

СИНТЕЗ И РЕГЕНЕРАЦИЯ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ И ОКИСЛЕНИЯ

Н.Е. Гордина¹, М.Ф. Бутман², А.А. Гушин³, Л.Н. Морозов¹, Д.А. Прозоров⁴, В.В. Рыбкин⁵,
Н.Н. Смирнов¹, А.В. Афинеевский⁴, О.А. Борисова¹, Г.И. Гусев³, Т.В. Извекова³, Е.Ю. Квиткова³,
А.В. Кунин¹, Н.Л. Овчинников², Р.Н. Румянцев⁴, Т.Е. Строганова⁴

¹Кафедра технологии неорганических веществ, Ивановский государственный химико-технологический университет (ИГХТУ), пр. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000

E-mail: gordina@isuct.ru, morozov@isuct.ru, nnsmi@mail.ru, borisova_oa@isuct.ru, kunin_av@isuct.ru

²Кафедра технологии керамики и электрохимических производств, Ивановский государственный химико-технологический университет (ИГХТУ), пр. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000

E-mail: butman@isuct.ru, ovchinnikovnl_1972@mail.ru

³Кафедра Промышленной экологии, Ивановский государственный химико-технологический университет (ИГХТУ), пр. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000

E-mail: gushchin@isuct.ru, grisha.gusev.05@mail.ru, mbimpa@bk.ru

⁴Лаборатория синтеза, исследований и испытания каталитических и адсорбционных систем для процессов переработки углеводородного сырья, Ивановский государственный химико-технологический университет (ИГХТУ), пр. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000

E-mail: prozorovda@mail.ru, afineevskiy@isuct.ru, rrm@isuct.ru, nadtoka_te@isuct.ru

⁵Кафедра Технологии приборов и материалов электронной техники, Ивановский государственный химико-технологический университет (ИГХТУ), пр. Шереметевский, 7, Иваново, Российская Федерация, 153000

E-mail: rybkin@isuct.ru

В данной статье представлен обзор разработок в области синтеза и регенерации катализаторов и фотокатализаторов, проводимых в Ивановском государственном химико-технологическом университете (ИГХТУ). Актуальность исследований обусловлена необходимостью создания высокоэффективных каталитических систем для процессов получения водорода и синтез-газа, гидрирования и дегидрирования, окисления, а также очистки сточных вод от органических загрязнителей. Рассмотрены технологические аспекты получения катализаторов как традиционными методами, так и альтернативными способами, такими как механохимический, самораспространяющийся высокотемпературный и биотемплатный синтез. Особое внимание уделено применению механохимической активации и синтеза при получении и регенерации катализаторов для крупнотоннажных процессов. Предложенные подходы позволяют получать материалы с развитой удельной и активной поверхностью, оптимальной дисперсностью активных компонентов, что способствует повышению их каталитических свойств и стабильности работы в промышленных условиях. Разработаны перспективные технологии жидкофазного гидрирования с использованием катализаторов на основе никеля и кобальта, позволяющие проводить процессы в «мягких» условиях при атмосферном давлении и комнатной температуре. Отдельное направление исследований связано с биотемплатным синтезом фотокатализаторов на основе TiO_2 , которые применяются для деградации органических красителей под действием УФ- и видимого света. Использование природных материалов (целлюлоза, лен, шерсть) в качестве темплатов позволяет создавать иерархические структуры с улучшенными фотокаталитическими свойствами. Важное место занимают работы по плазменно-каталитической очистке сточных вод, где сочетание диэлектрического барьерного разряда с окисными катализаторами (NiO , TiO_2) обеспечивает эффективное разложение фенолов и поверхностно-активных веществ. Эти методы демонстрируют синергетический эффект, снижая энергозатраты и повышая степень минерализации загрязнителей. Разработки ИГХТУ направлены не только на повышение

эффективности катализаторов, но и на решение экологических задач, таких как переработка промышленных отходов и снижение токсичных выбросов. Результаты исследований имеют значительный потенциал для внедрения в промышленность, что подчеркивает их практическую ценность и актуальность для современной химической науки.

Ключевые слова: катализаторы, гидрирование, дегидрирование, очистка сточных вод, очистка газовых выбросов, механохимический синтез, биотемплатный синтез, самораспространяющийся высокотемпературный синтез, активность, селективность

SYNTHESIS AND REGENERATION OF MULTIFUNCTIONAL REDUCTION AND OXIDATION CATALYSTS

N.E. Gordina¹, M.F. Butman², A.A. Gushchin³, L.N. Morozov¹, D.A. Prozorov⁴, V.V. Rybkin⁵, N.N. Smirnov¹, A.V. Afineevsky⁴, O.A. Borisova¹, G.I. Gusev³, T.V. Izvekova³, E.Yu. Kvitkova³, A.V. Kunin¹, N.L. Ovchinnikov², R.N. Rumyantsev⁴, T.E. Stroganova⁴

¹Department of Technology of Inorganic Substances, Ivanovo State University of Chemical Technology (ISUCT), Sheremetevsky Ave., 7, Ivanovo, 153000, Russian Federation

E-mail: gordina@isuct.ru, morozov@isuct.ru, nnsmi@mail.ru, borisova_oa@isuct.ru, kunin_av@isuct.ru

²Department of Ceramics Technology and Electrochemical Production, Ivanovo State University of Chemical Technology (ISUCT), Sheremetevsky Ave., 7, Ivanovo, 153000, Russian Federation

E-mail: butman@isuct.ru, ovchinnikovnl_1972@mail.ru

³Department of Industrial Ecology, Ivanovo State University of Chemical Technology (ISUCT), Sheremetevsky Ave., 7, Ivanovo, 153000, Russian Federation

E-mail: gushchin@isuct.ru, grisha.gusev.05@mail.ru, mbimpa@bk.ru

⁴Laboratory of Synthesis, Research and Testing of Catalytic and Adsorption Systems for Processes of Hydrocarbon Raw Materials Processing, Ivanovo State University of Chemical Technology (ISCHTU), Sheremetevsky Ave., 7, Ivanovo, 153000, Russian Federation

E-mail: prozorovda@mail.ru, afineevskiy@isuct.ru, rrn@isuct.ru, nadto-ka_te@isuct.ru

⁵Department of Technology of Devices and Materials of Electronic Engineering, Ivanovo State University of Chemical Technology (ISCU), Sheremetevsky Ave., 7, Ivanovo, 153000, Russian Federation

E-mail: rybkin@isuct.ru

This article provides an overview of developments in the field of synthesis and regeneration of catalysts and photocatalysts conducted in the Ivanovo State University of Chemistry and Technology (ISUCT). The relevance of the research is due to the need to create highly efficient catalytic systems for the production of hydrogen and synthesis gas, hydrogenation and dehydrogenation, oxidation, and wastewater treatment from organic pollutants. The technological aspects of obtaining catalysts by both traditional methods and alternative methods, such as mechanochemical, self-propagating high-temperature and biotemplate synthesis, are considered. Special attention is paid to the use of mechanochemical activation and synthesis in the production and regeneration of catalysts for large-scale processes. The proposed approaches make it possible to obtain materials with a developed specific and active surface, optimal dispersion of active components, which helps to increase their catalytic properties and stability in industrial conditions. Promising technologies of liquid-phase hydrogenation using catalysts based on nickel and cobalt have been developed, allowing processes to be carried out in "mild" conditions at atmospheric pressure and room temperature. A separate area of research is related to the biotemplate synthesis of TiO₂-based photocatalysts, which are used to degrade organic dyes under the influence of UV and visible light. The use of natural materials (cellulose, flax, wool) as templates makes it possible to create hierarchical structures with improved photocatalytic properties. An important place is occupied by plasma-catalytic wastewater treatment, where the combination of a dielectric barrier discharge with oxide catalysts (NiO, TiO₂) ensures the effective decomposition of phenols and surfactants. These methods demonstrate a synergistic effect, reducing energy consumption and increasing the degree of mineraliza-

tion of pollutants. ISUCT's developments are aimed not only at improving the efficiency of catalysts, but also at solving environmental problems, such as recycling industrial waste and reducing toxic emissions. The research results have significant potential for implementation in industry, which underlines their practical value and relevance for modern chemical science.

Keywords: catalysts, hydrogenation, dehydrogenation, wastewater treatment, purification of gas emissions, mechanochemical synthesis, biotemplate synthesis, self-propagating high-temperature synthesis, activity, selectivity

Для цитирования:

Гордина Н.Е., Бутман М.Ф., Гушин А.А., Морозов Л.Н., Прозоров Д.А., Рыбкин В.В., Смирнов Н.Н., Афинеевский А.В., Борисова О.А., Гусев Г.И., Извекова Т.В., Квиткова Е.Ю., Кунин А.В., Овчинников Н.Л., Румянцев Р.Н., Строганова Т.Е. Синтез и регенерация многофункциональных катализаторов восстановления и окисления. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва)*. 2025. Т. LXIX. № 3. С. 18–38. DOI: 10.6060/rcj.2025693.2.

For citation:

Gordina N.E., Butman M.F., Gushchin A.A., Morozov L.N., Prozorov D.A., Rybkin V.V., Smirnov N.N., Afineevsky A.V., Borisova O.A., Gusev G.I., Izvekova T.V., Kvitkova E.Yu., Kunin A.V., Ovchinnikov N.L., Rumyantsev R.N., Stroganova T.E. Synthesis and regeneration of multifunctional reduction and oxidation catalysts. *Ros. Khim. Zh.* 2025. V. 69. N 3. P. 18–38. DOI: 10.6060/rcj.2025693.2.

ВВЕДЕНИЕ

Отличительной чертой современного развития химической промышленности является широкое применение катализаторов, которые способствуют повышению производительности труда, улучшают качество продукции, позволяют значительно снижать ее себестоимость.

Каталитическое действие биологического происхождения известно человечеству с древних времен. Одно из первых описаний небиологического катализа было сделано в 1480 г., когда впервые было замечено увеличение скорости реакции превращения спирта в эфир в присутствии серной кислоты [1]. С тех пор исследования в области катализа привели к выдающимся достижениям, среди которых девять Нобелевских премий (1912, 1956, 1973, 1981, 1989, 2001, 2005 и 2007 г.). Особо следует отметить первую Нобелевскую премию в данной области, врученную Полю Сабатье в 1912 г. за разработку метода гидрирования органических соединений с использованием мелкодисперсных металлов, а также вторую премию (1956 г.), присужденную Николаю Николаевичу Семенову (СССР) и Сирилу Норману Хиншельвуду (Великобритания) «за исследования механизмов химических реакций». Разработанная модель Ленгмюра-Хиншельвуда-Хогена-Ватсона до сих пор активно применяется в гетерогенном катализе при изучении кинетики [2].

Значительный вклад в развитие теории катализа внес Яков Кивович Сыркин [3–6]. Он обобщил гипотезу о циклических активированных комплексах, включающих последовательное чередова-

ние разрывающихся и формирующихся химических связей, применяя ее к широкому спектру химических реакций. Чем быстрее осуществляется этот цикл, тем выше скорость протекания процесса. В этой связи одной из ключевых характеристик каталитической активности является частота оборота (TOF, turnover frequency), которая отражает скорость завершения полного каталитического цикла, нормированного на количество активных центров [7].

Для корректного сравнения активности катализаторов, представленной различными исследовательскими группами, необходимо точное описание методологии оценки количества активных центров. Однако остается нерешенной проблема: плотность активных центров, измеренная до начала реакции, часто не соответствует плотности активных центров в процессе реакции. В случае непористых катализаторов рабочая и общая поверхности практически совпадают, тогда как для пористых катализаторов активной является лишь та часть поверхности, которая доступна реагентам. Тем не менее, даже для доступной поверхности зачастую невозможно точно определить количество активных центров, участвующих в конкретной реакции. Поэтому Сыркин Я.К. с коллегами предложил для жидкофазных процессов активность катализатора выражать через скорость реакции, нормированную на его массу [8].

Тем не менее, несмотря на то, что более 90% продукции современной химической промышленности получают с использованием катализаторов, в научной литературе почти отсутствуют

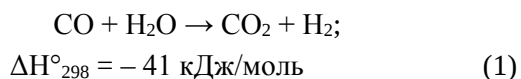
формальные описания методов прогнозирования эксплуатационных свойств гетерогенных катализаторов. Активность, селективность и время устойчивой работы таких каталитических систем проверяются исключительно экспериментально. Традиционные подходы включают поиск корреляций между активностью катализатора, его фазовым составом и текстурными свойствами [9]. Значительно меньше работ посвящено исследованию связи «адсорбционные свойства – активность», что объясняется сложностями измерения адсорбции реагентов в условиях протекания реакции.

Таким образом, создание новых каталитических систем остается экспериментальной задачей, требующей проверки влияния условий синтеза и состава катализатора на его активность и селективность для каждой конкретной реакции.

ПРИМЕНЕНИЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКОГО СИНТЕЗА В ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ОКСИДНЫХ МЕДЬЦИНК-АЛЮМИНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ СО

Одним из традиционных направлений деятельности кафедры технологии неорганических веществ (ТНВ) Ивановского государственного химико-технологического университета является разработка теории и практики гетерогенно-каталитических процессов связанного азота. Ключевым производством по этому направлению является синтез аммиака, в котором катализаторы играют важную роль. По имеющимся прогнозам, в ближайшее десятилетие ожидается значительный рост производства этого продукта. Производственные мощности увеличатся с 238 млн. т в 1 г. в 2022 г. до 311 млн. т в 1 г. к 2030 г. Одной из стадий, обеспечивающих глубину переработки природного газа и влияющих на производительность аммиачных агрегатов, является конверсия монооксида углерода водяным паром.

Конверсия СО протекает согласно уравнению реакции:



Оставшийся монооксид углерода после конверсии направляется на стадию гидрирования с образованием метана, а также других органических соединений, которые накапливаются в циркуляционном газе и удаляются на стадиях продувок вместе с водородом, азотом и аммиаком. Чем больше в реакционном газе остается СО, тем больше водорода расходуется на его гидрирование и тем выше потери азотоводородной смеси, удаляемой на ста-

диях продувок [10]. В крупных агрегатах производства аммиака осуществляется глубокая конверсия до остаточной концентрации монооксида углерода 0,2–0,5% [11]. При этом с уменьшением концентрации СО на 0,1% количество продувочных газов снижается примерно на 10%, а производительность по аммиаку увеличивается на 0,7–1% [10].

