



УДК 541.183

Исследование пористой структуры гопкалита и его компонентов методом низкотемпературной адсорбции азота

Сотникова Н.И., Киреев С.Г., Мухин В.М.

ОАО ЭНПО «Неорганика», Электросталь МО

Клушин В.Н.

РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва

Ткаченко С.Н.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва

Поступила в редакцию 30.01.2012 г.

Аннотация

Впервые исследованы текстурные характеристики формованного российского гопкалита ГФГ и его компонентов методом низкотемпературной адсорбции азота. Установлено, что MnO_2 обладает повышенной термической стабильностью по сравнению с CuO . Показано, что в отношении адсорбционной способности для механических смесей компонентов гопкалита выполняется правило аддитивности, тогда как при осаждении оксида меди в присутствии суспензии диоксида марганца наблюдается синергический эффект.

Ключевые слова: диоксид марганца, оксид меди, бентонитовая глина, гопкалит, адсорбция, десорбция, удельная поверхность, аддитивность, синергический эффект.

There were first investigated textural characteristics of molded Russian hopcalite GFG and its components by method of low temperature nitrogen adsorption. There was determined higher thermal stability of MnO_2 as compared to CuO . It was established that a rule of additivity acts in relation to adsorptive capacity of mechanical mixture of hopcalite components whereas synergetic effect is observed during deposition of copper oxide in presence of suspension of manganese dioxide.

Keywords: manganese dioxide, copper oxide, bentonitic clay, hopcalite, adsorption, desorption, specific surface area, additivity, synergetic effect

Введение

Общая эффективность работы твердых катализаторов гетерогенных реакций зависит от совокупности его свойств, в том числе и от пористой структуры, обеспечивающей максимальное использование внутренней поверхности каталитического контакта [1]. Поэтому при оценке катализаторов важную роль играют их текстурные характеристики: величина удельной поверхности, объем пор,

распределение пор по размерам [2]. Одним из важных источников получения такой информации является анализ результатов адсорбционных исследований, например, изотерм адсорбции азота, измеренных при температуре 77 К. В этих условиях происходит, как правило, физическая адсорбция, при которой адсорбат адсорбируется на всех участках поверхности адсорбента вне зависимости от их химической природы, что позволяет получить достоверные данные о морфологии адсорбента и провести расчет параметров пористой структуры [3].

Теоретическая часть

В настоящее время для окисления оксида углерода и разложения озона широко применяется гопкалит – марганецоксидный катализатор, основными компонентами которого являются MnO_2 – основа катализатора и CuO – промотор каталитической реакции окисления оксида углерода кислородом [4, 5]. Одной из важных стадий приготовления таких катализаторов является промотирование диоксида марганца оксидом меди, что может быть выполнено различными методами: приготовлением механической смеси индивидуальных оксидов меди и марганца [6] или осаждением оксида меди в щелочной среде в присутствии суспензии MnO_2 [7].

Известно, что каталитическими центрами гопкалитовых катализаторов являются места контактов частиц диоксида марганца и оксида меди [8]. Причем на число и свойства таких центров в значительной мере влияет путь их создания. В этой связи исследование физико-химических свойств системы « MnO_2 - CuO » представляет значительный интерес как с теоретической, так и с практической точек зрения.

Эксперимент

Цель настоящей работы заключалась в изучении текстурных характеристик как компонентов гопкалита, так и катализатора в целом. В качестве объектов исследования были выбраны диоксид марганца (MnO_2) и оксид меди (CuO), а также связующее вещество – бентонитовая глина (БГ), используемые в настоящее время в производстве формованного российского гопкалита ГФГ.

Образцы промотированного диоксида марганца были получены различными методами: механическим смешением оксидов марганца и меди в водной среде ($MnO_2:CuO$) с отделением твердой фазы, механическим перемешиванием при растирании воздушно-сухих оксидов в агатовой ступке ($MnO_2:CuO^*$), а также осаждением оксида меди в присутствии суспензии диоксида марганца в щелочной среде (MnO_2/CuO) с последующей отмывкой и отделением твердой фазы. После приготовления воздушно-сухие образцы просеивали, отбирали фракцию с размером частиц менее 0,1 мм и высушивали на воздухе до постоянного веса при температуре 300 °С. Эта температура является характерным технологическим параметром при промышленном производстве российского гопкалита. Методика получения образцов формованного гопкалита типа ГФГ была аналогична описанной ранее в работе [5], термическую обработку проводили на воздухе при температуре 300 °С.

