

12. *Бесков В.С.* Общая химическая технология. М.: Академкнига, 2006.
13. *Москвин В.С., Бесков В.С., Кравцов А.В.* и др. Моделирование процесса каталитического риформинга бензинов. Тематический обзор. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1990.
14. *Кравцов А.В., Иванчина Э.Д.* Компьютерное прогнозирование и оптимизация производства бензинов. Физико-химические и технологические основы. Томск: STT, 2000.
15. *Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Галушин С.А., Полу боярцев Д.С.* Опыт практического применения нестационарной кинетической модели для повышения эффективности и прогнозирования процесса риформинга бензинов // Нефтепереработка и нефтехимия. 2004. № 10. С. 8.

УДК 544.478.02-039.626

КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА «СИБУНИТ» ДЛЯ ГЛУБОКОГО ОКИСЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ЭКОТОКСИКАНТОВ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

(1) Свойства поверхности окисленного сибунита

© 2010 г. **О.П. Таран**¹,
Е.М. Полянская^{1,2},
О.Л. Огородникова¹,
С. Descorme², **М. Besson**²,
В.Н. Пармон^{1,3}

¹ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

² Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon (Université de Lyon)

³ Новосибирский государственный университет

Введение

Процессы окисления кислородом [1–3] и пероксидом водорода [1, 4–6] активно применяются в ряде стран для очистки сточных вод от устойчивых к биологической очистке экотоксикантов. Использование катализаторов позволяет снизить температуру

проведения указанных процессов, давление кислорода и увеличить их скорости. Предложен ряд катализаторов на основе как оксидных, так и углеродных носителей и переходных металлов (Ru, Pt, Pd, Fe, Cu, Mn) в качестве активных компонентов [1–4, 6]. Тем не менее, до сих пор проблемны стабильность таких катализаторов, особенно неплатиновой группы, и высокая стоимость катализаторов на основе благородных металлов. Наиболее перспективный подход к решению этих проблем — разработка для указанных процессов углеродных катализаторов, не содержащих металлы [3, 7–10]. Поэтому значителен интерес к детальному изучению основных причин и факторов, определяющих каталитическую активность углеродных материалов в жидкофазном окислении.

Как правило, активность углеродных материалов в окислительно-восстановительных превраще-

Таран О.П. – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. Тел.: (383) 330-75-63. E-mail: ohanap@catalysis.ru.

Полянская Е.М. – инженер того же института. E-mail: polyane@catalysis.ru.

Огородникова О.Л. – инженер того же института. E-mail: ogorod@catalysis.ru.

Деком Клод – Ph.D, исследователь, CR 1 (chargé de recherches – научный сотрудник). Institut de recherches sur la catalyse et l'environnement de Lyon (Франция). Тел.: (+33) 04-72-44-53-07. E-mail: claude.descorme@ircelyon.univ-lyon1.fr.

Бессон Мишель – Ph.D, исследователь, руководитель группы «Вода и водоподготовка» того же института. Тел.: (+33) 04-72-44-53-58. E-mail: michele.besson@ircelyon.univ-lyon1.fr.

Пармон В.Н. – докт. хим. наук, академик РАН, директор Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН. Тел.: (383) 330-82-69. E-mail: parmon@catalysis.ru.

ниях связывают с состоянием хемосорбированного на углероде кислорода. Для придания углеродным материалам активности их поверхность обычно модифицируют предварительным окислением. Химическими и физическими методами было установлено наличие на поверхности окисленных углеродных материалов функциональных групп разной природы — карбоксильных, фенольных, спиртовых, гидроксильных, карбонильных, хинонных, пероксидных. Однако сведений о влиянии тех или иных групп на каталитические свойства углеродных материалов в жидкофазном окислении немного [7, 9–11].

Наиболее распространенные окислители, позволяющие модифицировать поверхность углеродных материалов: азотная кислота, пероксид водорода, кислород, гипохлорит натрия и персульфат аммония. Модификации подвергалась поверхность самых разных углеродных материалов — активированных углей, саж, графита, алмазов [12–15]. Тем не менее, вопрос об общих закономерностях в формировании поверхности окисленных углеродных материалов остается открытым. В частности, необходимо знание основных факторов, ответственных за придание окисленным углеродным материалам свойств активных катализаторов, что позволило бы оптимизировать способ получения окисленных углеродных катализаторов.