Разработка катализаторов для производства аммиака на кафедре ТНВ ИГХТУ началась одновременно с внедрением и строительством крупнотоннажных производств с 40-х г. прошлого века. В то время, под руководством И.П. Кириллова разрабатывались и совершенствовались имеющиеся катализаторы, внедрялись новые рациональные схемы разогрева и восстановления катализаторов в промышленных агрегатах. Для получения катализаторов использовались различные вариации методов осаждения. Одним из предложенных направлений стала разработка технологий получения катализаторов и отдельных их компонентов (оксидов меди, цинка и алюминия) с использованием метода механохимического синтеза, в том числе с использованием активных газовых и жидкостных сред и металлических порошков в качестве исходного сырья [12]. Предложенные методы позволяют регулировать свойства получаемых продуктов и обеспечить их высокую чистоту, сократить число технологических стадий процесса.

Большинство оксидов металлов получаемых промышленными способами имеют низкую удельную поверхность, что затрудняет их использование в качестве основных компонентов катализаторов. Для получения оксидных материалов с развитыми физико-химическими свойствами используются различные методы. В работах [13] показана возможность получения оксида цинка путем механохимического окисления порошка металлического цинка в воде, активных газожидкостных средах ($\text{CO}_2:\text{NH}_3:\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$ и $\text{H}_2\text{O}:\text{воздух}:\text{NH}_3$) и щавелевой кислоте. Авторы [13] приходят к выводу, что механохимическая активация металлического цинка в течение 60 мин с использованием воды в качестве дисперсионной среды не обеспечивает полного окисления Zn до ZnO (степень растворения – 62–70%). Для завершения процесса требуется высокотемпературная обработка (400–920 °C), которая, в свою очередь, приводит к снижению удельной поверхности получаемого оксида. В статье [14] показано, что использование перекиси водорода для окисления цинка приводит к аналогичным результатам по степени его растворения в процессе механохимической активации, но при этом полное окисление оксида цинка происходит при

температуре 250 °С. Для интенсификации процесса растворения в качестве дисперсионной среды предлагается использовать аммиачно-карбонатные растворы [13], степень растворения цинка при этом резко увеличивается и достигает 97% за аналогичное время обработки. В зависимости от состава реакционной газовой среды в продуктах окисления обнаружены соединения ZnO , $\text{ZnCO}_3 \cdot \text{NH}_3$, $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$. Термолиз аммиаката цинка позволяет получить оксид с удельной поверхностью 10–12 м²/г. Высокодисперсный оксид цинка, удельная поверхность которого равна 30–40 м²/г, может быть приготовлен термическим разложением гидроксидита в интервале температур 175–325 °С. Газожидкостные среды ($\text{CO}_2:\text{NH}_3:\text{H}_2\text{O}:\text{O}_2$) могут быть использованы и для низкотемпературного механохимического окисления металлической меди [15, 16]. Отмечается, что при взаимодействии металлической меди с водными растворами аммиака в присутствии кислорода одновременно происходят два конкурирующих параллельных процесса: образование, в результате воздействия аммиака и кислорода, на поверхности металлической меди аммиачного комплекса $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, а также последующее взаимодействие образовавшегося комплекса с медью. При этом поверхность меди окисляется благодаря воздействию на нее раствора аммиачных комплексов меди(II) с образованием аммиачных комплексов меди(I). Одновременно протекает и жидкофазное окисление $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^+$ растворенным кислородом до $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$. Кроме того, раствор насыщается соединениями меди, и происходит кристаллизация продуктов взаимодействия (в зависимости от содержания в жидкой фазе оксидов, аммиакатов и гидроксокарбонатов меди). Полученные оксиды имеют площадь поверхности 17–30 м²/г. Оксид алюминия различных кристаллографических модификаций с развитой удельной поверхностью (50–650 м²/г) можно получить механохимическим окислением порошка металлического алюминия водой при оптимальном мольном соотношении $\text{H}_2\text{O}:\text{Al} = 6:1$ [17].

Синтез катализатора на основе оксида меди, цинка и алюминия представляет собой технологически сложный процесс. Индивидуальные оксиды меди и цинка, а также их механические смеси уступают по своей каталитической активности системам, полученным в результате их совместного синтеза, обеспечивающего взаимодействие между исходными компонентами. При этом известно, что механическая активация оказывает положительное влияние на каталитические свойства, как отдельных компонентов, так и их смеси

[18–20]. Большое количество публикаций указывают на то, что каталитически активной фазой в процессе конверсии монооксида углерода является не только высокодисперсная медь, но и твердый раствор, строящийся на базе кристаллической решетки оксида цинка с внедренными в нее кластерами оксида меди [21]. Для формирования высокоактивного катализатора необходимо обеспечить развитую удельную поверхность и высокую степень дисперсности металлической меди, которая является ключевым активным компонентом. Однако высокодисперсные частицы меди характеризуются термодинамической нестабильностью, что проявляется в их склонности к агломерации, существенно снижающей как каталитическую активность, так и долговременную стабильность катализатора в условиях эксплуатации [22]. Введение оксида цинка в состав каталитической системы способствует образованию твердых растворов на границе раздела CuO-ZnO , что оказывает положительное влияние на повышение активности и селективности катализатора, а также способствует поддержанию высокой дисперсности меди за счет ингибирования процессов ее спекания [23]. Оксид алюминия, выступая в качестве структурного промотора, обеспечивает высокую удельную поверхность катализатора благодаря своей пористой природе, улучшает механическую прочность и выполняет функцию стабилизации, препятствуя агломерации и спеканию активных компонентов, таких как медь и оксид цинка, тем самым продлевая срок службы катализатора [24].

Обобщая данные по механохимическому синтезу медьцинкалюминиевых катализаторов можно сделать вывод, что наиболее активные катализаторы формируются из карбонатных и гидроксокарбонатных прекурсоров (например, $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$ и $\text{Zn}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$), которые обеспечивают образование твердых растворов $(\text{Cu, Zn})\text{O}_2$ с высокой дисперсностью меди. При этом, чем выше степень гидратации и карбонизации соединений предшественников, тем больше степень проявления механохимического эффекта, проявляющегося в высокой степени гомогенизации и ее сохранения при термообработке. Энтальпия образования твердого раствора из оксидных систем существенно ниже [20, 25]. Катализаторы, полученные путем механохимического синтеза по физико-химическим свойствам и активности, не уступают промышленным аналогам.

Важную роль в процессе конверсии монооксида углерода водяным паром играет селективность катализаторов. Опираясь, на литературные

данные можно утверждать, что кроме основной реакции возможно образование спиртов, альдегидов, формиатов. Кроме того, отмечается возможность образования в процессе конверсии аммиака и аминов [26, 27]. Для повышения активности и селективности в катализаторы вводят добавки щелочных металлов ($K < Rb < Cs$) и лантаноидов ($La < Ce < Sm$) в количествах 3–5 и 1–2 масс. %, соответственно [27, 28].

СИНТЕЗ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ЖИДКОЙ ФАЗЕ

В Ивановском государственном химико-технологическом университете разработаны новые каталитические системы для жидкофазного гидрирования, основанные на инновационных методах, таких как механохимическая активация (МХА) [29, 30], и самораспространяющийся высокотемпературный синтез (СВС) [31]. Эти подходы позволяют улучшить текстурные и адсорбционные свойства катализаторов, повышая их активность и устойчивость. Применение МХА позволило значительно повы-

сить активность катализаторов по сравнению с традиционным пропиточным (адсорбционным) методом. На рис. 1 приведен пример поиска оптимальной температуры для восстановления полученных методом МХА катализаторов.

Таким образом 570 ± 10 °С – это оптимальная температура для катализатора Co/SiO_2 , полученного механохимически. Активность при этой температуре: $A = 368 \pm 9$ $cm^3 \cdot g^{-1} \cdot h^{-1}$. Аналогичным образом было определено, что для катализатора $NiCo/SiO_2$ оптимальная температура 550 ± 10 °С. Активность при этом 219 ± 5 $cm^3 \cdot min^{-1} \cdot g^{-1}$. Для катализатора Ni/SiO_2 оптимальная температура 470 ± 10 °С, $A = 243 \pm 6$ $cm^3 \cdot min^{-1} \cdot g^{-1}$.

Также разработаны СВС-композиты на основе никеля и оксида хрома, которые проявляют высокую активность в реакциях гидрирования кетонов. Эти катализаторы эффективно работают в мягких условиях – при комнатной температуре и атмосферном давлении – в отличие от традиционных катализаторов, которые требуют более жестких условий (повышенное давление и температура).

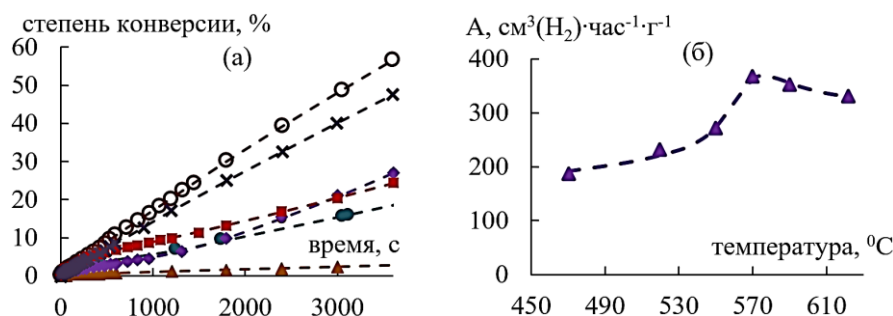


Рис. 1. (а) Кинетика поглощения водорода в ходе гидрирования малеата натрия на катализаторе Co/SiO_2 , восстановленном при $\blacktriangle, \blacklozenge$ – 470, $\bullet, \times$ – 550, $\circ$ – 570, $\blacksquare$ – 622 с массовой долей кобальта: $\blacktriangle, \bullet$ – 15%, $\blacklozenge, \circ, \times, \blacksquare$ – 25 %. (б) Влияние температуры на активность получаемого Co/SiO_2 катализатора ($\omega(Co) = 25\%$ масс.).

Fig. 1. (a) Kinetics of hydrogen absorption during the hydrogenation of sodium maleate on a Co/SiO_2 catalyst reduced by $\blacktriangle, \blacklozenge$ – 470, $\bullet, \times$ – 550, $\circ$ – 570, $\blacksquare$ – 622 with a mass fraction of cobalt: $\blacktriangle, \bullet$ – 15%, $\blacklozenge, \circ, \times, \blacksquare$ – 25 %. (b) The effect of temperature on the activity of the resulting Co/SiO_2 catalyst ($\omega(Co) = 25\%$ by weight)

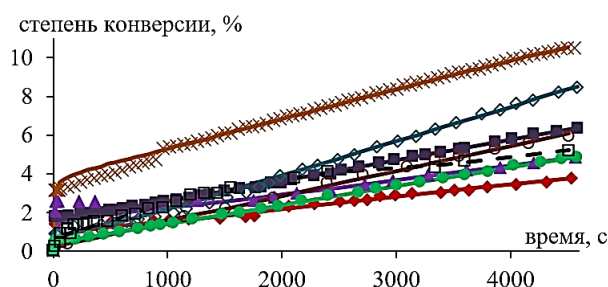


Рис. 2. Кинетические зависимости объема поглощенного водорода в ходе реакции гидрирования ацетона на никельхромовых катализаторах от времени гидрирования [31]

$\blacklozenge$ – образец №1; $\blacksquare$ – образец №2; $\blacktriangle$ – образец №3; $\times$ – образец №4; $\circ$ – образец №5; $\diamond$ – образец №6; $\bullet$ – образец №7; $\square$ – катализатор, полученный методом соосаждения

Fig. 2. Kinetic dependences of the volume of absorbed hydrogen during the acetone hydrogenation reaction on nickel-chromium catalysts on the hydrogenation time [31]

$\blacklozenge$ – sample N 1; $\blacksquare$ – sample N 2; $\blacktriangle$ – sample N 3; $\times$ – sample N 4; $\circ$ – sample N 5; $\diamond$ – sample N 6; $\bullet$ – sample N 7; $\square$ – catalyst obtained by coprecipitation

Например, с помощью метода СВС был получен композитный материал состава $\text{NiO}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ с содержанием никеля до 30 масс. %. Этот композит показал отличные каталитические свойства в реакции гидрирования кетонов. На рис. 2 представлены кинетические зависимости гидрирования ацетона в воде при комнатной температуре и атмосферном давлении водорода [31].

Предложенные методы синтеза катализаторов практически не имеют аналогов. Результаты исследований открывают новые перспективы для создания высокоэффективных каталитических систем. Разработанные методы синтеза катализаторов обладают высоким потенциалом и создают новые возможности для повышения эффективности процессов гидрирования.

ПОЛУЧЕНИЕ ФОРМАЛЬДЕГИДА ПУТЕМ ДЕГИДРИРОВАНИЯ МЕТАНОЛА

Получение формальдегида путем дегидрирования метанола представляется более прогрессивным процессом, по сравнению с парциальным окислением метанола воздухом, поскольку выделяющийся по реакции водород возвращается на стадию синтеза метанола. Модельные катализаторы для данной реакции готовили как методом пропитки пористого силикагеля, используя растворы нитратных солей цинка, меди, серебра, так и методом соосаждения гидроксидов металлов из нитратных растворов гидроксидом и силикатом натрия. Поскольку гидроксиды цинка, магния и серебра осаждаются в различных диапазонах основности раствора, для получения возможно более гомогенной смеси твердых продуктов исходные реагенты вводили в определенной последовательности в одном реакторе. Высокая удельная поверхность нанесенных катализаторов ($\sim 300 \text{ м}^2/\text{г}$) обеспечивается поверхностью исходного носителя. В то же время оксид кремния в условиях каталитической реакции не является инертным материалом и взаимодействует с метанолом с образованием летучих кремнийорганических соединений, что приводит к постепенному разрушению катализатора и отложению твердых веществ на теплообменной поверхности. Чтобы уменьшить химическую активность кремния можно связать его в виде силиката магния, который таким образом выполняет роль носителя. Поэтому в опытах по осаждению магния в качестве щелочного реагента использовался раствор силиката натрия. Поверхность образцов после термообработки составляла $\sim 100 \text{ м}^2/\text{г}$.

На модельных нанесенных катализаторах, наряду с целевым продуктом – формальдегидом,

фиксируются диметиловый эфир и метан, концентрация которых на ~ 2 порядка ниже. Стационарная активность катализатора устанавливается в течение 1,5–2,5 ч, производительность по формальдегиду в условиях лабораторных испытаний при 500°C составляет $\sim 15 \text{ мкмоль/с}\cdot\text{г}$. В то же время переработка метанола на этом этапе превышает количество образующегося формальдегида, что, вероятно, связано с протеканием «побочных» маршрутов, в частности образованием поверхностных углеводородов. Количественный анализ катализаторов показывает, что после прогона в реакционной среде концентрация углеводородных отложений возрастает примерно на порядок, а их состав представлен гидроксиметиленовыми фрагментами с различным соотношением углерода, кислорода и водорода. Причем с увеличением в катализаторе концентрации щелочного металла в составе поверхностных углеводородов растет доля соединений химически менее связанных с поверхностью [32]. Изменение состава питательной смеси сопровождается формированием нового углеводородного покрытия поверхности катализатора.

