} (водночас із S_{CO_2}), імовірно, внаслідок вуглекислотного риформінгу метану $CH_4 + CO_2 \rightarrow CO + 2H_2$. Утворення діоксиду вуглецю може бути обумовлено перебігом реакції водяного зсуву $CO + H_2O \rightarrow CO_2 + H_2$ (H_2O утворюється внаслідок зазначеної вище побічної реакції метанування).

Розклад метанолу в присутності CuO–NiO-вмісного зразка, модифікованого діоксидом церію, ілюструють рис. 2,в і табл. 2. Як видно, перебіг процесу є подібним до РМ на зразках CuO–NiO- і ZnO–CuO–NiO-композицій.

У той же час у присутності NiO- і ZnO–NiO-вмісних зразків каталізаторів на структурованих носіях істотно перетворення метанолу в продукти розкладу при помірних температурах (до 330 °C) не спостерігали, а показники S_{H_2} (Y_{H_2}), що перевищують 80 %, досягаються лише при >600 °C (рис. 2,з,д, табл. 2). Водночас основним продуктом РМ у присутності композиту NiO/ Al_2O_3 /кордієрит у діапазоні температур 350–450 °C є метан, що характерно для каталітичних систем на основі нікелю [2, 10].

Зазначене вище свідчить, що досягнення високого виходу водню (90–96 %) при температурах 270–320 °C забезпечує присутність як оксиду міді, так і нікелю в складі структурованих композитних каталізаторів.

Для з'ясування ролі NiO доволі інформативними є дані ТПВВ, представлені на рис. 3. Видно, що помітне відновлення CuO у складі CuO–NiO- і ZnO–CuO–NiO-композицій починається при температурах близько 250 і 300 °C відповідно. Враховуючи ТПВВ зразка NiO/ Al_2O_3 /кордієрит (крива 5), максимум в області більш високих температур кривої 3 характеризує відновлення NiO у структурі бінарної композиції CuO–NiO, а профіль 4 є суперпозицією кривих відновлення CuO і NiO трикомпонентного каталізатора ZnO–CuO–NiO. В той же час відновлення оксиду міді в складі зразка ZnO–CuO (неефективного стосовно РМ) і ZnO–CeO₂–CuO (активного при температурах, що перевищують 450 °C [7, 8]) починається вже при температурах 200–220 °C (криві 1, 2) і перебігає інтенсивно в зазначеному інтервалі (270–320 °C) високопродуктивного режиму РМ у присутності CuO–NiO і ZnO–CuO–NiO-композицій.

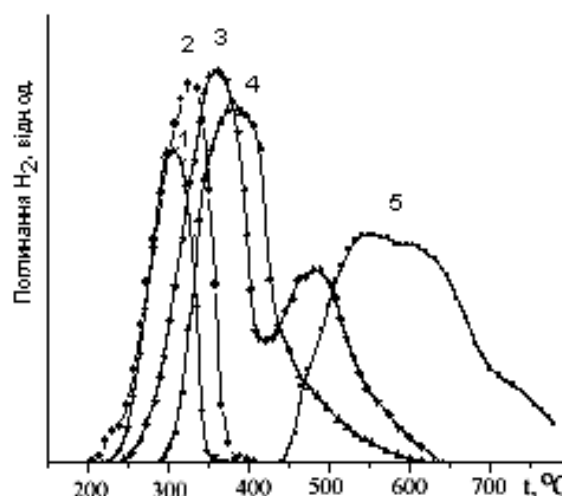


Рис. 3. Профілі ТПВВ каталізаторів ZnO–CuO (1), ZnO–CeO₂–CuO (2), CuO–NiO (3), ZnO–CuO–NiO (4), NiO (5) на структурованих носіях Al_2O_3 /кордієрит.

Отже, аналіз профілів ТПВВ дає підставу припустити, що оксид нікелю в складі CuO-вмісних композицій знижує здатність оксидної форми міді (ключового компоненту отримання водню) до відновлення в процесі РМ в інтервалі температур 270–320 °C. Про часткове інгібування відновлення CuO в складі Zn–Cu–Ni-вмісних композицій внаслідок впливу NiO повідомляється в роботі [6]. Зниження здатності оксидної форми міді до відновлення в складі ZnO–CuO–