Для анализа влияния кислородсодержащих функциональных групп на поверхности углерода на каталитическую активность углеродных материалов в процессах жидкофазного окисления в качестве модельного углеродного материала был выбран коммерческий синтетический графитоподобный углеродный материал «Сибунит—4» [16]. Сибуниты,

благодаря достаточно развитой поверхности — хорошие адсорбенты, а вследствие высокой прочности и мезопористости — весьма подходящие катализаторы жидкофазного окисления.

Целью работы было получение с использованием разных методик и условий окисления образцов сибунита, отличающихся не только концентрацией, но и природой кислородсодержащих групп на поверхности. Химическое состояние поверхности окисленного сибунита исследовалось комплексом методов, позволяющих получить достаточно подробную информацию о количестве и природе формирующихся поверхностных функциональных групп.

Экспериментальная часть

В работе использовали реактивы «ЧДА» (H_2O_2 , HNO_3 , $NaOH$, HCl , Na_2CO_3 , $NaHCO_3$, $NaNO_3$, C_2H_5ONa) и «ХЧ» ($NaOCl$), для приготовления всех растворов применяли воду, очищенную на установке «Milli-Q» («Millipore», Франция).

Окисленные углеродные образцы готовили из коммерческого мезопористого углеродного материала «Сибунит-4» (S4) (табл. 1). Исходный материал промывали в кипящей воде несколько раз, сушили в токе аргона при $160\text{ }^\circ\text{C}$ и измельчали. В работе использовали фракцию $d_4 = 0,25\div 0,50\text{ мм}$.

Образцы S4-N110 и S4-N90 получали по методикам из [17], окисляя S4 азотной кислотой, разбавленной водой в соотношении 1:1 при $110\text{ }^\circ\text{C}$ — температуре кипения (1 ч) и в соотношении 1:2 при $90\text{ }^\circ\text{C}$ (2 ч). Синтез образцов S4-Cl3.5 и S4-Cl0.3 проводили, соответственно, 3,5-ч и 0,3-ч окислением гиппо-

Таблица 1

Текстульные характеристики окисленных углеродных образцов и результаты исследования химического состава их поверхности методом РФЭС

Образец	$S_{БЭТ}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\text{пор}}, \text{ мм}^3/\text{г}$	$\langle d \rangle_{\text{пор}}, \text{ нм}$	$V_{\text{микропор}}, \text{ мм}^3/\text{г}$	$V_{\text{мезопор}}, \text{ мм}^3/\text{г}$	C, ат. %	O, ат. %	N, ат. %	O/C
S4	379	630	6,6	—	—	98,1±2,0	1,9±0,1	Не идент.	0,019
S4-01	327	420	5,2	1,6	310	96,4±1,9	3,6±0,2	То же	0,037
S4-020	348	440	5,1	3,9	330	95,4±1,9	4,6±0,2	—	0,048
S4-H0.5	308	390	5,0	0,8	270	96,6±1,9	3,4±0,2	—	0,036
S4-H	358	510	5,8	0	390	96,5±1,9	3,5±0,2	—	0,037
S4-Cl0.3	268	370	5,5	7,7	250	94,3±1,9	5,8±0,3	—	0,061
S4-Cl3.5	224	430	7,7	8,5	340	93,6±1,9	6,3±0,3	—	0,067
S4-N90	340	510	6,0	8,8	370	93,2±1,9	6,3±0,3	0,53±0,03	0,067
S4-N110	250	410	6,6	14,7	310	93,0±1,9	6,2±0,3	0,83±0,04	0,066

Таблица 2

Концентрации поверхностных кислородсодержащих групп, определенных методом кислотно-основного титрования основаниями разной силы, pH суспензии и pH точки нулевого заряда (ТНЗ) поверхности