Формирование катализатора в реакционной газовой среде – достаточно длительный процесс, сопровождающийся изменением состава поверхностных углеводородов, которые постепенно теряют водород вплоть до образования углерода. При этом кислород из системы удаляется в виде диоксида углерода, концентрация которого $\sim 0,02 \text{ об. \%}$ фиксируется методом инфракрасной спектроскопии. Эта величина составляет $\sim 1\%$ от производительности катализатора по целевому продукту. Добавление диоксида углерода в исходную газовую смесь после выхода катализатора на стационарный режим приводит к существенному росту его производительности по формальдегиду. Вероятно, что образующиеся углеводородные частицы являются промежуточными как для формальдегида, так и поверхностных углеводородов с меньшим содержанием водорода и, далее, углерода. То есть гидроксометиленовые олигомеры могут разлагаться по двум конкурирующим маршрутам с образованием формальдегида или углерода, где каталитическая реакция поддерживает определенную концентрацию активных частиц, не позволяя промежуточному соединению перейти в тупиковое для катализа соединение [33]. Влияние состава питательной газовой смеси на активность и селективность катализатора имеет практическое значение при использовании в качестве газа-носителя продувоч-

ных газов синтеза метанола, которые содержат водород, метанол, моно- и диоксид углерода. Синергетический эффект совместного присутствия оксидных соединений металлов проявляется в увеличении производительности катализатора по формальдегиду при изменении состава газовой среды и снижении в продуктах реакции диметилового эфира и метана.

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ОКСИДОВ АЗОТА АММИАКОМ

Проблема защиты окружающей среды от токсичных компонентов газовых выбросов становится все более актуальной в связи с возрастающим загрязнением атмосферы промышленными выбросами. Оксиды азота [34, 35] относятся к одним из основных загрязнителей атмосферы в индустриально развитых регионах нашей планеты. Для контроля за выбросами оксидов азота разработаны разные технологии, которые можно классифицировать как первичные и вторичные мероприятия. Первичные мероприятия направлены на уменьшение первоначального образования оксидов азота за счет улучшения качества топлива или процесса горения (например, экологически безопасное беспламенное горение топлива до диоксида углерода на блочных катализаторах сотовой структуры), более полной абсорбции оксидов азота в производстве азотной кислоты. Вторичные мероприятия направлены на удаление оксидов азота из выхлопных газов. Первичные мероприятия более привлекательны, чем очистка от NO_x вторичными мероприятиями.

Среди различных вторичных процессов метод селективного каталитического восстановления оксидов азота аммиаком на алюмованадиевом АВК-10 и алюмованадиевомарганцевом АВК-10М катализаторах (состав: $13,5 \pm 1,5$ масс. % оксидов ванадия в пересчете на V_2O_5 ; $0,7\text{--}1,0$ масс. % оксидов марганца в пересчете на MnO_2 ; носитель – активный оксид алюминия) является одним из наиболее важных промышленных процессов. Особенно это характерно для газовых выбросов, в которых содержание кислорода высоко (например, производство азотной кислоты) [36]. При этом, согласно данным технологического регламента, остаточное содержание оксидов азота в очищенных газах не должно превышать $0,005$ об. %. Деактивированные катализаторы содержат достаточно большие количества ценных компонентов (до 15% оксидов ванадия в пересчете на V_2O_5 и до 1% оксидов марганца в пересчете на MnO_2). Поэтому вопрос регенерации и вторичного использования этих контактов следует считать весьма актуальным.

Измельчение, механическую активацию образцов отработанного катализатора осуществляли в лабораторной шаровой мельнице с загрузкой из керамических или корундовых шаров, скорость вращения $60\text{--}80$ мин⁻¹; роliko-кольцевой вибромельнице VM-4, частота колебаний 930 мин⁻¹ и дезинтеграторной мельнице. Реологические свойства формовочных масс исследовали на пластометре с параллельно смещающейся пластиной. Каталитические свойства образцов оценивались в процессе селективного каталитического восстановления оксидов азота аммиаком на установке проточного типа при следующих условиях: состав газовой смеси: оксиды азота: $0,092\text{--}0,114$ об. %; аммиак: $0,15\text{--}0,20$ об. %; кислород: $3,0\text{--}4,0$ об. %; азот + аргон: остальное; температура: $180\text{--}360$ °C; объемная скорость: 25000 ч⁻¹; объем катализатора: 3 мл; фракция катализатора: $2\text{--}3$ мм.

В качестве объекта исследования выбран катализатор марки АВК-10М, который эксплуатировался в течение 5 лет на установке УКЛ-7 в реакторе каталитической очистки хвостовых газов. Начальным этапом работы являлось установление основных причин дезактивации данного контакта. В общем случае существует целый ряд факторов, приводящих к дезактивации катализаторов, а именно: термическая, химическая, механическая и др.

В ходе работы было изучено распределение активного компонента по глубине дезактивированного катализатора путем последовательного послойного анализа химического состава контакта. Установлено, что в приповерхностном слое гранулы содержание оксида ванадия составляет порядка 21% , в то время как в центре гранулы 8% , а массовая доля V_2O_5 в общем объеме катализатора – $12,5\%$. Идентичная картина была получена и при послойном химическом анализе свежего катализатора марки АВК-10М. Исходя из этого, можно утверждать, что в процессе эксплуатации данного контакта уноса и значительной миграции активного компонента не наблюдается, а в основном происходит химическая и термическая дезактивация контакта.

В качестве начального этапа регенерации было предложено измельчение гранул, в процессе которого осуществляется перераспределение соединений, находящихся на поверхности гранул, по всему объему. Согласно данным рентгенофазового анализа после обработки дезактивированного катализатора как в шаровой (в течение 12 ч), так и в вибрационной (в течение 1 ч) мельницах образования новых кристаллических фаз не установлено. На дифрактограммах обнаруживаются лишь интенсивные рефлексы на углах дифракции $45,86$ и

67,03 град., соответствующие низкотемпературной модификации оксида алюминия (γ - Al_2O_3).

Как показали результаты седиментационного анализа, средний радиус частиц дезактивированного катализатора марки АВК-10М, подвергнутого измельчению в дезинтеграторной и шаровой мельницах, составляет, соответственно, 11,08 до

10,72 мкм (табл. 1). После же обработки в вибрационной мельнице он уменьшается до 7,8 мкм. При этом (табл. 1, 2) после шаровой мельницы преобладающий размер частиц находится в интервале 2,25–20,00 мкм (97,64%), а вибрационной – в интервале 2,20–15,00 мкм (97,64%). Полидисперсность снижается с 14,07 до 10,64%.

Таблица 1

Результаты седиментационного анализа дезактивированного катализатора после измельчения
Table 1. Results of sedimentation analysis of deactivated catalyst after grinding

Тип мельницы	Средний радиус частиц, R_o , мкм	Минимальный радиус частиц, R_{min} , мкм	Наивероятнейший радиус частиц, R_n , мкм	Максимальный радиус частиц, R_{max} , мкм	Полидисперсность, P , %
Дезинтеграторная	11,08	2,26	4,95	33,25	14,69
Шаровая	10,72	2,25	4,78	32,15	14,07
Вибромельница	7,80	2,20	3,48	23,40	10,64

Таблица 2

Размер частиц измельченного катализатора
Table 2. Particle size of the crushed catalyst

Тип мельницы	Содержание фракции, %					
	>5	5÷10	10÷15	15÷20	20÷25	<25
Дезинтеграторная	25,57	42,45	19,71	10,34	1,50	0,43
Шаровая	25,90	42,23	19,02	10,49	2,00	0,36
Вибромельница	41,83	45,31	10,51	2,29	0,07	–

Таким образом, с ростом энергонапряженности мельницы уменьшается размер частиц катализатора после измельчения. Кроме того, при использовании вибрационной мельницы помимо измельчения компонентов можно добиться существенной активации обрабатываемых материалов. При этом происходит уменьшение размеров первичных частиц фазы γ - Al_2O_3 (D_{OKP}) с 18,5 до 11 нм с одновременным ростом величины среднеквадратичной микродеформации (ε , %) с 0,67 до 0,86% (рис. 3). Следует отметить, что изменение субструктурных параметров дезактивированного контакта происходит в течение 60 мин (рис. 3), и это время следует считать оптимальным.

Следующими за измельчением стадиями регенерации дезактивированного контакта марки АВК-10М можно рассматривать таблетирование или экструзионное формование. Известно, что далеко не каждая масса обладает необходимыми для формования структурно-механическими и реологическими характеристиками. Поэтому был проведен ряд исследований, направленных на изучение этих свойств и установление возможностей получения формованного катализатора, обладающего высокой активностью и прочностью.

Показано, что массы на основе дезактивированного катализатора АВК-10М, подвергнутого

обработке в дезинтеграторной или шаровой мельницах, отличаются недостаточно развитыми пластическими свойствами и чрезмерно высоким периодом релаксации, что не позволяет осуществлять экструзионное формование в гранулы. Так доля пластических деформаций не превышает (12–18%), а значения периода релаксации достигают 7540 и 6710 с.

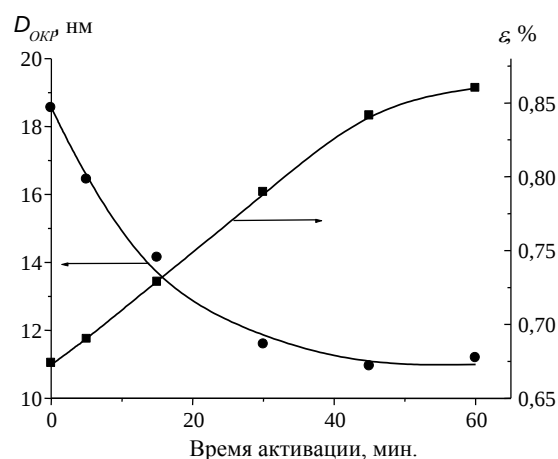


Рис. 3. Изменение субструктурных параметров фазы γ - Al_2O_3 при измельчении дезактивированного катализатора АВК-10М в ролико-кольцевой вибромельнице

Fig. 3. Change in the substructural parameters of the γ - Al_2O_3 phase during grinding of the deactivated AVK-10M catalyst in a roller-ring vibrating mill

Предварительная активация контакта в ролико-кольцевой вибромельнице в присутствии добавок поливинилового спирта (ПВС) приводит к тому, что доля пластических деформаций в общем балансе возрастает в зависимости от содержания ПВС с 21 до 43% (рис. 4). Одновременно с этим происходит снижение периода релаксации с 3700 до 1340 с. Следует отметить, что чем большее количество ПВС содержится в массе, тем выше доля пластических деформаций и ниже период релаксации. Однако увеличение содержания ПВС в формовочной массе выше 5% не оказывает существенного влияния на экструзионные свойства масс.

Образцы регенерированного катализатора марки АВК-10М были испытаны на лабораторной установке проточного типа в процессе селективного каталитического восстановления оксидов азота аммиаком при объемной скорости 25 тыс. ч⁻¹; и начальной концентрации оксидов азота: 0,092–0,114 об. %. Как показали результаты исследований, степень восстановления NO_x аммиаком достигает максимального значения на всех катализаторах при температуре 300 °С и лежит в пределах 90–92%. При этом степень восстановления NO_x на дезактивированном алюмованадиевом катализаторе достигает 84%, а на свежем 96,5%. Следовательно, с точки зрения придания необходимых реологических характеристик наиболее приемлемыми для формования являются массы на основе дезактивированного катализатора, подвергнутого измельчению в вибромельнице в течение 60 мин в присутствии 3–5% ПВС (введенного в сухом виде), и затворенного водой или раствором щавелевой кислоты до достижения оптимальной формовочной влажности.

Снижение степени восстановления оксидов азота на регенерированном катализаторе по сравнению со свежим вызвано, очевидно, тем, что после измельчения дезактивированного контакта в мельнице активный компонент V₂O₅, распределяется равномерно по глубине контакта, и его содержание в общем объеме составляет порядка 12,5%. В свою очередь в свежем катализаторе количество V₂O₅ в верхнем (периферийном) слое равно 21%, а в центре гранулы – 8,5%. Это обусловлено тем, что контакт марки АВК-10М производится методом многократной пропитки носителя солями активного компонента. Так как установка УКЛ-7 работает под давлением 0,716 МПа, то в процессе восстановления оксидов азота аммиаком наиболее задействован верхний слой, содержание в котором активного компонента у регенерированного ката-

лизатора несколько ниже. Второй причиной снижения степени превращения оксидов азота является “старение” активного компонента в процессе эксплуатации.

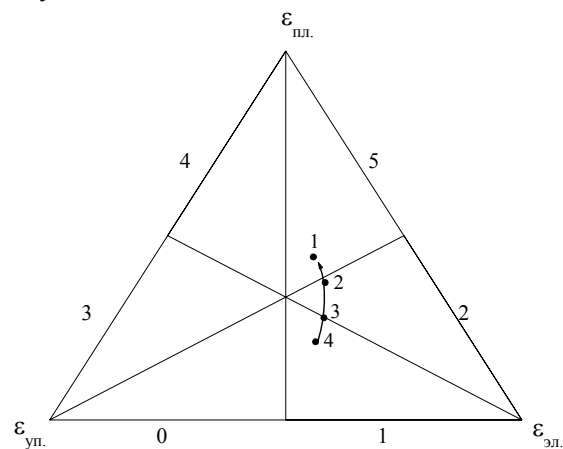


Рис. 4. Диаграмма развития деформаций в формовочных массах на основе дезактивированного катализатора АВК-10М. Условия предварительной обработки: 1–4 – измельчение в ролико-кольцевой вибромельнице. Количество ПВС: 1–5 масс. %; 2–3 масс. %; 3–1 масс. %; 4 – без ПВС. 1–4 – применение на стадии приготовления формовочных масс воды

Fig. 4. Diagram of the development of deformations in molding masses based on deactivated catalyst AVK-10 M. Pre-treatment conditions: 1–4 – grinding in a roller-ring vibrating mill. Number of PVS: 1–5 % by weight; 2–3 % by weight; 3–1 % by weight; 4 – without PVS. 1–4 – application of water at the stage of preparation of molding masses

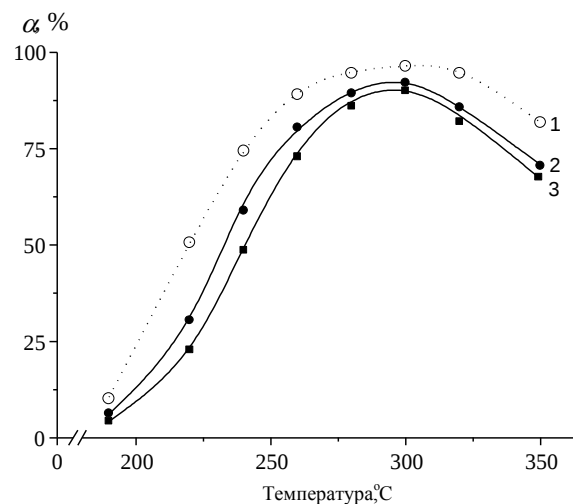


Рис. 5. Зависимость степени превращения (α , %) оксидов азота от температуры. 1 – свежий катализатор марки АВК-10М; 2 – регенерированный катализатор АВК-10М (применение на стадии приготовления формовочных масс щавелевой кислоты); 3 – регенерированный катализатор АВК-10М (применение на стадии приготовления формовочных масс воды)

Fig. 5. Dependence of the degree of transformation (α , %) of nitrogen oxides on temperature. 1 – fresh AVK-10M brand catalyst; 2 – regenerated AVK-10M catalyst (used at the stage of preparation of oxalic acid molding masses); 3 – regenerated AVK-10M catalyst (used at the stage of preparation of molding masses of water)

Исходя из этого, повышения активности регенерированного катализатора можно добиться путем увеличения содержания V_2O_5 в периферийном слое, наносимого на его поверхность методом пропитки. Кроме того, повышение активности может быть достигнуто, использованием вместо воды, на стадии получения формовочных масс, соединений, способных несколько восстановить первоначальные свойства V_2O_5 (например, щавелевой кислоты) (рис. 5).