Сорбцию азота при 77 К исследовали на автоматической адсорбционной установке ASAP-2020 фирмы Micromeritics. Образец, высушенный на воздухе до постоянного веса при температуре 300 °С, загружали в измерительную адсорбционную ячейку, откачивали при давлении менее 1 Па и температуре 30 °С в

течение 3ч и проводили измерения. После завершения цикла «адсорбция-десорбция» тот же образец, не выгружая из измерительной ячейки, повторно подвергали термовакуумной обработке при температуре 200 °С, проводили следующий адсорбционно-десорбционный цикл и т.д.

Обсуждение результатов

Результаты адсорбционных измерений на отдельных компонентах гопкалита – MnO_2 , CuO и БГ представлены на рис. 1. Это типичные S-образные изотермы полимолекулярной адсорбции, которые по классификации БДДТ формально могут быть отнесены ко II типу, при этом экспериментальные данные удовлетворительно описываются в рамках модели БЭТ [9], на основании которой были рассчитаны представленные в табл. 1 емкость монослоя (a_m); константа, характеризующая энергетику адсорбции (C); удельная поверхность (A). В той же таблице приведены значения сорбционного объема (V_s).

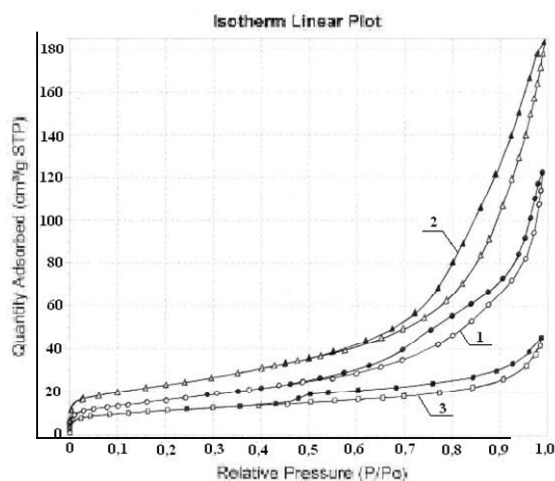


Рис. 1. Изотермы адсорбции азота при 77 К на MnO_2 (1), CuO (2) и БГ (3)

Адсорбционные свойства компонентов гопкалита заметно отличаются друг от друга. Наибольшей адсорбционной способностью характеризуется оксид меди, причем этот сорбент имеет и наибольший сорбционный объем. Наименьшая адсорбционная способность обнаружена у бентонитовой глины, диоксид марганца занимает промежуточное положение. Величина константы C не коррелирует со значениями емкости монослоя. Это, вероятно, может быть связано со склонностью адсорбата к специфической адсорбции, обусловленной, как было отмечено в работе [4], значительным квадрупольным моментом молекулы азота.

Таблица 1. Характеристика пористой структуры компонентов гопкалита

Образец	a_m , см ³ /г НТД	C	A, м ² /г	V_s , см ³ /г НТД	$a_{0,4}$, см ³ /г НТД	n	$V_s/a_{0,4}$	V_s/a_m
MnO_2	13.5	99	58.6	123.3	21.8	0.615	5.66	9.13
CuO	18.9	154	82.5	184.1	30.7	0.624	6.00	9.74
БГ	9.3	193	40.4	45.7	14.3	0.538	3.20	4.91

Сорбционный процесс сопровождается капиллярно-конденсационным гистерезисом, при этом для всех адсорбентов началом процесса конденсации

адсорбата является $p/p_0 \sim 0,4$. В табл. 1 приведены значения соответствующих величин адсорбции ($a_{0,4}$), а также количества N_2 , адсорбированного после заполнения монослоя до начала конденсации, выраженного в долях монослоя (n). Последняя характеристика практически одинакова для MnO_2 и CuO – различие составляет всего 1,44 %, а для бентонитовой глины – 13,2 %.