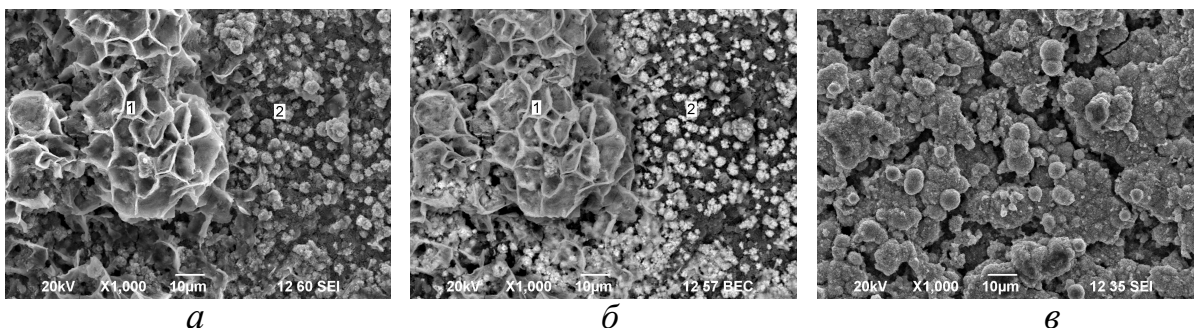


Рис. 4. Мікрофотографії СЕМ зразків NiO–CuO/Al₂O₃/кордієрит (*a* — в режимі SEI, *б* — в режимі BEC), ZnO–CuO–NiO/Al₂O₃/кордієрит (*в* — в режимі SEI).

NiO може бути зумовлено тим, що взаємодія водню з поверхнею катализатора перебігає через дисоціативну адсорбцію на оксиді нікелю з наступним спіловером (лімітуюча стадія) на мідь-вмісну фазу, що спричиняє зсув відповідних профілів ТПВВ в область більш високих температур.

Про високу активність оксидних форм міді в процесах риформінгу метанолу повідомляється в багатьох роботах, в тому числі [7, 8, 11–14]. Дезактивація катализаторів зумовлена, головним чином, зміною ступеня окиснення міді під впливом реакційного середовища. В літературі наводять аргументи як на користь дво- (Cu^{2+}), так і однозарядних (Cu^+) катіонів — активних щодо процесів риформінгу. При цьому висновки відносно ключової ролі однозарядних катіонів міді обґрунтовують тим, що саме катіони Cu^+ , розчинені в ґратці ZnO, розглядають як активні центри синтезу метанолу [15, 16], і цей висновок переносять також і на процеси риформінгу [14]. В той же час у роботі [13] наводять аргументи на користь катіонів Cu^{2+} як активних центрів парової конверсії і розкладу метанолу.

Необхідно зазначити, що для зразка ZnO–CuO–NiO/Al₂O₃/кордієрит зниження селективності по водню з підвищенням температури (рис. 1,*a*) проявляється не так помітно, як для CuO–NiO/Al₂O₃/кордієрит (рис. 1,*б*). Ці відмінності в каталітичній активності можуть бути зумовлені особливостями морфології поверхні катализаторів, які ілюструють мікрофотографії СЕМ (рис. 4). Як видно, на поверхні бінарного CuO–NiO-вмісного зразка присутні конгломерати кластерів характерної „черепашкоподібної” форми (рис. 4,*a,б*). Співставлення вмісту нікелю, міді і кисню за даними електронного мікрозондового

Т а б л и ц я 3

Дані електронного мікрозондового аналізу ділянок 1, 2 (рис. 4,*a,б*) поверхні композита NiO–CuO/Al₂O₃/кордієрит

| Елемент | Ділянка 1 | | Ділянка 2 | |
|---------|-----------|-------|-----------|-------|
| | % мас. | % ат. | % мас. | % ат. |
| O | 18.46 | 43.51 | 7.20 | 22.19 |
| Al | 6.40 | 8.95 | 2.35 | 4.29 |
| Ni | 60.23 | 38.69 | 12.90 | 10.84 |
| Cu | 14.91 | 8.85 | 75.19 | 58.39 |
| Mg | 0.00 | 0.00 | 0.51 | 1.04 |
| Si | 0.00 | 0.00 | 1.85 | 3.25 |

аналізу окремих ділянок поверхні (табл. 3) свідчить, що зазначені конгломерати — кластери частинок NiO, водночас відносно дрібні включення — Cu-вмісні частинки. Істотне зниження вмісту кисню на збагачених міддю ділянках порівняно з конгломератами NiO є закономірним, оскільки зразки перед дослідженням методом СЕМ витримували в потоці Ar–CH₃OH при 350 °С — за температурних умов відновлення міді продуктами цільової реакції, не достатніх для відновлення нікелю. Аргументом на користь віднесення “черепашкоподібних” кластерів до Ni-вмісних частинок є також знімок СЕМ в режимі BEC (на додаток до SEI), на якому вказані конгломерати помітно темніші порівняно з яскравими з більшою атомною масою частинками міді (рис. 4,*б*). В той же час на поверхні трикомпонентної ZnO–CuO–NiO-композиції зазначені кластери не спостерігаються (рис. 4,*в*), що вказує на більш рівномірний розподіл частинок. Отже,

рівномірність диспергування може обумовлювати „поліпшену каталітичну поведінку” трикомпонентної композиції порівняно з бінарною.