Параметры	Концентрация	S4	S4-01	S4-020	S4-H0.5	S4-H	S4-Cl0.3	S4-Cl3.5	S4-N90	S4-N110
Общее кол-во групп	ммоль/г	0,10	0,10	0,36	0,19	0,22	0,42	0,65	0,58	0,77
	мкмоль/м ²	0,26	0,31	1,03	0,62	0,61	1,57	2,90	1,71	3,08
Карбоксильные группы	ммоль/г	0	0	0,06	0,20	0,2	0,19	0,28	0,15	0,27
	мкмоль/м ²	0	0	0,16	0,06	0,5	0,71	1,25	0,44	1,08
Лактонные группы	ммоль/г	0	0	0,04	0,01	0	0,07	0,10	0,07	0,16
	мкмоль/м ²	0	0	0,10	0,02	0	0,26	0,45	0,21	0,64
Фенольные группы	ммоль/г	0,04	0,05	0,12	0,10	0,10	0,15	0,15	0,10	0,22
	мкмоль/м ²	0,09	0,14	0,34	0,31	0,28	0,56	0,67	0,29	0,88
Карбонильные группы	ммоль/г	0,07	0,05	0,15	0,07	0,10	0,01	0,12	0,26	0,12
	мкмоль/м ²	0,19	0,14	0,43	0,23	0,28	0,04	0,54	0,76	0,48
pH суспензии		9,4	8,4	6,1	6,0	6,6	4,0	4,8	4,2	4,0
pH ТНЗ		9,5	9,4	5,5	6,8	7,1	3,6	3,8	3,4	3,2

хлоритом натрия (0,54 М) при комнатной температуре [18, 19]. Реакцию останавливали в обоих случаях 1М соляной кислотой. Образцы, окисленные HNO₃ и NaOCl, многократно промывали водой до pH = 5 и сушили при 160 °С в токе аргона. Окисление S4 пероксидом водорода [12] проводили при следующих условиях: 11М H₂O₂, 25 °С, время реакции 30 мин (образец S4-H0.5) или же 2 сут. до полного разложения пероксида водорода (образец S4-H). Для окисления кислородом образцов S4 использовали следующие газовые смеси: 1 об.% O₂ в Ar в отсутствие паров воды (3 ч при 400 °С, образец S4-O1), 20 об.% O₂ в N₂ в присутствии паров воды (газовая смесь пропускалась через сатуратор при 90 °С, окисление вели 4 ч при 450 °С, образец S4-O20).

Текстуальные характеристики образцов исследовали по изотермам адсорбции N₂ при 77 К, которые измеряли на установке «ASAP-2400» фирмы «Micromeritics» (США); предварительно образцы тренировали в вакууме при 150 °С (см. табл. 1).

Кислотно-основное титрование окисленных образцов проводили основаниями разной силы: C₂H₅ONa (в этаноле), NaOH, Na₂CO₃, NaHCO₃ по методике [7, 13, 17] с помощью автитратора «АТП-02» («Аквилон», Россия). При расчете количества кислородсодержащих групп на поверхности образцов принимали, что этилатом натрия титруются карбонильные, фенольные, лактонные и карбоксильные группы; гидроксидом натрия — фенольные, лактонные и карбоксильные группы; карбонатом натрия —

лактонные и карбоксильные; бикарбонатом натрия — только карбоксильные группы (табл. 2). Все измерения проводили в трех параллельных опытах, результат которых усредняли, разница в определении объемов титрантов при титровании не превышала 1 %.

Для определения pH суспензии углеродных образцов в воде навеску образца (0,5 г) помещали в воду (10 мл), отдутую аргоном 5—10 мин; во избежание растворения CO₂ после отдувки сосуд герметично закрывали; суспензию перемешивали на шейкере; pH измеряли через 20, 27, 44 и 94 ч, последнее значение принимали как pH суспензии в состоянии равновесия.

Величину pH точки нулевого заряда углеродных образцов определяли по методике из [20]. Навеску углеродного образца (0, 2, 5, 10, 15, 20 или 25 г/л) помещали в 10 мл продутого аргоном 0,01-М раствора нитрата натрия, pH которого был доведен до 3,5 и 9,5 добавлением 0,1М растворов HNO₃ и NaOH соответственно. Реакционный сосуд плотно закрывали, суспензию перемешивали на шейкере в течение суток. Измеряли pH суспензии и строили зависимость полученного pH от концентрации образца, как показано на рис. 1. Зависимость конечного pH от навески образца представляют кривые, асимптотически приближающиеся к pH ТНЗ (рис. 1). При использовании такого метода важно подобрать правильное начальное значение pH раствора: чем оно ближе к pH ТНЗ, тем меньшая концентрация углеродного материала необходима для достижения