БИОТЕМПЛАТНЫЙ СИНТЕЗ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫХ TiO_2 ФОТОКАТАЛИЗАТОРОВ

Диоксид титана (TiO_2) остается одним из наиболее востребованных материалов в фотокатализе [37]. Для повышения его фотоактивности в литературе предложены различные методы синтеза, основанные как на варьировании морфологии создаваемых материалов, так и допировании TiO_2 разными элементами [38]. Одна из перспективных стратегий синтеза TiO_2 основана на биомиметических принципах, когда материал со сложной иерархической структурой может быть получен с использованием биологических темплатов, в качестве которых обычно используются волокна растительного и животного происхождения [39].

Ранее при синтезе фотокатализаторов TiO_2 для пропитки биотемплатов использовались титансодержащие золи с размером частиц 10–50 нм [40]. Нами предложено применить истинные растворы, содержащие полигидроксикомплексы титана с размером 1–2 нм, с интенсификацией пропитки в мягких гидротермальных условиях (115 °C, 170 кПа) волокон целлюлозы (TiO_2 -cell) [41], льна (TiO_2 -fl) [42] и овечьей шерсти (TiO_2 -w) [43] с по-

следующим отжигом при 600 °C для удаления темплата. В случае волокон льна для повышения фотоактивности биоморфных волокон TiO_2 проводилось допирование ионами церия [44]. По сравнению с растительными волокнами в качестве биотемплата свойства волокон шерсти уникальны благодаря их чрезвычайно сложной морфологии с иерархическим разнообразием нано- и микроструктур, образованных многослойной кутикулой и кортексом, а также химическим составом кератиновых белков. В частности, наличие цистина может играть важную роль в кристаллизации TiO_2 . Эта аминокислота обычно соединяет две соседние пептидные цепи ковалентной дисульфидной связью, которая может разрываться в гидротермальных условиях, образуя, таким образом, центры хемосорбции прекурсора TiO_2 [43].

Методами сканирующей электронной микроскопии (рис. 6), рентгенофазового анализа (табл. 3), низкотемпературной адсорбции/десорбции азота (табл. 4) изучены морфология, фазовый состав и текстура фотокатализаторов.

В случае TiO_2 -cell и TiO_2 -fl (рис. 6 а и б) полученные фотокатализаторы сохраняют волокнистую структуру темплата и на микроуровне представляют собой зернистую структуру агломерированных кристаллитов TiO_2 . В случае TiO_2 -w (рис. 6 в) образуются кораллоподобные структуры.

Как видно из табл. 3, для всех биотемплатов получаются двухфазные гетеросистемы, содержащие анатаз и рутил с размером кристаллитов в диапазоне 15–60 нм. При этом выбор темплата позволяет варьировать в широком диапазоне значений текстурные характеристики (табл. 4): удельную площадь поверхности ($S_{\text{вст}}$), суммарный объем пор (V_{Total}) и средний диаметр пор (D_p).

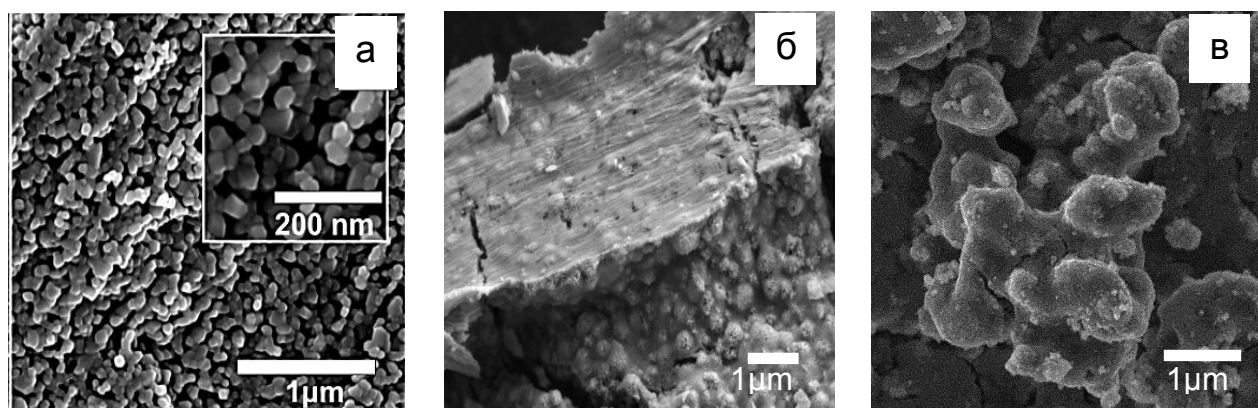


Рис. 6. Изображения СЭМ волокон TiO_2 -cell (а), TiO_2 -fl (б), TiO_2 -w (в)
Fig. 6. SEM images of TiO_2 -cell (a), TiO_2 -fl (b), and TiO_2 -w (c) fibers

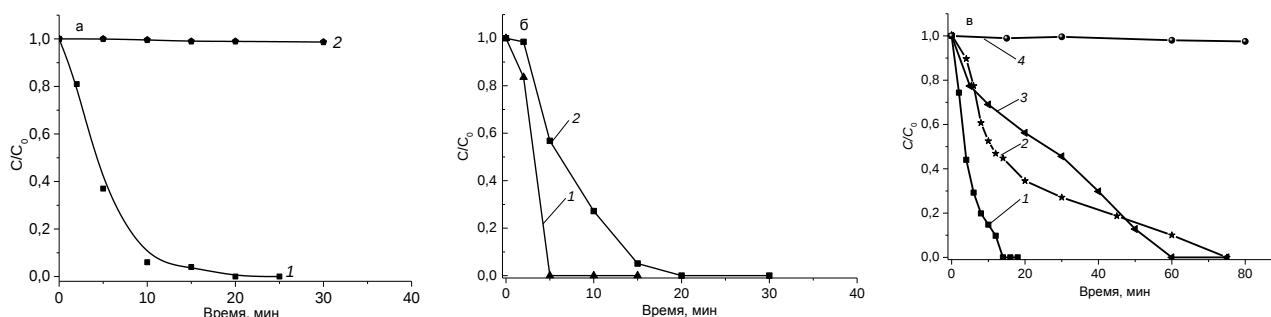


Рис. 7. Фотокаталитическая деградация родамина Б под действием УФ- и видимого света (а) биотемплат-целлюлоза (концентрация RhB 12 мг/л): 1 – TiO₂-cell, 2 – фотолиз; (б) биотемплат-лен (концентрация RhB 12 мг/л): 1 – TiO₂-Ce-fl, 2 – TiO₂-fl; (в) биотемплат-шерсть (концентрация RhB 20 мг/л): 1 – TiO₂-w (УФ), 2 – TiO₂ P 25 (УФ), 3 – TiO₂-w (Вид), 4 – TiO₂ P 25 (Вид)

Fig. 7. Photocatalytic degradation of rhodamine B by UV and visible light (a) biotemplate cellulose (RhB concentration 12 mg/l): 1 – TiO₂-cell, 2 – photolysis; (b) biotemplate-flax (RhB concentration 12 mg/l): 1 – TiO₂-Ce-fl, 2 – TiO₂-fl; (c) biotemplate-wool (RhB concentration 20 mg/l): 1 – TiO₂-w (UV), 2 – TiO₂ P 25 (UV), 3 – TiO₂-w (Vis), 4 – TiO₂ P 25 (Vis)

Таблица 3

Фазовый состав и средний размер кристаллитов образцов волокон TiO₂

Table 3. Phase composition and average crystallite size of TiO₂ fiber samples

Образец	Средний размер кристаллитов (нм)		Фазовый состав (%)	
	Анализ	Рутил	Анализ	Рутил
TiO ₂ -cell	24,1	60,0	72	28
TiO ₂ -fl	21,6	27,7	40	60
TiO ₂ -w	17,2	15,0	61	39

Таблица 4

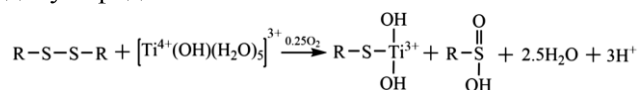
Текстуальные характеристики TiO₂ для различных биотемплатов

Table 4. Textural characteristics of TiO₂ for various biotemplates

Образец	S _{BET} (м ² /г)	V _{Total} (см ³ /г)	D _p (нм)
TiO ₂ -cell	57,6	0,125	6,7
TiO ₂ -fl	29,2	0,093	7,7
TiO ₂ -w	17,4	0,079	16,6

Фотокаталитическая активность образцов изучена (рис. 7) по деструкции красителя родамин Б (RhB) в водном растворе (0,6 г фотокатализатора на 1 литр раствора) под действием УФ-облучения (TiO₂-cell, TiO₂-fl, TiO₂-w) и видимого света (TiO₂-w) в сравнении с условным стандартом TiO₂ P 25 (Degussa). Образцы TiO₂-cell и TiO₂-fl демонстрировали примерно одинаковую фотоактивность. Допирование TiO₂-fl церием (TiO₂-Ce-fl) существенно повышало фотоактивность (рис. 7 б). Согласно спектрам РФЭС определяющую роль в повышении фотоактивности играют пары Ce⁴⁺/Ce³⁺ [44]; образование дополнительных активных частиц возникает вследствие редокс-процессов на поверхности: Ce³⁺ + O₂ → •O₂⁻ + Ce⁴⁺.

Образцы TiO₂-w продемонстрировали наивысшую фотоактивность, которая по константам скорости разложения RhB превосходит фотоактивность стандарта TiO₂ P 25 примерно в пять раз. Согласно результатам РФЭС и ЭПР [43] такой результат может быть интерпретирован благодаря эффекту самодопирования и созданию множества дефектов в структуре TiO₂, основными из которых являются кислородные вакансии и центры Ti³⁺, которые образуются за счет восстановления Ti⁴⁺ до Ti³⁺ при пропитке шерсти гидролизованной формой титана в реакциях диспропорционирования дисульфидных связей:



ПЛАЗМЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПРИ ДЕЙСТВИИ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОГО БАРЬЕРНОГО РАЗРЯДА АТМОСФЕРНОГО ДАВЛЕНИЯ

Ситуация со снижением качества окружающей среды как в России, так в мире, вызванная антропогенным загрязнением, является весьма напряженной. К основному виду воздействия на окружающую среду относится поступление в нее высокотоксичных соединений [45–47]. Для снижения их негативного влияния особую актуальность приобретает разработка новых эффективных методов очистки газовых выбросов, сточных вод и утилизации отходов. В последнее время низкотемпературная плазма, обладающая совокупностью различных видов воздействия, таких как физическое (тепло, УФ-излучение, электронный удар) и химическое (высокие концентраций активных частиц),

эффективно применяется в системах защиты окружающей среды для разложения высокотоксичных органических соединений [48–50]. Перспективным направлением развития плазмохимических технологий защиты окружающей среды является возможность их совмещения с каталитическими технологиями, что может дать не только синергетический эффект при их комбинировании с плазменным воздействием, но также может способствовать активации и регенерации используемых катализаторов. Подобные системы очистки воды и газовых выбросов являются новой и малоизученной областью. Поэтому исследование кинетики и механизмов деструкции органических соединений в совмещенных процессах, а также процессов протекающих при обработке катализаторов в плазме, является актуальной и важной задачей.

Плазменный катализ – это комбинированный метод, в котором катализатор используется в сочетании с газовым разрядом, что приводит к увеличению эколого-экономических параметров процесса очистки [51–54].

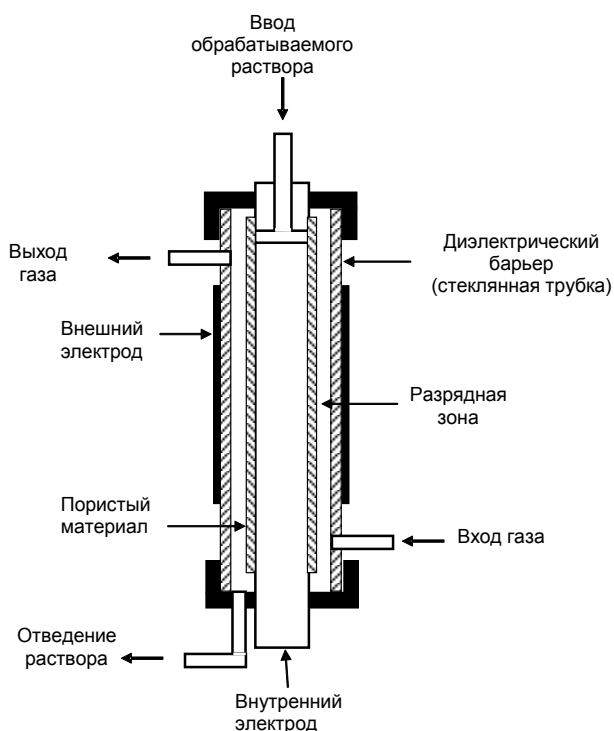


Рис. 8. Конструкция реактора ДБР с падающей пленкой раствора
Fig. 8. Design of the DBD reactor with a falling film of solution

Преимуществом этого метода является использование каталитических реакций при температурах, более низких (40–100 °С), чем при термокаталитическом методе, что приводит к увеличению срока службы катализаторов, большим скоростям процессов, то есть к сокращению времен обработки, а также к снижению энергозатрат по сравнению с чисто плазменным воздействием (при концентрациях вредных веществ до 0,5 г/м³) [55].