С другой стороны, БГ в два раза отличается от оксидов по величине отношения $V_S/a_{0,4}$, которому можно приписать физический смысл вклада капиллярной конденсации в процесс заполнения сорбционного объема. Образцы MnO_2 и CuO имеют петли гистерезиса близкие к типу НЗ, присущему для адсорбентов, имеющих щелевидные поры или состоящих из плоскопараллельных частиц [10]. Изотерма для бентонитовой глины имеет петлю гистерезиса, которая занимает промежуточное положение между типами НЗ и Н4, но в области высоких заполнений ближе к НЗ. Можно предположить, что при заполнении сорбционного объема БГ вклад капиллярной конденсации будет меньше, а полимолекулярной адсорбции больше, чем для MnO_2 и CuO . Это возможно в случае наличия на параллельных плоскостях щелевидных пор образований типа отдельных кластеров, на поверхности которых происходит полимолекулярная адсорбция до начала процесса капиллярной конденсации. Поэтому отношение $V_S/a_{0,4}$, а также коррелирующее с ним отношение V_S/a_m , в первом приближении могут быть использованы для оценки геометрии поверхности раздела фаз. И в этой связи можно полагать, что, несмотря на различия в A и V_S , характер сорбционных процессов, определяемый структурой пор и, соответственно, механизмом капиллярной конденсации, в целом, для MnO_2 и CuO отличается несущественно.

Таблица 2. Влияние термообработки на пористую структуру MnO_2 и CuO

Образец	Характеристика	Температура тренировки, °С				
		200	300	350	400	450
MnO_2	$A, м^2/г$	63.5	63.2	62.3	58.8	48.7
	$V_S, см^3/г$ НТД	128.6	124.3	124.5	126.4	128.8
	V_S/a_m	8.57	8.81	8.71	9.36	11.5
CuO	A	81.5	57.3	42.4	33.7	28.7
	$V_S, см^3/г$ НТД	175.7	168.7	157.8	139.9	126.4
	V_S/a_m	9.40	12.8	16.2	18.1	19.2

Структурные отличия между MnO_2 и CuO начинают проявляться при изменении условий термообработки. Как следует из данных, представленных в табл. 2, повышение температуры термовакуумной тренировки с 200 до 450 °С приводит к снижению удельной поверхности MnO_2 в 1,3 раза и CuO в 2,8 раза. Причем сорбционный объем диоксида марганца практически не изменяется и отношение V_S/a_m возрастает на 34 %, тогда как для оксида меди наблюдается снижение A в 1,4 раза и увеличение V_S/a_m на 104 %. Это может служить свидетельством значительных структурных изменений CuO , вероятно, вследствие спекания при термообработке – достаточно характерного для оксидных систем явления [11]. В таком случае следует признать, что диоксид марганца является термически более стабильным по сравнению с оксидом меди.

С ростом температуры отжиги с 30 до 200 °С потеря массы образца MnO_2 составила 11,5 мг/г, CuO – 7,82 мг/г. Такой эффект, вероятнее всего, связан с удалением воды из сорбентов. Но при этом для диоксида марганца наблюдается рост удельной поверхности, который можно интерпретировать как появление новых

адсорбционных мест для молекул азота вследствие дегидратации образца, а для оксида меди – нет. Следовательно, в оксиде меди наряду с дегидратацией имели место структурные изменения, усиливающиеся при повышении температуры откачки, что приводит к снижению удельной поверхности.

Изменение сорбционных свойств БГ аналогично таковым для MnO_2 . С ростом температуры откачки с 30 до 300 °С емкость монослоя растет с 9,3 до 10,3 $см^3/г$ НТД и, соответственно, удельная поверхность с 40,4 до 44,7 $м^2/г$. Потеря массы составляет 18,3 мг/г; таким образом, как и в случае диоксида марганца, можно считать появление новых адсорбционных мест для молекул адсорбата следствием дегидратации адсорбента при термообработке.