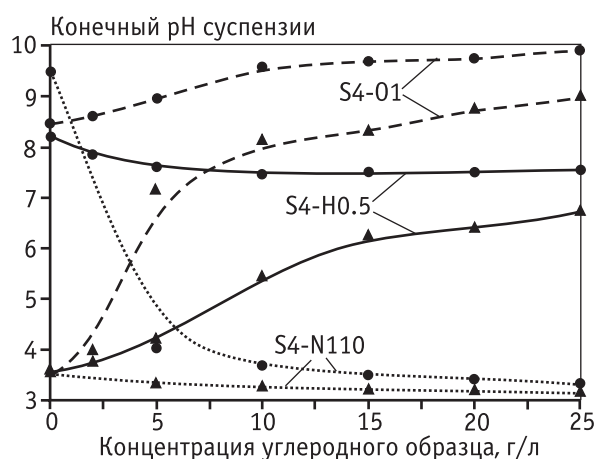


Рис. 1. Метод определения pH точки нулевого заряда на примере образцов «Сибунит 4», окисленных: сухим воздухом (S4-01), пероксидом водорода (S4-H0.5) и азотной кислотой (S4-N110)

Начальный pH: ▲ – 3,5; ● – 9,5

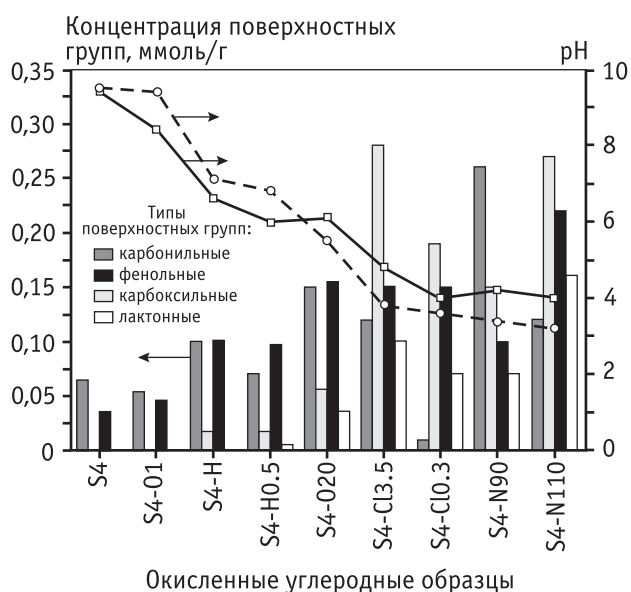


Рис. 2. Сравнение pH точки нулевого заряда (pH ТНЗ), pH суспензии углеродных образцов и с концентрации поверхностных кислородсодержащих групп окисленных углеродных образцов

□ – pH суспензии, ○ – pH ТНЗ

равновесного результата. Однако для охвата всего возможного диапазона pH для окисленных углей, нами были выбраны два крайних значения pH = 3,5 и 9,5 [7, 21, 22]. Поэтому для образцов, pH ТНЗ которых было далеко как от 3,5, так и от 9,5, точные значения pH ТНЗ получить не удавалось. В этих случаях вычислялось оценочное значение pH точки ну-

левого заряда как среднее между конечными точками верхней и нижней кривых (см. рис. 1).

Рентгенофотоэлектронные спектры были получены на спектрометре РФЭС AXIS Ultra DLD (Kratos analytical), источник излучения — Al-K α -линия с энергией 1486,6 эВ. Атомные концентрации были рассчитаны из интегральной интенсивности фотоэлектронных сигналов и факторов чувствительности по отдельным элементам.

Результаты и обсуждение

Текстурные свойства окисленных образцов S4 были исследованы методом низкотемпературной адсорбции азота. В результате окислительной обработки для всех образцов наблюдается уменьшение удельной площади поверхности ($S_{БЭТ}$). Наибольшие изменения $S_{БЭТ}$ наблюдались при использовании наиболее сильных окислителей — гипохлорита натрия и азотной кислоты. Так, для образцов S4-N110, S4-C13.5 и S4-C10.3 удельная площадь поверхности уменьшилась на 30–40 %, по отношению к неокисленному S4, тогда как для образца S4-N90 уменьшение $S_{БЭТ}$ составляет всего 10 %. Можно полагать, что факторами, влияющими на удельную площадь поверхности образцов при их обработке HNO₃ и NaOCl, являются концентрация окислителя и температура, но не время обработки. Площадь удельной поверхности образцов, обработанных пероксидом водорода и кислородсодержащими смесями, уменьшилась менее чем на 20 % (для S4-H0.5 — на 19 %). Обнаруженные изменения, по-видимому, являются следствием «схлопывания» мезопор сибунита в результате разрушения перегородок между ними в ходе окислительной обработки.