Исследования процессов плазменно-каталитической деструкции органических соединений в водных растворах в Ивановском государственном химико-технологическом университете были начаты научной группой под руководством проф. Гриневича В.И. и Рыбкина В.В. и были посвящены оценке влияния каталитических систем CuO, NiO, TiO₂ на процессы разложения фенолов. Особенностью исследуемых систем являлось то, что эксперименты проводились в плазме диэлектрического барьерного разряда (ДБР) в реакторе оригинальной конструкции, который позже получил название в научной литературе как реактор падающей пленки воды (water falling film reactor). В таком реакторе раствор в пленочном режиме тек по поверхности гидрофильного материала (стеклоткань), который наносился на центральный электрод плазмохимического реактора (рис. 8), а катализаторы были нанесены на поверхность гидрофильного материала. В качестве катализаторов были протестированы оксиды никеля, меди и титана. Оксиды NiO и CuO наносились химическим способом. Для этого ткань пропитывалась нитратами, а потом подвергалась прокатке. Оксид титана TiO₂ в модификации анатаза наносился на ткань методом реактивного магнетронного распыления титана в среде аргона с добавками кислорода [56, 59]. Подробное описание лабораторных установок и методических подходов приведено в статьях [50, 56–59].

Экспериментально было показано, что в присутствии Ni- и Cu-содержащих катализаторов увеличивается скорость деструкции фенола [56]. Так в случае использования в плазмохимической системе катализатора на основе CuO скорость была в 1,3 раза выше, чем при индивидуальном воздействии плазмы (рис. 9 а). При использовании Ni-содержащего катализатора процесс деструкции протекал настолько быстро, что для оценок пришлось увеличить начальную концентрацию фенолов в растворе в 10 раз (рис. 9 б), т. е. в плазменно-каталитическом процессе (ПКП) на никелевом катализаторе степень деструкции для фенола достигала 100%.

Сопоставление экспериментальных данных показало, что оксид никеля в большей степени оказывает влияние на скорость и эффективность разложения фенола по сравнению с оксидом титана – использование TiO_2 в ПКП увеличивало степень деструкции фенола с 90% до 95% [59]. Однако, если использование катализатора NiO позволяет

существенно ускорить процесс разложения фенолов, то присутствие TiO_2 обеспечивает более высокий выход диоксида углерода как конечного продукта окислительной деструкции (рис. 10). Это указывает на то, NiO и TiO_2 влияют на разные стадии сложного процесса деструкции.

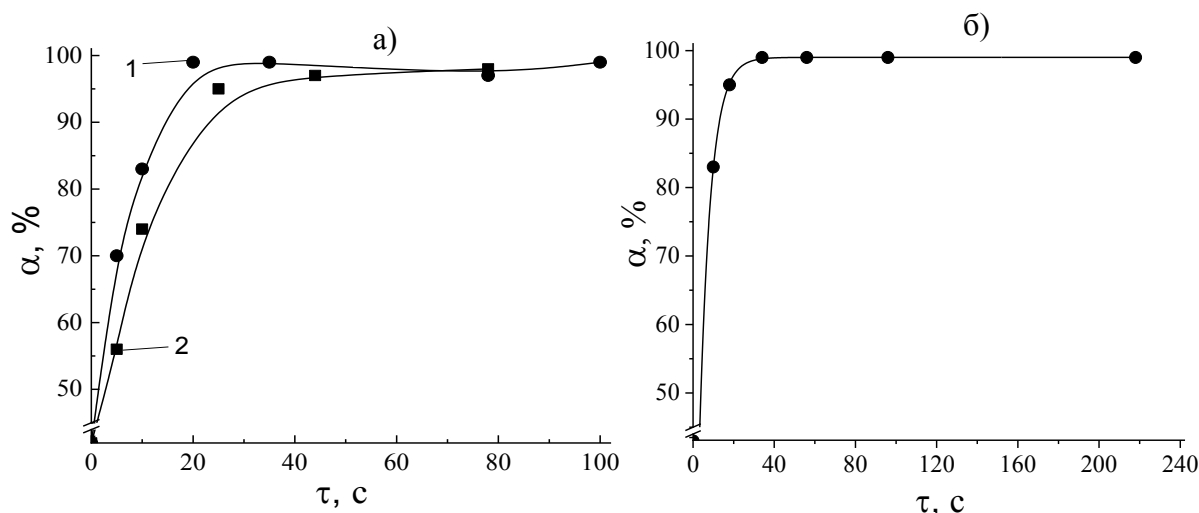
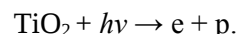


Рис. 9. Изменение степени разложения фенола в плазменно-каталитическом процессе (1) и диэлектрическом барьерном разряде (2) в зависимости от времени контакта раствора с зоной плазмы. Вложенная в разряд мощность 9,6 Вт а) Cu-содержащий катализатор; концентрация фенола в растворе – 0,32 ммоль/л; б) Ni-содержащий катализатор; концентрация фенола в растворе – 3,2 ммоль/л

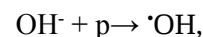
Fig. 9. Change in the degree of phenol decomposition in the plasma-catalytic process (1) and dielectric barrier discharge (2) depending on the residence time of the solution with the plasma zone. The power input into the discharge is 9,6 W а) Cu-containing catalyst; the concentration of phenol in the solution is 0.32 mmol/L; б) Ni-containing catalyst; the concentration of phenol in the solution is 3.2 mmol/L

Оценка изменения активности катализаторов CuO и NiO в процессе их длительной эксплуатации (в течение 10 ч – условный «рабочий день») в условиях ПКП, показала, что катализаторы на основе оксида меди крайне неустойчивы в условиях плазменного воздействия – наблюдалось «вымывание» CuO с гидрофильного материала. При использовании катализатора на основе NiO в условиях ПКП эффективность его применения в среднем не изменялась и составляла 99,9%. Это может быть связано с тем, что действие разряда на воду всегда приводит к снижению pH. А оксид никеля более стоек к действию кислот, чем оксид меди. Нам неизвестны какие-либо исследования каналов влияния указанных катализаторов на процесс разложения. Поскольку TiO_2 являются полупроводником (ширина запрещенной зоны $E_g \approx 3.2$ эВ), то предполагают, что под действием излучения плазмы происходит образование электрон-дырочных пар (e^- - p) за счет переходов электронов из валентной зоны в зону проводимости. Минимальная энергия для осуществления такого перехода равна ширине

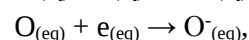
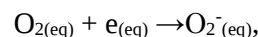
запрещенной зоны, что соответствует длинам волн $\lambda < 390$ нм.



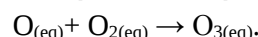
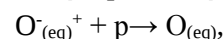
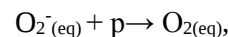
Дырки p , рекомбинируя с ионами OH^- , образуют гидроксильные радикалы по реакции



а также конвертируют ионы $\text{O}_2^{\cdot-}(\text{eq})$, образующиеся в растворе с участием сольватированных электронов,



в озон по схеме



Получаемые в результате молекулы озона и радикалы $\cdot\text{OH}$ обладают очень высокой реакционной способностью по отношению к органическим соединениям. Так, величины констант скоростей

радикалов $\cdot\text{OH}$ с различными органическими соединениями лежат в интервале 10^7 – 10^{10} л/(моль·с) [60]. В частности с фенолом, константа скорости составляет $2 \cdot 10^{10}$ л/(моль·с) [61]. Оксиды меди и никеля также являются полупроводниками. У оксида меди $E_g \approx 1,2$ эВ ($\lambda < 1030$ нм). А у оксида никеля $E_g \approx 3,8$ эВ ($\lambda < 326$ нм). Поэтому при их фотовозбуждении также могут образовываться молекулы озона и радикалы $\cdot\text{OH}$. Однако количественный результат должен быть другой, и он должен зависеть от спектрального состава излучения разряда и коэффициентов поглощения излучения (скорости генерации электроно-дырочных пар).

Также были исследованы процессы деструкции синтетических поверхностно-активных веществ (СПАВ) (на примере лаурилсульфата натрия и сульфанола) в ПКП, где в качестве катализаторов были исследованы пять видов оксидных систем: медь-, никель-, серебро-, титан- и совмещенный оксидно-титано-никелевый катализатор [62]. Эксперименты показали, что степень деструкции СПАВ в присутствии катализатора на основе оксида меди была наименьшей (достигала в максимуме 80%). Кроме того, этот катализатор оказался неустойчив, как и в случае с фенолами в плазменно-каталитических системах. Катализаторы на основе оксидов никеля, серебра и титана не изменяли своих каталитических свойств на протяжении длительного периода времени обработки (~600 ч). Отметим, что оксид серебра также является полупроводником с шириной запрещенной зоны $E_g \approx 2,2$ эВ ($\lambda < 563$ нм).

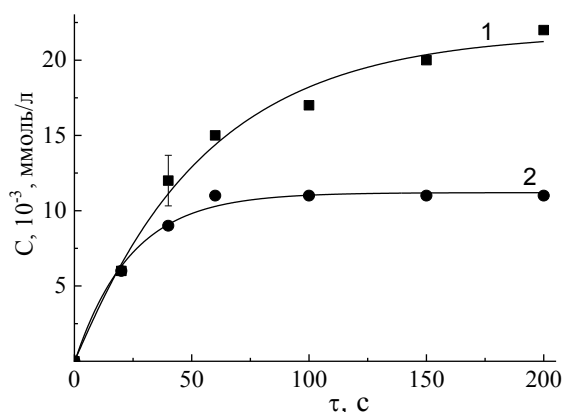


Рис. 10. Кинетика образования диоксида углерода, образующегося при обработке в ПКП водных растворов фенола ($C_H = 0,53$ ммоль/л): 1) Ti-содержащий катализатор; 2) Ni-содержащий катализатор. Вложенная в разряд мощность 9,6 Вт

Fig.10. Kinetics of formation of carbon dioxide formed during treatment in the control panel treatment in the control panel of aqueous solutions of phenol ($C_H = 0.53$ mmol/l): 1) Ti-containing catalyst; 2) Ni-containing catalyst. The power invested in the discharge is 9,6 watts

Экспериментально было показано, что для деструкции фенола предпочтительно использование катализатора оксид никеля, а для деструкции лаурилсульфата натрия и сульфанола – оксид серебра. При обработке как в ДБР, так и ПКП водных растворов фенола скорость разложения и степень деструкции была в 1,5 раза выше, чем при обработке СПАВ [60].

Таким образом, формально использование полупроводниковых соединений позволяет интенсифицировать процессы разложения органических соединений. Но все сводить к фотокаталитической активности используемых веществ, по-видимому, не совсем верно. Например, если иметь в виду разряд в кислороде, то интенсивность его излучения очень слабая [63]. Визуально, разряд почти не светит. В спектре излучения представлены линии атомарного кислорода 777 нм ($3p^5P \rightarrow 3s^5S$), 844 нм ($3p^3P \rightarrow 3s^5S$), полосы излучения первой отрицательной системы O_2^+ ($b^4\Sigma_g^- \rightarrow a^4\Pi$) в интервале 500–700 нм и полоса OH 306 нм ($A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$, 0-0). Для фотовозбуждения оксидов никеля, титана и серебра имеют значение только излучение полос, но их интенсивность находится на уровне фона. Конечно, может быть этого и достаточно. Но для окончательных выводов требуются дополнительные исследования.

Как известно, эффективность работы гетерогенного катализатора зависит не только от его химических свойств, но и от характеристик его поверхности: величины удельной поверхности, количества и размеров пор и т.д. Ранее описанные катализаторы наносились на стеклоткань, которая не имеет развитой поверхности и значительной пористости. Исследования эффективности действия катализаторов на основе пилларированного монтмориллонита и TiO_2 показали, что характеристики поверхности действительно являются существенными.

Приготовление указанных TiO_2 -пилларных катализаторов осуществляли 3-мя методами [64, 65]: I) интеркаляцией гидроксокомплексов титана; II) с использованием гидротермальной активации интеркаляции гидроксокомплексов титана; III) с использованием как предварительной механической обработки самого слоистого субстрата, так и гидротермальной активации интеркаляции гидроксокомплексов титана. Пилларные материалы получали прокаливанием интеркалированных образцов в печи при температуре 500 °С в течение 3 ч. Подробное описание свойств катализаторов приведено в работах [66, 67].

Объектом исследования в данном случае являлся краситель родамин Б. Его водный раствор

подвергался воздействию ДБР разряда и ультрафиолетовому облучению. Применялся разряд в потоке кислорода, а для УФ воздействия использовалась ртутная лампа мощностью 250 Вт с максимумом интенсивности, приходящемся на длину волны 365 нм. Деструкция родамина Б протекает более эффективно при использовании совмещенного процесса, причем как в фотокаталитических, так и в совмещенных ПКП, эффективность деструкции красителя последовательно повышается в ряду фотокатализаторов TiO_2 -РММ, TiO_2 -

РММН, TiO_2 -РАММН¹ (рис. 11 и 12). Среди исследованных катализаторов последний имел максимальную удельную поверхность и объем пор.

Измерение состава продуктов разложения красителя показала, что в случае использования ПКП протекают деструктивные окислительные процессы, приводящие к разрыву ароматических колец красителя и образованию более простых органических соединений типа карбоновых кислот, альдегидов и молекул CO_2 .

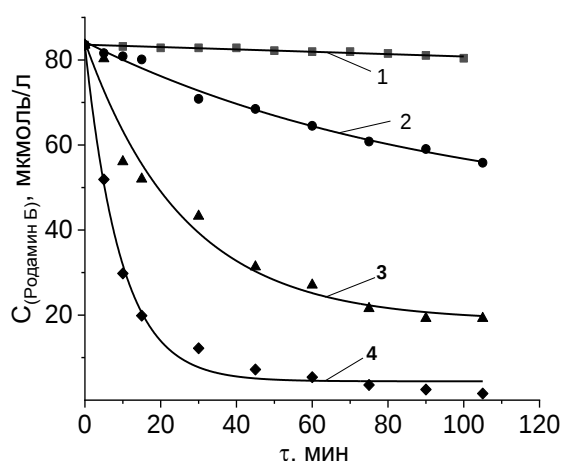


Рис. 11. Кинетика деструкции родамина-Б (начальная концентрация 40 мг/л): УФ-фотолиз (1); УФ-фотолиз в присутствии катализаторов: TiO_2 -РММ (2), TiO_2 -РММН (3), TiO_2 -РАММН (4)

Fig. 11. Kinetics of rhodamine-B destruction (initial concentration 40 mg/l): UV photolysis (1); UV photolysis in the presence of catalysts: TiO_2 -РММ (2), TiO_2 -РММН (3), TiO_2 -РАММН (4)

Сравнение эффективности разложения родамина Б при фотолизе и воздействии разрядом показывает, что во всех случаях (как с катализатором, так и без него) применение разряда обеспечивает существенно лучшие результаты: увеличивает скорость деструкции и повышает энергетическую эффективность процесса. Так, по данным рис. 11, 12 эффективная константа скорости разложения для системы TiO_2 -РАММН (зависимости 4) составляет $2,3 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ и $0,69 \text{ с}^{-1}$, а энергетические выходы разложения равны $0,24 \text{ г}/(\text{кВт} \cdot \text{ч})$ и $2,3 \text{ г}/(\text{кВт} \cdot \text{ч})$ для фотолиза и разряда, соответственно.