Важным источником информации о характере пористой структуры сорбентов являются также данные о распределении пор по размерам, рассчитываемые из результатов адсорбционных измерений. В этом случае следует обратить внимание на следующие обстоятельства: 1) выбор адекватной модели; 2) выбор адсорбционной либо десорбционной ветви изотермы. Было показано, что использование моделей, более сложных, чем модель открытых цилиндрических капилляров, дает мало преимуществ именно в определении кривой распределения пор по размерам [12]. Относительно выбора ветви изотермы вопрос остается дискуссионным, однако большинство исследователей полагает, что использование для расчетов адсорбционной ветви представляется более корректным. Например, для систем с взаимосвязанными порами, когда возможно блокирование пор конденсатом, распределение, рассчитанное из десорбционной ветви, дает искаженную картину – распределение получается более узким [12].

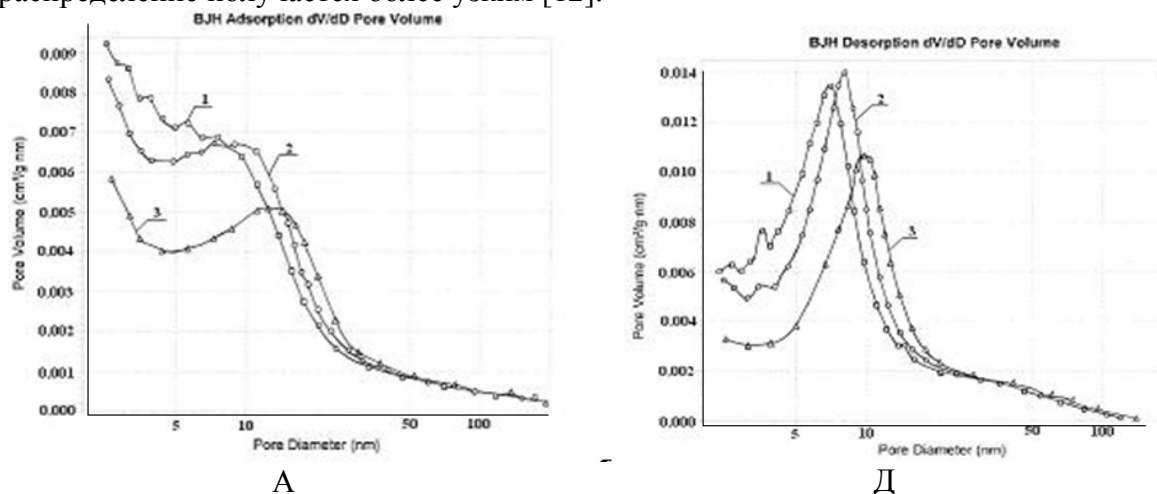


Рис. 2. Распределение пор по размерам для MnO_2 после термовакуумной обработки при температуре 30 (1), 350 (2), 400 (3) и 450 (4) °С, рассчитанное по адсорбционной (А) и десорбционной (Д) ветвям изотермы

Это подтверждают приведенные в качестве примера на рис. 2 результаты расчета распределения пор по размерам для MnO_2 с использованием адсорбционной и десорбционной ветвей изотерм. Кривые распределения пор по размерам, рассчитанные на основе данных по десорбции, являются более узкими, причем явно выраженный максимум распределения наблюдается уже и при минимальной температуре откачки, равной 30 °С. Совсем иная картина в случае расчета по адсорбционным ветвям. Явно выраженный максимум на кривой распределения MnO_2 проявляется только при 400 °С.

В табл. 3 приведены значения размера пор (D), соответствующего максимуму распределения, и его интенсивности (H), которые иллюстрируют общую закономерность – при увеличении температуры откачки происходит смещение максимума распределения в сторону больших размеров пор и снижение интенсивности пика. Для MnO_2 максимум смещается всего на 2,5 нм, тогда как для CuO – на 21,2 нм, что может быть интерпретировано, как следствие меньшей термостабильности оксида меди. Различия между значениями D, определенными из результатов адсорбционных и десорбционных измерений, не столь существенны и составляют 14,8-24,0 % для MnO_2 и 28,2-37,5 % для оксида меди.

Таким образом, для оценки эволюции оксидных пористых систем, обусловленной воздействием факторов, влияющих на текстурные характеристики, могут быть использованы результаты расчета распределения пор по размерам, выполненные на основании как адсорбционных, так и десорбционных измерений.