Общий объем и средний диаметр пор всех окисленных образцов оказался также меньше, чем у исходного образца S4. Исключение составил лишь образец S4-C13.5, средний диаметр пор которого увеличился. Кроме того, зафиксировано увеличение объема микропор окисленных образцов по сравнению с исходным S4, наиболее заметное для образцов, окисленных азотной кислотой и гипохлоритом натрия. При этом даже для образца с наиболее развитой микропористой структурой S4-N110 объем микропор не превышает 3–4 % от общего объема пор, что позволяет говорить о преимущественно мезопористых углеродных катализаторах.

Для исследования химического состава поверхности окисленных образцов использован метод

рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). Было показано, что в процессе обработки окислителями поверхность сибунита модифицируется. При этом концентрация кислорода на поверхности уменьшается в ряду: $C_{S4-C13.5}^O \approx C_{S4-N90}^O \approx C_{S4-N110}^O > C_{S4-C10.3}^O > C_{S4-O20}^O > C_{S4-H}^O \approx C_{S4-O1}^O \approx C_{S4-H0.5}^O > C_{S4}^O$.

Соотношение концентраций поверхностных атомов кислорода и углерода, оцененное для образцов, окисленных азотной кислотой и гипохлоритом натрия, более чем в три раза превосходит аналогичное для исходного образца (S4); у образцов, обработанных пероксидом водорода и кислородом, это соотношение выше, чем у образца S4 примерно вдвое.

В спектрах образцов, окисленных HNO_3 , наблюдаются рефлексы при 404–407 эВ, что может быть связано с необратимой адсорбцией нитрат-ионов на поверхности окисленного углерода, так как энергия связи азота, входящего в состав нитрогруппы, составляет 405–406 эВ [23, 24]. В спектрах образцов, окисленных $NaClO$, наблюдаются слабые сигналы при 199–202 эВ (отношение сигнал/шум $\sim 1,5/1$), свидетельствуя о присутствии в составе образцов хлора в следовых количествах.

Информация о количестве и природе функциональных групп на поверхности окисленных образцов была получена методом кислотно-основного титрования основаниями разной силы. Обнаружено, что суммарная удельная концентрация кислотных групп на поверхности углеродных материалов уменьшается в ряду: S4-N110 (0,77 ммоль/г) $>$ S4-C13.5 (0,65 ммоль/г) $>$ S4-N90 (0,58 ммоль/г) $>$ S4-C10.3 (0,42 ммоль/г) $>$ S4-O20 (0,36 ммоль/г) $>$ S4-H (0,22 ммоль/г) $>$ S4-H0.5 (0,19 ммоль/г) $>$ S4-O1 (0,10 ммоль/г) \approx S4 (0,10 ммоль/г).

Эти результаты коррелируют, хотя и неполностью, с результатами, полученными РФЭС. Так, ряды изменения концентраций поверхностных групп при исследовании окисленных образцов методами РФЭС и кислотно-основного титрования практически одинаковы, а относительные концентрации детектируемого кислорода заметно отличаются. Например, наиболее сильно окисленные образцы S4-N110, S4-N90 и S4-C13.5 содержат, по результатам титрования в 7,7, 5,8 и 6,5 раз больше кислородсодержащих групп на поверхности, чем исходный образец S4.

Метод титрования основаниями разной силы дает возможность определить концентрации функциональных групп с разной силой кислотности

(карбонильные, фенольные, лактонные и карбоксильные). Отметим, что высокие концентрации карбоксильных и лактонных групп обнаружены только на поверхности образцов, окисленных HNO_3 и $NaClO$. Фенольные и карбонильные группы в той или иной степени присутствуют на поверхности всех образцов, в том числе и исходного S4. Исключение составляет образец S4-C10.3, который почти не содержит карбонильных групп. Окисление сухой газовой смесью, содержащей 1 % кислорода, не привело к дополнительному формированию кислотных групп на поверхности сибунита.