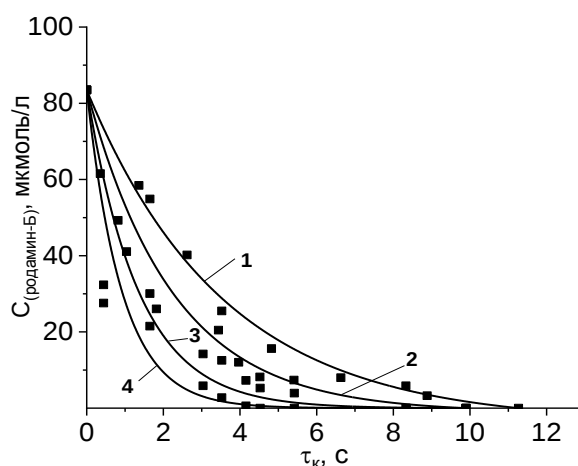


Рис. 12. Кинетика деструкции родамина-Б (начальная концентрация 40 мг/л): ДБР (1); ДБР в присутствии катализаторов: TiO_2 -РММ (2), TiO_2 -РММН (3), TiO_2 -РАММН (4). Расход газа носителя – 0,5 л/мин; удельная мощность разряда $W = 20 \text{ Вт}/\text{см}^3$
Fig. 12. Kinetics of rhodamine-B destruction (initial concentration 40 mg/l): DBR (1); DBD in the presence of catalysts: TiO_2 -РММ (2), TiO_2 -РММН (3), TiO_2 -РАММН (4). Carrier gas flow rate – 0,5 l/min; discharge power $W = 20 \text{ Вт}/\text{см}^3$

Таким образом, исследования процессов плазменно-каталитической деструкции органических соединений в водных растворах показало, что при обоснованном выборе каталитической системы, возможно добиться существенного увеличения как эффективности деструкции, так и высоких степеней минерализации токсикантов, за счет синергетического эффекта плазменного и каталитических процессов. Если высказанные нами гипотезы о механизме действия катализаторов (генерация ОН радикалов) верны, то ускорение разложения должно наблюдаться для растворов любых органических веществ и их смесей.

¹ обозначение катализаторов: TiO_2 -РММ - интеркаляция монтмориллонита гидрокомплексами титана, TiO_2 -РММН - гидротермальная активация интеркаляции монтмориллонита гидрокомплексами титана,

TiO_2 -РАММН - гидротермальная активация интеркаляции монтмориллонита гидрокомплексами титана с предварительной механической обработкой исходного субстрата

Работа выполнена в рамках государственного задания на выполнение НИР (Тема № FZZW-2024-0004).

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

The work was carried out according to the state assignment for scientific research work (Topic No. FZZW-2024-0004).

The authors declare the absence of a conflict of interest warranting disclosure in this article.

ЛИТЕРАТУРА

REFERENCES

1. Лунин В.В., Романовский Б.В. Катализ: опыт историко-методологического анализа (к 165-летию открытия катализа). *Вестн. Моск. ун-та. Сер. 2: Химия*. 1999. № 5. 293 с.
2. Афинеевский А.В., Прозоров Д.А., Осадчая Т.Ю., Румянцев Р.Н. Гидрирование на гетерогенных катализаторах: монография. Казань: Бук. 2020. 475 с.
3. Сыркин Я.К. К вопросу о скорости химических реакций. *Журн. Рус. физ.-хим. о-ва. Ч. Химия*. 1926. Т. 8. № 58. 1101 с.
4. Сыркин Я.К. Типы активных комплексов и их роль в гомогенном катализе. Проблемы кинетики и катализа. М.: Изд-во АН СССР. 1960. 225 с.
5. Сыркин Я.К. Катализ. *Журн. хим. пром-сти*. 1926. Т. 13. № 3. С. 1034–1039.
6. Селиванова А.С., Сыркин Я.К. О влиянии растворителя на кинетику. *Докл. АН СССР*. 1939. Т. 1. № 23. С. 49–53.
7. Kozuch S., Martin J.M.L. Turning over definitions in catalytic cycles. *ACS Catal.* 2012. V. 2. N 12. P. 2787–2794. DOI: 10.1021/cs3005264.
8. Сыркин Я.К., Васильев В.Г. Скорость реакции и количество катализатора. *Доклады Академии наук*. 1935. Т. 7. № 1. С. 513–517.
9. Прокофьев В.Ю., Разговоров П.Б., Ильин А.П. Основы физико-химической механики экструдированных катализаторов с сорбентов. М.: Красанд. 2013. 320 с.
10. Семенова Т.А., Лейтес И.Л., Аксельрод Ю.В., Маркина М.И., Сергеев С.П., Харьковская Е.Н. Очистка технологических газов. М.: Химия. 1977. 488 с.
11. Семенов В.П. Производство аммиака по энерготехнологической схеме: учебное пособие для рабочих профессии. М.: НИИТЭХим. 1979. 79 с.
12. Алексеев А.М., Гордина Н.Е., Грудцын С.М., Ильин А.А., Ильин А.П., Кириллов И.П., Костров В.В., Кочетков С.П., Кунин А.В., Морозов Л.Н., Прокофьев В.Ю., Пухов И.Г., Семенов А.Д., Смирнов Н.Н., Тарасова Т.В., Широков Ю.Г. Научные основы приготовления катализаторов. Творческое наследие и дальнейшее развитие работ профессора И. П. Кириллова: монография. Иваново: ИГХТУ. 2008. 156 с.
13. Ильин А.А., Смирнов Н.Н., Румянцев Р.Н., Иванова Т.В., Ильин А.П. Механохимический синтез оксидов цинка с использованием жидких и газообразных сред. *ЖПХ*. 2014. Т. 87. № 10. С. 1410–1415.
14. Железнова А.Н., Ильин А.А., Ильин А.П., Комаров Ю.М. Разработка метода получения оксида цинка с применением механохимического синтеза. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2011. Т. 54. Вып. 1. С. 82–85.
15. Смирнов Н.Н., Ильин А.А., Комаров Ю.М., Ильин А.П. Механохимическое окисление меди в паро-воздушно-аммиачно-углекислотной газовой среде. *Кинетика и катализ*. 2010. Т. 51. № 4. С. 619–625.
16. Смирнов Н.Н., Ильин А.П. Механохимическое окисление меди в паро-воздушно-аммиачно-углекислотной газовой среде. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2009. Т. 52. Вып. 4. С. 50–54.
17. Ильин А.А., Румянцев Р.Н., Вейсгайм В.В., Ильин А.П. Механохимическое окисление алюминия для получения
1. Lunin V.V., Romanovsky B.V. Catalysis: Experience of Historical and Methodological Analysis (to the 165th anniversary of the discovery of catalysis). *Bulletin of Moscow University. Series 2. Chemistry*. 1999. N 5. P. 293. (in Russian).
2. Afineevsky A.V., Prozorov D.A., Osadchaya T.Yu., Rummyantsev R.N. Hydrogenation on Heterogeneous Catalysts: Monograph. Kazan: Buk. 2020. 475 p. (in Russian).
3. Syrkin Ya.K. On the issue of the rate of chemical reactions. *Journal of the Russian Physical-Chemical Society. Part Chemistry*. 1926. N. 58. V. 8. P. 1101. (in Russian).
4. Syrkin Ya.K. Types of active complexes and their role in homogeneous catalysis. *Problems of kinetics and catalysis*. Institute of Physical Chemistry, Moscow: Publishing House of the USSR Academy of Sciences. 1960. 225 p. (in Russian).
5. Syrkin Ya.K. Catalysis. *Zhurn. Khim. Prom-sti*. 1926. V. 13. N 3. P. 1034–1039. (in Russian).
6. Selivanova A.S., Syrkin Ya.K. On the Influence of the Solvent on Kinetics. *Doklady Akademii Nauk*. 1939. V. 1. N 23. P. 49–53. (in Russian).
7. Kozuch S., Martin J.M.L. Turning over definitions in catalytic cycles. *ACS Catal.* 2012. V. 2. N 12. P. 2787–2794. DOI: 10.1021/cs3005264.
8. Syrkin Ya.K., Vasiliev V.G. Reaction rate and amount of catalyst. *Reports of the Academy of Sciences*. 1935. V. 7. N 1. P. 513–517. (in Russian).
9. Prokofyev V.Yu., Razgovorov P.B., Ilyin A.P. Fundamentals of Physicochemical Mechanics of Extruded Catalysts Based on Sorbents. M.: Krasand. 2013. 320 p. (in Russian).
10. Semenova T.A., Leites I.L., Akselrod Yu.V., Markina M.I., Sergeev S.P., Kharkovskaya E.N. Purification of Process Gases. M.: Khimiya. 1977. 488 p. (in Russian).
11. Semenov V.P. Ammonia Production According to the Energy-Technological Scheme: Textbook for Workers. M.: NIITEKhim. 1979. 79 p. (in Russian).
12. Alekseev A.M., Gordina N.E., Grudtsyn S.M., Ilyin A.A., Ilyin A.P., Kirillov I.P., Kostrov V.V., Kochetkov S.P., Kunin A.V., Morozov L.N., Prokofyev V.Yu., Pukhov I.G., Semenov A.D., Smirnov N.N., Tarasova T.V., Shirokov Yu.G. Scientific Fundamentals of Catalyst Preparation. The Creative Legacy and Further Development of the Works of Professor I.P. Kirillov: Monograph. Ivanovo: ISUCT. 2008. 156 p. (in Russian).
13. Ilyin A.A., Smirnov N.N., Rummyantsev R.N., Ivanova T.V., Ilyin A.P. Mechanochemical Synthesis of Zinc Oxides Using Liquid and Gaseous Media. *Russ. J. Appl. Chem.* 2014. V. 87. N 10. P. 1410–1415. (in Russian).
14. Zheleznova A.N., Ilyin A.A., Ilyin A.P., Komarov Yu.M. Development of a Method for Producing Zinc Oxide Using Mechanochemical Synthesis. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2011. V. 54. N 1. P. 82–85. (in Russian).
15. Smirnov N.N., Ilyin A.A., Komarov Yu.M., Ilyin A.P. Mechanochemical Oxidation of Copper in a Steam-Air-Ammonia-Carbon Dioxide Gas Medium. *Kinet. Catal.* 2010. V. 51. N 4. P. 619–625. (in Russian).