Таблица 3. Влияние термообработки на текстурные характеристики MnO_2 и CuO

Образец	Характеристика		Температура тренировки, °C				
			200	300	350	400	450
MnO_2	D, нм	адс.	-	-	-	9.24	12.7
		дес.	7.14	7.18	7.23	7.93	9.65
	H, см ³ /г·нм	адс.	-	-	-	0.0067	0.0051
		дес.	0.0138	0.0140	0.0139	0.0141	0.0106
CuO	D, нм	адс.	-	15.6	24.1	32.2	36.8
		дес.	9.27	11.2	16.7	20.5	23.0
	H, см ³ /г·нм	адс.	-	0.0077	0.0051	0.0044	0.0036
		дес.	0.0173	0.0161	0.0132	0.0107	0.0092

В табл. 4 приведены результаты расчета характеристик пористой структуры образцов промотированного диоксида марганца. Соотношение MnO_2 и CuO составляло 3:2 (рецептура классического гопкалита [4]) и 7:1 (рецептура выпускаемого в настоящее время в РФ гопкалита ГФГ [5]). При механическом смешении оксидов марганца и меди, в том числе и с различным содержанием CuO , полученные образцы обладают практически идентичной пористой структурой. Отличия незначительны и составляют, в частности, по удельной поверхности 4,19 %, в сорбционном объеме – 4,15 %.

Таблица 4. Характеристика пористой структуры промотированного MnO_2

Образец	Состав		a_m , см ³ /г НТД	C	A, м ² /г	V_s , см ³ /г НТД	V_s/a_m
	MnO_2	CuO					
$MnO_2:CuO$	0.60	0.40	14.8	142	64.5	134.9	9.11
$MnO_2:CuO^*$	0.60	0.40	15.3	128	66.4	140.5	9.18
$MnO_2:CuO$	0.88	0.12	15.4	125	67.2	134.9	9.18
MnO_2/CuO	0.88	0.12	42.4	99	184.6	144.2	3.40

По величине удельной поверхности образцы механических смесей MnO_2 и CuO занимают промежуточное положение между индивидуальными оксидами и представлялось целесообразным проверить применимость правила аддитивности величин адсорбции на поверхности фаз с разными удельными адсорбционными свойствами, обусловленными величиной удельной поверхности.

В табл. 5, включающей результаты экспериментального определения текстурных характеристик механических смесей $MnO_2:CuO$ в соотношении 3:2, приведены также результаты теоретических расчетов удельной поверхности образцов ($A_{расч}$) и величины отклонения $(A_{расч}-A)/A_{расч}$ от экспериментальных данных (Δ). В той же таблице даны значения размера пор (D), соответствующего максимуму распределения; дробью показаны значения, характеризующие распределение с двумя максимумами. С повышением температуры откачки для обоих образцов наблюдается систематическое снижение удельной поверхности, причем сорбционный объем остается практически неизменным. Рост величины V_S/a_m говорит о снижении вклада полимолекулярной адсорбции и это может быть связано с уменьшением удельной поверхности именно за счет того, что отдельные кластеры укрупняются при спекании и, соответственно, поверхность раздела фаз становится меньше.

Таблица 5. Влияние термообработки на пористую структуру образцов, полученных при механическом смешении MnO_2 и CuO

Образец	Характеристика	Температура тренировки, °C					
		30	200	300	350	400	450
Расчет	$A_{расч}, м^2/г$	68.2	70.7	60.8	54.3	48.8	40.7
$MnO_2:CuO$	$A, м^2/г$	64.5	67.9	63.5	59.5	53.7	47.6
	$V_S, см^3/г$	134.9	137.7	137.7	136.4	133.9	136.8
	V_S/a_m	9.13	8.85	9.47	10.0	10.9	12.5
	$\Delta, \%$	5.43	3.96	-4.37	-9.58	-10.0	-17.0
	$D, нм$	7.66	7.74	8.10	$\frac{8.63}{9.54}$	$\frac{8.63}{13.9}$	$\frac{9.46}{17.0}$
$MnO_2:CuO^*$	A	66.4	66.5	58.3	52.8	49.3	43.6
	$V_S, см^3/г$	140.5	145.8	146.0	143.7	141.8	142.1
	V_S/a_m	9.24	9.57	10.9	11.9	12.6	14.2
	$\Delta, \%$	2.64	5.94	4.11	-2.76	-1.02	-7.13
	$D, нм$	7.70	7.98	$\frac{8.48}{10.6}$	$\frac{8.60}{12.1}$	$\frac{8.78}{16.4}$	$\frac{9.82}{23.7}$

Отклонения от правила аддитивности незначительны, особенно для образца, полученного при интенсивном механическом воздействии на компоненты, которое, вероятно, и привело к более упорядоченной структуре $MnO_2:CuO^*$. При откачке выше 300 °C начинает проявляться второй максимум на кривой распределения, а после откачки при 450 °C наблюдается два явных максимума при значениях размеров, близких к таковым для индивидуальных оксидов.