Величина pH точки нулевого заряда дает интегральную информацию о химии поверхности суспендированных в водных растворах дисперсных материалов, поскольку в формирование этого параметра вносят вклад все имеющиеся на поверхности функциональные группы, как кислотные, так и основные. Кроме того, знание pH ТНЗ позволяет прогнозировать возможное поведение углеродных материалов в химических реакциях с заряженными частицами [25, 26]. Это может быть полезно как при разработке методик приготовления катализаторов на основе углеродных материалов [26], так и при интерпретации результатов исследования каталитических реакций в присутствии углеродных материалов в водных растворах.

Известны методы определения точки нулевого заряда поверхности дисперсных материалов: электрохимические, основанные на определении зависимости электрокинетического потенциала от pH суспензии образца (изоэлектрическая точка) [27], и химические, к которым относятся несколько вариантов кислотно-основного титрования [27, 28], «масс-титрование» (mass titration) [20, 21, 30], pH суспензии [22], и так называемый метод «pH дрейфа» (pH drift) [31]. В данной работе использовался метод «масс-титрования».

В качестве более простого экспрессного метода получения интегральной информации о природе поверхностных кислородсодержащих комплексов и заряде поверхности дисперсных углеродных материалов мы измеряли pH суспензии углеродного материала в воде. Этот метод, нередко в сочетании с другими методами, используется многими авторами для исследования химии поверхности суспендированных в воде катализаторов и адсорбентов [22, 32].

На рис. 2 приведены результаты, полученные указанными методами, в сравнении с результатами кислотно-основного титрования основаниями раз-

ной силы. Наибольшие значения рН ТНЗ (9,5 и 9,4) и рН суспензии (9,4 и 8,4) определены для исходного S4 и наименее окисленного образца S4-O1. Образцы, окисленные пероксидом водорода и влажным воздухом, имеют близкие значения: рН ТНЗ (5,5–7,1) и рН суспензии (6,0–6,6). У образцов, окисленных гипохлоритом натрия и азотной кислотой наблюдаются низкие значения: рН ТНЗ (3,2–3,8), рН суспензии (4,0–4,8) (см. табл. 2, рис. 2). Кроме того, для исходного S4 и слабоокисленных образцов (S4-O1, S4-H0.5 и S4-H), содержащих, по данным кислотно-основного титрования, на поверхности преимущественно фенольные (слабокислотные $pK_a = 10$) и карбонильные (слабоосновные) группы, рН ТНЗ несколько превосходят рН суспензии. Напротив, для сильноокисленных образцов S4-N110, S4-C13.5, S4-C10.3 и S4-O20, содержащих на поверхности значительные концентрации кислотных (карбоксильных и лактонных) групп, рН суспензии выше рН ТНЗ. Таким образом, для оценки преимущественно «кислой» или «основной» природы поверхности углеродных материалов можно использовать сравнение результатов определения рН суспензии и рН ТНЗ.

Заключение

Исследование образцов окисленного сибунита показало, что использование таких окислителей как гипохлорит натрия и азотная кислота (разбавление 1:1, температура 110 °С) наряду с существенным влиянием на текстуру углеродного материала, сопровождающимся заметным уменьшением площади удельной поверхности, приводит к формированию на поверхности большого количества кислородсодержащих групп, существенную часть которых составляют карбоксильные группы. Высокую концентрацию карбонильных групп удается получить при окислении исходного сибунита более разбавленной азотной кислотой (1:2) и при меньшей температуре (90 °С).

Окисление влажной газовой смесью с содержанием кислорода 20 об.%, а также пероксидом водорода позволяет получить на поверхности сибунита примерно равные количества карбонильных и фенольных кислородсодержащих групп при низкой концентрации карбоксильных и лактонных групп. Окисление влажным воздухом заметно эффективнее, чем окисление пероксидом водорода. Кроме того, методики с использованием O_2 и H_2O_2 не из-

меняют существенно текстуру исходного мезопористого углеродного материала и не требуют специальных усилий для удаления непрореагировавшего окислителя.

Окисление сухой газовой смесью с содержанием кислорода 1 об.% не приводит к заметному увеличению концентрации поверхностных кислородсодержащих групп, т.е. этот прием не является методом окислительной модификации поверхности сибунита.