Відмінності в активності ZnO–CuO–NiO- і CuO–NiO-композицій можуть бути пов’язані також і з певними відмінностями в їх здатності до відновлення: ТПВВ трикомпонентного зразка починається при більш високих (на 45 °С) температурах порівняно з бінарним (рис. 3). Наявність чітко окресленого піку відновлення оксиду нікелю на кривій ТПВВ CuO–NiO-каталізатора можна пояснити зазначеною вище агломерацією частинок NiO в ізольовані кластери, тоді як відображення поглинання водню кривою з одним максимумом, що спостерігається для зразка ZnO–CuO–NiO/Al₂O₃/кордієрит, може бути пов’язано з більш рівномірним диспергуванням компонентів з утворенням квазігомогенних частинок.

ВИСНОВКИ. В результаті проведених досліджень виявлено промотуючий ефект оксиду нікелю в складі каталізаторів ZnO(CeO₂)–CuO–NiO/Al₂O₃ на структурованих керамічних носіях у реакції розкладу метанолу. Показано, що NiO забезпечує досягнення високих показників виходу водню (90–96 %) при температурах 270–320 °С. Зазначений промотуючий ефект може бути обумовлений зниженням здатності до відновлення оксиду міді в складі каталізаторів.

Автор вдячний В.О.Тінькову (Токуо Воекі Ltd.) за СЕМ-мікрофотографії поверхні зразків.

РЕЗЮМЕ. Определено с использованием методов СЭМ, РФА, ТПВВ влияние оксида никеля в составе катализаторов ZnO(CeO₂)–CuO–NiO/Al₂O₃/кордиерит на процесс разложения метанола. Показано, что NiO обеспечивает промотирующий эффект с достижением показателей выхода целевого продукта водорода 90–96 % при температурах 270–320 °С, который может быть обусловлен снижением способности к восстановлению оксида меди в составе катализаторов.

SUMMARY. An influence of nickel oxide as a component of ZnO(CeO₂)–CuO–NiO/Al₂O₃/cordierite catalysts on proceeding of methanol decomposition process is studied. The results obtained, including with use of SEM, XRD, H₂-TPR techniques, show that NiO-doping causes promoting effect achieving 90–96 % of hydrogen yield as a target product at temperatures of 270–320 °C. This effect may be attributed to a decrease in reducibility of the copper oxide within the catalyst composition.

ЛІТЕРАТУРА

1. Cheng W.-H. // Appl. Catal. A: Gen. -1995. -**130**, № 1. -P. 13–30.
2. Shiozaki R., Hayakawa T., Liu Y. et al. // Catal. Lett. -1999. -**58**, № 2–3. -P. 131–140.
3. Laosiripojana N., Assabumrungrat S. // Chem. Eng. Sci. -2006. -**61**, № 8. -P. 2540–2549.
4. Schuyten S., Wolf E.E. // Catal. Lett. -2006. -**106**, № 1–2. -P. 7–14.
5. Yong S.T., Ooi C.W., Chai S.P., Wu X.S. // J. Intern. Hydrogen Energy. -2013. -**38**, № 22. -P. 9541–9552.
6. Xi J., Wang Z., Lu G. // Appl. Catal. A: Gen. -2002. -**225**, № 1–2. -P. 77–86.
7. Капран А.Ю. // Укр. хим. журн. -2010. -**76**, № 7. -С. 32–37.
8. Kapran A.Yu., Soloviev S.O., Orlyk S.N. // Reac. Kinet. Mech. Cat. -2010. -**101**, № 2. -P. 343–353.
9. Cybulski A., Moulijn J.A. // Catal. Rev.: Sci. Eng. -1994. -**36**, № 2. -P. 179–270.
10. De Bokx P.K., Balkenende A.R., Geus J.W. // J. Catal. -1989. -**117**, № 2. -P. 467–484.
11. Houteit A., Mahzoul H., Ehrburger P. et al. // Appl. Catal. A: Gen. -2006. -**306**. -P. 22–28.
12. Matter P.H., Braden D.J., Ozkan U.S. // J. Catal. -2004. -**223**, № 2. -P. 340–351.
13. Choi Y., Stenger H.G. // Appl. Catal. B: Environ. -2002. -**38**, № 4. -P. 259–269.
14. Wu G.-S., Mao D.-S., Lu G.-Z et al. // Catal. Lett. -2009. -**130**, № 1–2. -P. 177–184.
15. Herman R.G., Klier K., Simmons G.W. et al. // J. Catal. -1979. -**56**, № 3. -P. 407–429.
16. Chinchin G.C., Denny P.J., Jennings J.R. et al. // Appl. Catal. -1988. -**36**, № 1–2. -P. 1–65.