Если для механических смесей оксидов правило аддитивности, в целом, соблюдается, то при промотировании диоксида марганца оксидом меди методом осаждения наблюдается совсем иная картина. Образец MnO_2/CuO практически при том же сорбционном объеме имеет почти в три раза большую удельную поверхность, а отношение V_S/a_m заметно меньше. Совокупность этих фактов может свидетельствовать о существенном изменении геометрии пористой структуры исходного диоксида марганца после проведения реакции осаждения оксида меди. Подтверждением этому могут служить результаты, представленные на рис. 3. Увеличение удельной поверхности сопровождается изменением пористой

структуры, обуславливающей характер адсорбционного процесса: на изотерме MnO_2/CuO появляется волна с точкой перегиба при $p/p_0 \sim 0,7$. Первая производная функции адсорбции в этой точке равна $238 \text{ см}^3/\text{г НТД}$, тогда как максимальная величина для индивидуального диоксида марганца составляет $400 \text{ см}^3/\text{г НТД}$. Распределение пор по размерам становится более узким, интенсивность пика, смещенного в сторону меньших размеров, резко возрастает (см. рис. 4).

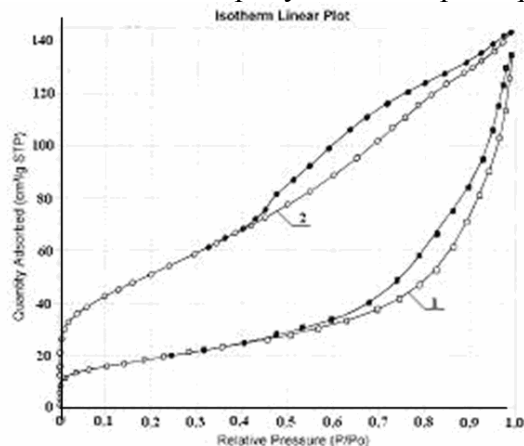


Рис. 3. Изотермы адсорбции азота при 77 К на $\text{MnO}_2:\text{CuO}$ (1) и MnO_2/CuO (2) с соотношением оксидов 7:1

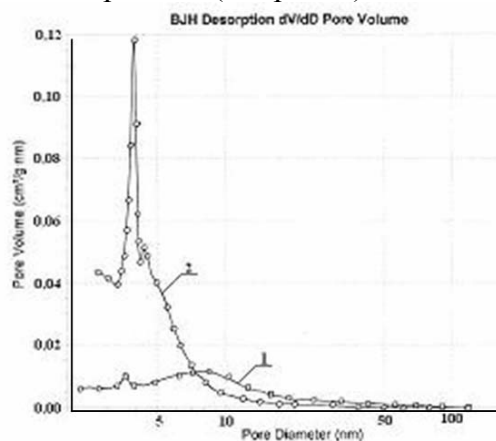


Рис. 4. Распределение пор по размерам для $\text{MnO}_2:\text{CuO}$ (1) и MnO_2/CuO (2) с соотношением оксидов 7:1

Величина поверхности образующегося оксида меди, как известно [13], снижается в результате срастания первичных частиц. Можно предположить, что при получении образца MnO_2/CuO первичные частицы практически сразу осаждаются на поверхности диоксида марганца, стабилизируются и гораздо в меньшей степени срастаются.