- его оксидов, гидроксидов и водорода. *ЖФХ*. 2016. Т. 90. № 4. С. 542–548. DOI: 10.7868/S0044453716040105.
18. **Ильин А.А., Смирнов Н.Н.** Влияние механической активации на структуру и каталитические свойства оксида меди. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2006. Т. 49. Вып. 5. С. 42–45.
 19. **Смирнов Н.Н., Комаров Ю.М., Ильин А.П.** Выбор оптимальных условий механохимического синтеза медьцинковых катализаторов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2006. Т. 49. Вып. 4. С. 48–52.
 20. **Комаров Ю.М., Смирнов Н.Н., Ильин А.П.** Термодинамические параметры механохимического синтеза медьсодержащих катализаторов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2006. Т. 49. Вып. 7. С. 48–51.
 21. **Zabitskiy M., Sushkevich V.L., Palagin D., Newton M.A., Krumeich F., van Bokhoven J.A.** The unique interplay between copper and zinc during catalytic carbon dioxide hydrogenation to methanol. *Nat Commun*. 2020. V. 11. N 1. P. 2409. DOI: 10.1038/s41467-020-16342-1.
 22. **Sun Z., Liu Q., Qu G, Feng Y., Reetz M.T.** Utility of B-factors in protein science: interpreting rigidity, flexibility, and internal motion and engineering thermostability. *Chem. Rev*. 2019. V. 119. N 3. P. 1626–1665. DOI: 10.1021/acs.chemrev.8b00290.
 23. **Kuld S., Thorhauge M., Falsig H., Elkjaer C.F., Helveg S., Chorkendorff I., Sehested J.** Quantifying the promotion of Cu catalysts by ZnO for methanol synthesis. *Science*. 2016. V. 352. N 6288. P. 969–974. DOI: 10.1126/science.aaf0718.
 24. **Румянцев Р.Н., Батанов А.А., Цымбалист И.Н., Ильин А.А., Гордина Н.Е., Гришин И.С.** Исследование свойств CuO-ZnO-Al₂O₃ катализаторов для синтеза метанола. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2021. Т. 64. Вып. 10. С. 56–64. DOI: 10.6060/ivkkt.20216410.6441.
 25. **Курникова А.А., Румянцев Р.Н., Афинеевский А.В., Борисова Т.Н., Севергина Е.С., Гордина Н.Е.** Мягкий механохимический синтез CuO/ZnO/Al₂O₃ катализатора для процесса получения метанола. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2024. Т. 67. Вып. 2. С. 21–29. DOI: 10.6060/ivkkt.20246702.6866.
 26. **Ильин А.А., Бабайкин Д.В., Смирнов Н.Н., Ильин А.П.** Проблемы низкотемпературной конверсии монооксида углерода водяным паром в водород в производстве аммиака. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2013. Т. 56. Вып. 12. С. 3–14.
 27. **Ильин А.А., Комаров Ю.М., Смирнов Н.Н., Ильин А.П., Железнова А.Н.** Изучение процесса формирования Al-Zn-Cu катализаторов, их активность и селективность в реакции конверсии оксида углерода водяным паром. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2012. Т. 55. Вып. 11. С. 39–42.
 28. **Комаров Ю.М., Ильин А.А., Смирнов Н.Н., Ильин А.П., Бабайкин Д.В.** Влияние оксидов щелочных металлов на селективность процесса конверсии монооксида углерода в водород на медьсодержащих катализаторах. *ЖПХ*. 2013. Т. 86. № 1. С. 31–35.
 29. **Афинеевский А.В., Прозоров Д.А., Никитин К.А.** Механохимический синтез катализатора гидрирования из оксида никеля и силикагеля. *ЖОХ*. 2021. Т. 91. № 3. С. 439–448. DOI: 10.31857/S0044460X21030100.
 30. **Nikitin K.A., Afineevskii A.V., Prozorov D.A.** The Influence of Adsorption Processes on Structural and Catalytic Properties of Nickel. *Prot. Met. Phys. Chem. Surf*. 2021. V. 57. N 2. P. 277–282. DOI: 10.1134/S2070205121020027.
 31. **Осадчая Т.Ю., Никитин К.А., Афинеевский А.В., Прозоров Д.А., Меледин А.Ю., Гордина Н.Е.** Переработка ацетона на никель-хромовых катализаторах, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. *ЭКиП*. 2023. Т. 27. № 6. С. 36–42.
 16. **Smirnov N.N., Ilyin A.P.** Mechanochemical Oxidation of Copper in a Steam-Air-Ammonia-Carbon Dioxide Gas Medium. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2009. V. 52. N 4. P. 50–54. (in Russian).
 17. **Ilyin A.A., Rumyantsev R.N., Weisgheim V.V., Ilyin A.P.** Mechanochemical Oxidation of Aluminum to Obtain Its Oxides, Hydroxides, and Hydrogen. *Russ. J. Phys.* 2016. V. 90. N 4. P. 542–548. (in Russian). DOI: 10.7868/S0044453716040105.
 18. **Ilyin A.A., Smirnov N.N.** Influence of Mechanical Activation on the Structure and Catalytic Properties of Copper Oxide. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2006. V. 49. N 5. P. 42–45. (in Russian).
 19. **Smirnov N.N., Komarov Yu.M., Ilyin A.P.** Selection of Optimal Conditions for Mechanochemical Synthesis of Copper-Zinc Catalysts. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2006. V. 49. N 4. P. 48–52. (in Russian).
 20. **Komarov Yu.M., Smirnov N.N., Ilyin A.P.** Thermodynamic Parameters of Mechanochemical Synthesis of Copper-Containing Catalysts. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2006. V. 49. N 7. P. 48–51. (in Russian).
 21. **Zabitskiy M., Sushkevich V.L., Palagin D., Newton M.A., Krumeich F., van Bokhoven J.A.** The unique interplay between copper and zinc during catalytic carbon dioxide hydrogenation to methanol. *Nat Commun*. 2020. V. 11. N 1. P. 2409. DOI: 10.1038/s41467-020-16342-1.
 22. **Z., Liu Q., Qu G, Feng Y., Reetz M.T.** Utility of B-factors in protein science: interpreting rigidity, flexibility, and internal motion and engineering thermostability. *Chem. Rev*. 2019. V. 119. N 3. P. 1626–1665. DOI: 10.1021/acs.chemrev.8b00290.
 23. **Kuld S., Thorhauge M., Falsig H., Elkjaer C.F., Helveg S., Chorkendorff I., Sehested J.** Quantifying the promotion of Cu catalysts by ZnO for methanol synthesis. *Science*. 2016. V. 352. N 6288. P. 969–974. DOI: 10.1126/science.aaf0718.
 24. **Rumyantsev R.N., Batanov A.A., Tsymbalist I.N., Ilyin A.A., Gordina N.E., Grishin I.S.** Study of the Properties of CuO-ZnO-Al₂O₃ Catalysts for Methanol Synthesis. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. N 10. P. 56–64. (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20216410.6441.
 25. **Kournikova A.A., Rumyantsev R.N., Afineevsky A.V., Borisova T.N., Severgina E.S., Gordina N.E.** Soft mechanochemical synthesis of CuO/ZnO/Al₂O₃ catalyst for methanol production. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2024. V. 67. N 2. P. 21–29. (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20246702.6866.
 26. **Ilyin A.A., Babaykin D.V., Smirnov N.N., Ilyin A.P.** Problems of Low-Temperature Conversion of Carbon Monoxide with Steam to Hydrogen in Ammonia Production. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2013. V. 56. N 12. P. 314. (in Russian).
 27. **Ilyin A.A., Komarov Yu.M., Smirnov N.N., Ilyin A.P., Zheleznova A.N.** Study of the Formation Process of Al-Zn-Cu Catalysts, Their Activity and Selectivity in the Carbon Monoxide Steam Conversion Reaction. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2012. V. 55. N 11. P. 39–42. (in Russian).
 28. **Komarov Yu.M., Ilyin A.A., Smirnov N.N., Ilyin A.P., Babaykin D.V.** Influence of Alkali Metal Oxides on the Selectivity of the Carbon Monoxide Conversion Process to Hydrogen on Copper-Containing Catalysts. *Russ. J. Appl. Chem*. 2013. V. 86. N 1. P. 31–35. (in Russian).
 29. **Afineevsky A.V., Prozorov D.A., Nikitin K.A.** Mechanochemical Synthesis of a Hydrogenation Catalyst from Nickel Oxide and Silica Gel. *Russ. J. Gen. Chem*. 2021. V. 91. N 3. P. 439–448. (in Russian). DOI: 10.31857/S0044460X21030100.

32. Морозов Л.Н., Тимошин Е.С., Смирнова Е.А., Батанов А.А. Изменение активности катализаторов $\text{CuO} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{K}_2\text{O} / \text{SiO}_2$ при формировании в процессе дегидрирования метанола до формальдегида. *ЖПХ*. 2016. Т. 89. № 8. С. 1024–1028.
33. Морозов Л.Н., Воробьев А.С., Кунин А.В., Егоров Н.А., Тимошин Е.С. Влияние состава питательной газовой смеси при дегидрировании метанола до формальдегида на нанесённых оксидных катализаторах. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. 2024. Т. 67. № 7. С. 88–95.
34. Ходаков Ю.С. Оксиды азота и теплоэнергетика. М.: ООО «ЭСТ-М». 2001. 432 с.
35. Голосман Е.З., Дульнев А.В., Ефремов В.Н., Круглова М.А., Лунин В.В., Обысов М.А., Поливанов Б.И., Ткаченко И.С., Ткаченко С.Н. Инновационные катализаторы для химической, нефтехимической, металлургической и других отраслей промышленности. *Катализ в промышленности*. 2017. Т. 17. № 6. С. 487–509. DOI: 10.18412/1816-0387-2017-6-487-509.
36. Ильин А.П., Кунин А.В. Производство азотной кислоты: учебное пособие. СПб.: Лань. 2022. 256 с.
37. Fujishima A., Rao T.N., Tryk D.A. Titanium dioxide photocatalysis. *JPP*. 2000. V. 1. P. 1–21. DOI: 10.1016/S1389-5567(00)00002-2.
38. Chen J., Qiu F., Xu W., Cao S., Zhu H. Recent progress in enhancing photocatalytic efficiency of TiO_2 -based materials. *Appl. Catal. A: Gen.* 2015. V. 495. P. 131–140. DOI: 10.1016/j.apcata.2015.02.013.
39. Tong Z., Jiang Y., Yang D., Shi J., Zhang S., Liu C., Jiang Z. Biomimetic and bioinspired synthesis of titania and titania-based materials. *RSC Adv.* 2014. V. 4. P. 12388–12403. DOI: 10.1039/C3RA47336H.
40. Galkina O.L., Vinogradov V.V., Agafonov A.V., Vinogradov A.V. Surfactant- assisted sol- gel synthesis of TiO_2 with uniform particle size distribution. *Int. J. Inorg. Chem.* 2011. V. 2011. P. 108087. DOI: 10.1155/2011/108087.
41. Kochkina N.E., Agafonov A.V., Vinogradov A.V., Karasev N.S., Ovchinnikov N.L., Butman M.F. Photocatalytic activity of biomorphic TiO_2 fibers obtained by ultrasound-assisted impregnation of cellulose with titanium polyhydroxocomplexes. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2017. V. 5. P. 5148–5155. DOI: /10.1021/acssuschemeng.7b00504.
42. Butman M.F., Ovchinnikov N.L., Zinenko N.V., Kochkina N.E., Sergeev D.N., Müller M. Biomorphic Fibrous TiO_2 Photocatalyst Obtained by Hydrothermal Impregnation of Short Flax Fibers with Titanium Polyhydroxocomplexes. *Catalysts*. 2020. V. 10. P. 541. DOI: 10.3390/catal10050541.
43. Butman M.F., Ovchinnikov N.L., Vinogradov N.M., Gordina N.E., Svintsitsky D.S., Martyanov O.N., Trukhan S.N., Selishchev D.S. Hydrothermal synthesis of Ti^{3+} -self-doped TiO_2 photocatalysts using wool fibers as a biotemplate. *J. Alloys Compd.* 2024. V. 998. P. 174913. DOI: 10.1016/j.jallcom.2024.174913.
44. Butman M.F., Ovchinnikov N.L., Kochkina N.E., Krämer K.W. Photocatalytic Activity of Fibrous Ti/Ce Oxides Obtained by Hydrothermal Impregnation of Short Flax Fibers. *Molecules*. 2021. V. 26. P. 3399. DOI: 10.3390/molecules26113399.
45. Rathi B.S., Kumar P.S., Vo D.-V.N. Critical review on hazardous pollutants in water environment: Occurrence, monitoring, fate, removal technologies and risk assessment. *Sci. Total Environ.* 2021. V. 797. P. 149134. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.149134.
46. Saravanan A., Kumar P.S., Hemavathy R.V., Jeevanantham S., Harikumar P., Priyanka G., Devakirubai D.R.A. A Comprehensive review on sources, analysis and toxicity of
30. Nikitin K.A., Afineevskii A.V., Prozorov D.A. The Influence of Adsorption Processes on Structural and Catalytic Properties of Nickel. *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2021. V. 57. N 2. P. 277–282. DOI: 10.1134/S2070205121020027.
31. Osadchaya T.Yu., Nikitin K.A., Afineevskii A.V., Prozorov D.A., Meledin A.Yu., Gordina N.E. Processing of acetone on nickel-chromium catalysts obtained by self-propagating high-temperature synthesis. *Ecology and Industry of Russia*. 2023. V. 27. N. 6. P. 36–42. (in Russian).
32. Morozov L.N., Timoshin E.S., Smirnova E.A., Batanov A.A. Change in the activity of catalysts of $\text{SiO} \cdot \text{ZnO} \cdot \text{K}_2\text{O} / \text{SiO}_2$ during the formation of methanol dehydrogenation to formaldehyde. *Russ. J. Appl. Chem.* 2016. V. 89. N. 8. P. 1024–1028. (in Russian). DOI: 10.1134/S1070427216080097.
33. Morozov L.N., Vorobyov A.S., Kunin A.V., Egorov N.A., Timoshin E.S. Effect of the feed gas mixture composition at methanol dehydrogenation to formaldehyde on supported oxide catalysts. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2024. V. 67. N. 7. P. 88–95. (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20246707.7003.
34. Khodakov J.S. Nitrogen Oxides and Power Industry. M.: LLC «EST-M». 2001. 432 p. (in Russian).
35. Golosman E.Z., Dul'nev A.V., Efremov V.N., Kруглова М.А., Лунин В.В., Обысов М.А., Поливанов Б.И., Ткаченко И.С., Ткаченко С.Н. Innovative Catalysts for Chemical, Petrochemical, Metallurgical and the Other Industries. *Catalysis in Industry*. 2017. V. 17. N. 6. P. 487–509. (in Russian). DOI: 10.18412/1816-0387-2017-6-487-509.
36. Ilyin A.P., Kunin A.V. Production of nitric acid: a textbook. St. Petersburg: Lan. 2022. 256 p. (in Russian).
37. Fujishima A., Rao T.N., Tryk D.A. Titanium dioxide photocatalysis. *JPP*. 2000. V. 1. P. 1–21. DOI: 10.1016/S1389-5567(00)00002-2.
38. Chen J., Qiu F., Xu W., Cao S., Zhu H. Recent progress in enhancing photocatalytic efficiency of TiO_2 -based materials. *Appl. Catal. A: Gen.* 2015. V. 495. P. 131–140. DOI: 10.1016/j.apcata.2015.02.013.
39. Tong Z., Jiang Y., Yang D., Shi J., Zhang S., Liu C., Jiang Z. Biomimetic and bioinspired synthesis of titania and titania-based materials. *RSC Adv.* 2014. V. 4. P. 12388–12403. DOI: 10.1039/C3RA47336H.
40. Galkina O.L., Vinogradov V.V., Agafonov A.V., Vinogradov A.V. Surfactant- assisted sol- gel synthesis of TiO_2 with uniform particle size distribution. *Int. J. Inorg. Chem.* 2011. V. 2011. P. 108087. DOI: 10.1155/2011/108087.
41. Kochkina N.E., Agafonov A.V., Vinogradov A.V., Karasev N.S., Ovchinnikov N.L., Butman M.F. Photocatalytic activity of biomorphic TiO_2 fibers obtained by ultrasound-assisted impregnation of cellulose with titanium polyhydroxocomplexes. *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2017. V. 5. P. 5148–5155. DOI: /10.1021/acssuschemeng.7b00504.
42. Butman M.F., Ovchinnikov N.L., Zinenko N.V., Kochkina N.E., Sergeev D.N., Müller M. Biomorphic Fibrous TiO_2 Photocatalyst Obtained by Hydrothermal Impregnation of Short Flax Fibers with Titanium Polyhydroxocomplexes. *Catalysts*. 2020. V. 10. P. 541. DOI: 10.3390/catal10050541.
43. Butman M.F., Ovchinnikov N.L., Vinogradov N.M., Gordina N.E., Svintsitsky D.S., Martyanov O.N., Trukhan S.N., Selishchev D.S. Hydrothermal synthesis of Ti^{3+} -self-doped TiO_2 photocatalysts using wool fibers as a biotemplate. *J. Alloys Compd.* 2024. V. 998. P. 174913. DOI: 10.1016/j.jallcom.2024.174913.
44. Butman M.F., Ovchinnikov N.L., Kochkina N.E., Krämer K.W. Photocatalytic Activity of Fibrous Ti/Ce Oxides Obtained by Hydrothermal Impregnation of Short Flax Fibers. *Molecules*. 2021. V. 26. P. 3399. DOI: 10.3390/molecules26113399.