В первом приближении представим первичные частицы в виде кубиков с гладкими гранями с ребром в 1 нм. Тогда, исходя из плотности CuO , равной $6,51 \text{ г/см}^3$ [14], получаем на 1 г образца MnO_2/CuO $17 \cdot 10^{18}$ таких частиц. Последние одной гранью блокируют часть поверхности диоксида марганца, что составит $17 \text{ м}^2/\text{г}$, а пятью другими гранями образуют дополнительную поверхность в $85 \text{ м}^2/\text{г}$. Полученные значения коррелируют по порядку величин с приростом удельной поверхности при переходе от $\text{MnO}_2:\text{CuO}$ к MnO_2/CuO . В таком случае можно признать правомочность предположения о стабилизации наноразмерных первичных частиц оксида меди на матрице диоксида марганца.

Следует отметить еще одно существенное отличие образца MnO_2/CuO от механических смесей. Для $\text{MnO}_2:\text{CuO}^*$, например, повышение температуры откачки с 30 до 300 °С приводит к снижению удельной поверхности на 12,2 % и небольшому росту сорбционного объема – 3,9 %, а удельная поверхность MnO_2/CuO увеличивается на 10,3 %, а сорбционный объем – на 14,0 %.

В табл. 6 приведены результаты исследования приготовленного на основе MnO_2/CuO формованного гопкалита после термовакuumной обработки при разных температурах ($T_{\text{тр}}$). Содержание связующего вещества составляло 5, 10 и 15 % масс. для ГФГ-1, ГФГ-2 и ГФГ-3, соответственно. При увеличении содержания бентонитовой глины, обладающей по сравнению с промотированным диоксидом марганца в 4,6 раза меньшей удельной поверхностью, величина A для гопкалита систематически снижается при различных температурах термовакuumной обработки.

Значения отклонений (Δ) расчетных величин удельной поверхности от экспериментально определенных незначительны, следовательно, правило аддитивности величин адсорбции на поверхности фаз с разными удельными адсорбционными свойствами соблюдается.

Таблица 6. Характеристика пористой структуры гопкалита на основе промотированного MnO_2 , полученного осаждением оксида меди

Образец	a_m , см ³ /Г НТД	C	A, м ² /Г	V_s , см ³ /Г НТД	V_s/a_m	$A_{\text{расч}}$, м ² /Г	Δ , %
$T_{\text{тр}} = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, $A_{(\text{MnO}_2/\text{CuO})} = 184,6 \text{ м}^2/\text{Г}$, $A_{(\text{БГ})} = 40,3 \text{ м}^2/\text{Г}$							
ГФГ-1	42.7	105	185.8	133.2	3.12	177.4	-4.74
ГФГ-2	40.3	102	175.3	127.2	3.16	170.2	-3.00
ГФГ-3	38.5	100	167.5	123.0	3.20	163.0	-2.76
$T_{\text{тр}} = 300 \text{ }^\circ\text{C}$, $A_{(\text{MnO}_2/\text{CuO})} = 203,7 \text{ м}^2/\text{Г}$, $A_{(\text{БГ})} = 44,7 \text{ м}^2/\text{Г}$							
ГФГ-1	46.6	101	202.9	149.2	3.20	195.8	-3.50
ГФГ-2	44.5	102	193.8	143.8	3.23	187.8	-3.10
ГФГ-3	42.8	109	186.4	138.4	3.23	180.0	-3.43

Для образцов формованного гопкалита так же как и для образца MnO_2/CuO повышение температуры откачки с 30 до 300 °С приводит к росту удельной поверхности и сорбционного объема на 9,2-11,3 и 10,3-10,4 %, соответственно.

Заключение

Установлено, что при увеличении температуры обработки MnO_2 структурно устойчив до 400 °С, в то время как для CuO при температуре выше 200 °С имеет место существенное изменение пористой структуры.

Показано, что для механических смесей компонентов гопкалита, в том числе и при промотировании диоксида марганца оксидом меди методом механического смешения, выполняется правило аддитивности величин адсорбции на поверхности фаз с разными удельными адсорбционными свойствами.

Обнаружено, что при осаждении CuO в присутствии суспензии MnO_2 наблюдается адсорбционный синергический эффект, обусловленный, вероятно, стабилизацией наноразмерных первичных частиц оксида меди на поверхности матрицы – диоксида марганца.