- environmental pollutants and its removal methods from water environment. *Sci. Total Environ.* 2022. V. 812. P. 152456. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.152456.
47. Извекова Т.В., Гусев Г.И., Гордина Н.Е., Ситанов Р.Д., Гушин А.А. Оценка влияния шламонакопителя железосодержащих отходов на компоненты окружающей среды. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2024. Т. 67. Вып. 11. С. 145–153. DOI: 10.6060/ivkkt.20246711.7140.
 48. Foster J., Sommers B.S., Gucker S.N., Blankson I.M., Adamovsky G. Perspectives on the Interaction of plasmas with liquid water for water purification. *IEEE Trans. Plasma Sci.* 2012. V. 40. N 5. P. 1311–1323. DOI: 10.1109/TPS.2011.2180028.
 49. Magureanu M., Bradu C., Parvulescu V.I. Plasma processes for the treatment of water contaminated with harmful organic compounds. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2018. V. 51. N 31. P. 313002. DOI: 10.1088/1361-6463/aacd9c.
 50. Гушин А.А., Гриневич В.И., Квиткова Е.Ю., Гусев Г.И., Шутов Д.А., Иванов А.Н., Манукян А.С., Рыбкин В.В. Газовые разряды как инструмент очистки газовых и растворных сред и синтеза неорганических материалов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2023. Т. 66. Вып. 7. С. 120–131. DOI: 10.6060/ivkkt.20236607.6835j.
 51. Tu X., Whitehead J.C., Nozaki T. Plasma Catalysis: Fundamentals and Applications. *Springer International Publishing: Springer Series on Atomic, Optical, and Plasma Physics.* 2019. V. 106. 354 p. DOI: 10.1007/978-3-030-05189-1.
 52. Kim H.H., Teramoto Y., Ogata A., Takagi H., Nanba T. Plasma catalysis for environmental treatment and energy applications. *Plasma Chem. Plasma Process.* 2016. V. 36. N 1. P. 45–72. DOI: 10.1007/s11090-015-9652-7.
 53. Bogaerts A., Tu X., Whitehead J.C., Centi G., Lefferts L., Guaitella O., Federico Azzolina J., Kim H-H, Murphy A., Schneider W., Nozaki T., Hicks J.C., Rousseau A., Thevenet F., Khacef A., Carreon M.L. The 2020 plasma catalysis roadmap. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2020. V. 53. N 44. P. 443001. DOI: 10.1088/1361-6463/ab9048.
 54. Гусев Г.И., Гушин А.А., Гриневич В.И., Извекова Т.В., Квиткова Е.Ю., Рыбкин В.В. Деструкция водных растворов 2,4-дихлорфенолов плазменно-каталитическом реакторе барьерного разряда. *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2021. Т. 64. Вып. 11. С. 103–111. DOI: 10.6060/ivkkt.20216411.6507.
 55. Fan J., Wu H., Liu R., Meng L., Sun Y. Review on the treatment of organic wastewater by discharge plasma combined with oxidants and catalysts. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2020. V. 28. P. 2522–2548. DOI: 10.1007/s11356-020-11222-z.
 56. Bubnov A.G., Burova E.Yu., Grinevich V.I., Rybkin V.V., Kim J.-K., Choi H.-S. Plasma-catalytic decomposition of phenols in atmospheric pressure dielectric barrier discharge. *Plasma Chem. Plasma Process.* 2006. V. 26. N 1. P. 19–30. DOI: 10.1007/s11090-005-8722-7.
 57. Gushchin A.A., Grinevich V.I., Izvekova T.V., Kvitkova E.Yu., Sulaeva O.Yu., Baburina E.M., Rybkin V.V. Water Purification to Remove Naphthalene by Treatment with Dielectric-Barrier Discharge in Oxygen. *High Energy Chem.* 2022. V. 56. N 3. P. 208–212. DOI: 10.1134/S0018143922020047.
 58. Izvekova A.A., Gushchin A.A., Ivanova P.A., Kvitkova E.Y., Ignatiev A.A., Rybkin V.V. Kinetics of Ibuprofen Degradation in Aqueous Solution by the Action of Dielectric-Barrier Discharge in Oxygen. *High Energy Chem.* 2024. V. 58. N 1. P. 153–157. DOI: 10.1134/S0018143924010077.
 59. Bubnov A.G., Burova E.Yu., Grinevich V.I., Rybkin V.V., Kim J.-K., Choi H.-S. Comparative actions of NiO and TiO₂ catalysts on the destruction of phenol and its derivatives in a dielectric barrier discharge. *Plasma Chem. Plasma Process.* 2007. V. 27. N 2. P. 177–187. DOI: 10.1007/s11090-007-9052-8.
 45. Rathi B.S., Kumar P.S., Vo D.-V.N. Critical review on hazardous pollutants in water environment: Occurrence, monitoring, fate, removal technologies and risk assessment. *Sci. Total Environ.* 2021. V. 797. P. 149134. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.149134.
 46. Saravanan A., Kumar P.S., Hemavathy R.V., Jeevanantham S., Harikumar P., Priyanka G., Devakirubai D.R.A. A Comprehensive review on sources, analysis and toxicity of environmental pollutants and its removal methods from water environment. *Sci. Total Environ.* 2022. V. 812. P. 152456. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.152456.
 47. Извекова Т.В., Гусев Г.И., Гордина Н.Е., Ситанов Р.Д., Гушин А.А. Assessment of the impact of a sludge reservoir for iron-containing waste on environmental components. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2024. V. 67. N 11. P. 145–153. (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20246711.7140.
 48. Foster J., Sommers B.S., Gucker S.N., Blankson I.M., Adamovsky G. Perspectives on the Interaction of plasmas with liquid water for water purification. *IEEE Trans. Plasma Sci.* 2012. V. 40. N 5. P. 1311–1323. DOI: 10.1109/TPS.2011.2180028.
 49. Magureanu M., Bradu C., Parvulescu V.I. Plasma processes for the treatment of water contaminated with harmful organic compounds. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2018. V. 51. N 31. P. 313002. DOI: 10.1088/1361-6463/aacd9c.
 50. Gushchin A.A., Grinevich V.I., Kvitkova E.Y., Gusev G.I., Shutov D.A., Ivanov A.N., Manukyan A.S., Rybkin V.V. Gas discharges as a tool for cleaning gas and solution mediums and synthesis of inorganic materials. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2023. V. 66. N 7. P. 120–131. (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20236607.6835j.
 51. Tu X., Whitehead J.C., Nozaki T. Plasma Catalysis: Fundamentals and Applications. *Springer International Publishing: Springer Series on Atomic, Optical, and Plasma Physics.* 2019. V. 106. 354 p. DOI: 10.1007/978-3-030-05189-1.
 52. Kim H.H., Teramoto Y., Ogata A., Takagi H., Nanba T. Plasma catalysis for environmental treatment and energy applications. *Plasma Chem. Plasma Process.* 2016. V. 36. N 1. P. 45–72. DOI: 10.1007/s11090-015-9652-7..
 53. Bogaerts A., Tu X., Whitehead J.C., Centi G., Lefferts L., Guaitella O., Federico Azzolina J., Kim H-H, Murphy A., Schneider W., Nozaki T., Hicks J.C., Rousseau A., Thevenet F., Khacef A., Carreon M.L. The 2020 plasma catalysis roadmap. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2020. V. 53. N 44. P. 443001. DOI: 10.1088/1361-6463/ab9048.
 54. Gusev G.I., Gushchin A.A., Grinevich V.I., Izvekova T.V., Kvitkova E.Yu., Rybkin V.V. Destruction of aqueous solutions of 2,4-dichlorophenol in a plasma-catalytic barrier discharge reactor. *ChemChemTech [Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.]*. 2021. V. 64. N 11. P. 103–111. (in Russian). DOI: 10.6060/ivkkt.20216411.6507.
 55. Fan J., Wu H., Liu R., Meng L., Sun Y. Review on the treatment of organic wastewater by discharge plasma combined with oxidants and catalysts. *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2020. V. 28. P. 2522–2548. DOI: 10.1007/s11356-020-11222-z.
 56. Bubnov A.G., Burova E.Yu., Grinevich V.I., Rybkin V.V., Kim J.-K., Choi H.-S. Plasma-catalytic decomposition of phenols in atmospheric pressure dielectric barrier discharge. *Plasma Chem. Plasma Process.* 2006. V. 26. N 1. P. 19–30. DOI: 10.1007/s11090-005-8722-7.
 57. Gushchin A.A., Grinevich V.I., Izvekova T.V., Kvitkova E.Yu., Sulaeva O.Yu., Baburina E.M., Rybkin V.V. Water Purification to Remove Naphthalene by Treatment with Dielectric-Barrier Discharge in Oxygen. *High Energy Chem.* 2022. V. 56. N 3. P. 208–212. DOI: 10.1134/S0018143922020047.

60. NIST Chemical Kinetics Database. NIST Chemical Kinetics Database. 1998. Available from: <https://kinetics.nist.gov/kinetics/index.jsp>.
61. **Fan X., McLaughlin J.B., Melman A., Thagard S.M.** Quantum Chemical Approach for Determining Degradation Pathways of Phenol by Electrical Discharge Plasmas. *Plasma Chem. Plasma Process.* 2017. V. 37. P. 5–28. DOI: 10.1007/s11090-016-9758-6.
62. **Bobkova E.S., Grinevich V.I., Ivantsova N.A., Rybkin V.V.** A study of sulfonol decomposition in water solutions under the action of dielectric barrier discharge in the presence of different heterogeneous catalysts. *Plasma Chem. Plasma Process.* 2012. V. 32. N 1. P. 97–107. DOI: 10.1007/s11090-011-9326-z.
63. **Kovačević V.V., Dojčinović B.P., Jović M., Roglić G.G., Obradović B.M., Kuraica M.M.** Measurement of reactive species generated by dielectric barrier discharge in directcontact with water in different atmospheres. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2017. V. 50. N 15. P. 155205. DOI: 10.1088/1361-6463/aa5fde.
64. **Butman M.F., Ovchinnikov N.I., Karasev N.S., Kochkina N.E., Agafonov A.V., Vinogradov A.V.** Photocatalytic and adsorption properties of TiO₂-pillared montmorillonite obtained by hydrothermally activated intercalation of titanium polyhydroxo complexes. *Beilstein J. Nanotechnol.* 2018. V. 9. N 1. P. 364–378. DOI: 10.3762/bjnano.9.36.
65. **Ovchinnikov N., Arbuznikov V.V., Kapinos A.P., Belozеров A.G., Butman M.F.** Effect of mechanical activation of montmorillonite on the intercalation efficiency of polyhydroxyaluminum cations in the formation of pillar structure. *Nanotechnol. Russia.* 2015. V. 10. N 3–4. P. 254–260. DOI: 10.1134/S1995078015020159.
66. **Butman M.F., Gushchin A.A., Ovchinnikov N.L., Gusev G.I., Zinenko N.V., Karamysheva S.P., Krämer K.W.** Synergistic Effect of Dielectric Barrier Discharge Plasma and TiO₂-Pillared Montmorillonite on the Degradation of Rhodamine B in an Aqueous Solution. *Catalysts.* 2020. V. 10. N 4. P. 359. DOI: 10.3390/catal10040359.
67. **Афинеевский А.В., Прозоров Д.А., Смирнов Д.В., Смирнов Е.П., Гордина Н.Е., Румянцев Р.Н., Осадчая Т.Ю., Никитин К.А.** Синтез и свойства каталитических хемосорбентов на основе оксида цинка с добавками переходных металлов. *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва).* 2022. Т. LXVI. № 4. С. 55–62. DOI: 10.6060/rcj.2022664.8.
58. **Izvekova A.A., Gushchin A.A., Ivanova P.A., Kvitkova E.Y., Ignatiev A.A., Rybkin V.V.** Kinetics of Ibuprofen Degradation in Aqueous Solution by the Action of Dielectric-Barrier Discharge in Oxygen. *High Energy Chem.* 2024. V. 58. N 1. P. 153–157. DOI:10.1134/S0018143924010077.
59. **Bubnov A.G., Burova E.Yu., Grinevich V.I., Rybkin V.V., Kim J.-K., Choi H.-S.** Comparative actions of NiO and TiO₂ catalysts on the destruction of phenol and its derivatives in a dielectric barrier discharge. *Plasma Chem. Plasma Process.* 2007. V. 27. N 2. P. 177–187. DOI: 10.1007/s11090-007-9052-8.
60. NIST Chemical Kinetics Database. NIST Chemical Kinetics Database. 1998. Available from: <https://kinetics.nist.gov/kinetics/index.jsp>.
61. **Fan X., McLaughlin J.B., Melman A., Thagard S.M.** Quantum Chemical Approach for Determining Degradation Pathways of Phenol by Electrical Discharge Plasmas. *Plasma Chem. Plasma Process.* 2017. V. 37. P. 5–28. DOI: 10.1007/s11090-016-9758-6.
62. **Bobkova E.S., Grinevich V.I., Ivantsova N.A., Rybkin V.V.** A study of sulfonol decomposition in water solutions under the action of dielectric barrier discharge in the presence of different heterogeneous catalysts. *Plasma Chem. Plasma Process.* 2012. V. 32. N 1. P. 97–107. DOI: 10.1007/s11090-011-9326-z.
63. **Kovačević V.V., Dojčinović B.P., Jović M., Roglić G.G., Obradović B.M., Kuraica M.M.** Measurement of reactive species generated by dielectric barrier discharge in directcontact with water in different atmospheres. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2017. V. 50. N 15. P. 155205. DOI: 10.1088/1361-6463/aa5fde.
64. **Butman M.F., Ovchinnikov N.I., Karasev N.S., Kochkina N.E., Agafonov A.V., Vinogradov A.V.** Photocatalytic and adsorption properties of TiO₂-pillared montmorillonite obtained by hydrothermally activated intercalation of titanium polyhydroxo complexes. *Beilstein J. Nanotechnol.* 2018. V. 9. N 1. P. 364–378. DOI: 10.3762/bjnano.9.36.
65. **Ovchinnikov N., Arbuznikov V.V., Kapinos A.P., Belozеров A.G., Butman M.F.** Effect of mechanical activation of montmorillonite on the intercalation efficiency of polyhydroxyaluminum cations in the formation of pillar structure. *Nanotechnol. Russia.* 2015. V. 10. N 3–4. P. 254–260. DOI: 10.1134/S1995078015020159.
66. **Butman M.F., Gushchin A.A., Ovchinnikov N.L., Gusev G.I., Zinenko N.V., Karamysheva S.P., Krämer K.W.** Synergistic Effect of Dielectric Barrier Discharge Plasma and TiO₂-Pillared Montmorillonite on the Degradation of Rhodamine B in an Aqueous Solution. *Catalysts.* 2020. V. 10. N 4. P. 359. DOI: 10.3390/catal10040359.
67. **Afineevskii A.V., Prozorov D.A., Smirnov D.V., Smirnov E.P., Gordina N.E., Rumyantsev R.N., Osadchaya T.Yu., Nikitin K.A.** Synthesis and properties of catalytic chemisorbents based on zinc oxide with additives of transition metals. *Ros. Khim. Zh.* 2022. V. 66. N 4. P. 55–62. DOI: 10.6060/rcj.2022664.8.

Поступила в редакцию (Received) 26.05.2025

Принята к опубликованию (Accepted) 01.07.2025