Список литературы

1. Пахомов Н.А. Научные основы приготовления катализаторов // В сб.: Промышленный катализ в лекциях. Под ред. проф. А.С. Носкова. – М.: Калвис, 2006. – с. 87-130.
2. Крылов О.В. Гетерогенный катализ: Учебное пособие для вузов. – М.: ИКЦ «Академкнига», 2004. – 679 с.
3. Фенелонов В.Б. Пармон В.Н. Адсорбционные методы измерения общей и парциальной поверхности гетерогенных катализаторов и носителей (современное состояние и тенденции развития) // В сб.: Промышленный катализ в лекциях. Под ред. проф. А.С. Носкова. – М.: Калвис, 2006. – С. 77-111

4. Соскин А.С. Применение двуокиси марганца в качестве катализатора // В кн: Активная двуокись марганца. – Л.: ОНТИ-Химтеорет. 1937. – с. 86-123.
5. Киреев А.С. Разработка технологии модифицированного марганецоксидного катализатора // Дисс. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. – М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2009. – 147 с
6. Пат. РФ 2083279. В 01 J 23/889, 37/04 // (В 01 J 23/889, 101:64). Способ получения катализатора окисления оксида углерода. Аникин С.К., Васильев Н.П., Киреев С.Г. и др. Оpubл. 10.07.97. Бюл. № 19.
7. Шевченко А.О., Васильев Н.П. Новая технология получения гопкалита // Актуальные проблемы адсорбционных процессов: Материалы IV Всероссийского симпозиума – Москва, 1999, 24-26 апреля – М.: ИФХ РАН. 1998. с.101.
8. Киселев В.М., Померанцева Л.А., Федоров Н.Ф. Взаимосвязь типа проводимости исходных оксидов и каталитической активности смешанных оксидных катализаторов низкотемпературного окисления оксида углерода (II) // Журнал прикладной химии. – 1994. т. 67, вып. 6. с. 946-948.
9. Брукхофф И.К.П., Линсен Б.Г. Исследование текстуры адсорбентов и катализаторов // В кн.: Строение и свойства адсорбентов и катализаторов. Под ред. Б.Г. Линсена. – М.: Мир, 1973. – с. 23-79.
10. Кутаров В.В., Тарасевич Ю.И., Аксененко Е.В., Иванова З.Г. Адсорбционный гистерезис для модели щелевидных пор // Журнал физической химии. – 2011. т. 85, № 7. с. 1328-1333.
11. Хьюз Р. Деактивация катализаторов: Пер с англ.. – М.: Химия. 1989. – 280 с.
12. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость: Пер. с англ. 2-е изд.- М.: Мир. 1984. - 306 с.
13. Дзисько В.А. Основы методов приготовления катализаторов. – Новосибирск: Наука, 1983.– 263.
14. Химический энциклопедический словарь. Гл. ред. Кнунянц И.Л.. – М.: Сов. Энциклопедия. 1983. – 792 с.

Сотникова Наталья Ивановна – мл. научный сотрудник ОАО ЭНПО «Неорганика», г. Электросталь, тел. (49657) 5-95-22, доб. 2-62, 2-19

Киреев Сергей Георгиевич – к.х.н., научный сотрудник лаборатории в ОАО ЭНПО «Неорганика», г. Электросталь

Мухин Виктор Михайлович – д.т.н., профессор, начальник лаборатории в ОАО ЭНПО «Неорганика», г. Электросталь

Клушин Виталий Николаевич – д.т.н., профессор, заведующий кафедрой в РХТУ им. Д.И. Менделеева, г. Москва

Ткаченко Сергей Николаевич – д.х.н., профессор каф. физической химии Хим. ф-та МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва

Sotnikova Natalia I. – junior research assistant of the Open Joint-Stock Company NPO “Neorganika”, Elektrostal, (49657) 5-95-22, 2-62, 2-19

Kireev Sergey G. – candidate of chemical science, research assistant of the laboratory, Open Joint-Stock Company NPO “Neorganika”, Elektrostal

Mukhin Victor M. – Doctor of Technical Science, professor, head of the laboratory, Open Joint-Stock Company NPO “Neorganika”, Elektrostal

Clushin Vitaly N. – Doctor of Technical Science, professor, the head of the department at the Russian Chemical Technological University after D.I. Mendeleev, Moscow

Tkachenko Sergey N. – Doctor of Chemical Science, professor of the department of physical chemistry at the chemical faculty of the Moscow State University after M.V. Lomonosov, Moscow