Наиболее близкое к действительности представление о химической природе поверхности углеродного материала требует использования достаточно широкого комплекса физико-химических методов. Тем не менее, проведенные нами сравнительные исследования окисленных образцов сибунита методами РФЭС, кислотно-основного титрования основаниями разной силы, измерения рН суспензии и рН точки нулевого заряда показали, что для интегральной оценки состояния поверхности окисленного углеродного материала можно использовать сочетание не требующих дорогостоящего оборудования методик определения рН суспензии и рН ТНЗ.

Исследованию влияния количества и природы поверхностных групп на каталитические свойства полученных образцов в реакциях окисления модельных экотоксикантов пероксидом водорода и кислородом воздуха, а также выбору оптимальных для практического использования каталитических систем будут посвящены наши 2-е и 3-е сообщения.

Авторы благодарят Пьера Делишера за исследования образцов методом РФЭС. Финансовая поддержка исследований осуществлялась Российским Фондом Фундаментальных Исследований (гранты 05-03-22004, 06-03-32969 и 09-03-93114), ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009-2013 годы» и «Российско-Французской лабораторией по катализу».

Е.М. Полянская выражает отдельную благодарность посольству Франции в России за аспирантскую стипендию.

Литература

1. Luck F. // Catalysis Today. 1999. Vol. 53. № 1. P. 81.
2. Bhargava S.K., Tardio J. et al. // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2006. Vol. 45. № 4. P. 1221.
3. Stüber F, Font J. et al. // Topics in Catalysis. 2005. Vol. 33. № 1–4. P. 3.
4. Neyens E., Baeyens J. // Journal of Hazardous Materials B. 2003. Vol. 98. № 1–3. P. 33.

5. *Andreozzi R., Caprio V.* et al. // *Catalysis Today*. 1999. Vol.53. № 1. P. 51.
6. *Pirkanniemi K., Sillanpää M.* // *Chemosphere*. 2002. Vol. 48. № 10. P.1047.
7. *Santiago M., Stüber F.* et al. // *Carbon*. 2005. Vol. 43. № 10. P. 2134.
8. *Rey A., Faraldos M.* et al. // *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 2008. Vol. 47. № 21. P. 8166.
9. *Huang H.-H., Lu M.-C., Chen J.-N., Lee C.-T.* // *Journal of Environmental Science and Health. Part A*. 2003. Vol. 38. № 7. P. 1233.
10. *Pigamo A., Besson M.* et al. // *Carbon*. 2002. Vol. 40. P. 1267.
11. *Oliveira L.C.A., Silva C.N., Yoshida M.I., Lago R.M.* // *Carbon*. 2004. Vol. 42. № 11. P. 2279.
12. *Moreno-Castilla C., Ferro-García M.A.* et al. // *Langmuir*. 1995. Vol. 11. № 11. P. 4386.
13. *Pradhan B.K., Sandel N.K.* // *Carbon*. 1999. Vol. 37. № 8. P. 1323.
14. *Kelemen S.R., Freund H.* // *Energy&Fuels*. 1988. Vol. 2. № 2. P. 111.
15. *Ando T., Inoue S.* et al. // *Journal of the Chemical Society Faraday Transactions*. 1993. Vol. 89. № 4. P. 749.
16. **Фенелонов В.Б.** Пористый углерод. Новосибирск: ИК СО РАН, 1995. С. 301.
17. *Aguilar C., Garcia R., Soto-Garrido G., Arriagada R.* // *Applied Catalysis B: Environment*. 2003. Vol. 46. № 2. P. 229.
18. *Gallezot P., Chaumet S., Perrard A., Isnard P.* // *Journal of Catalysis*. 1997. Vol. 168. № 1. P. 104.
19. *Haydar S., Moreno-Castilla C.* et al. // *Carbon*. 2000. Vol. 38. № 9. P. 1297.
20. *Preočanin T., Kallay N.* // *Croatica chemica acta*. 1998. Vol. 71. P. 1117.
21. *Ania C.J., Parra J.B., Pis J.J.* // *Fuel Processing Technology*. 2002. Vol. 79. P. 265.
22. *Zazo J.A., Fraile A.F.* et al. // *Catalysis Today*. 2009. Vol. 143. № 3-4. P. 341.
23. *Pels J.R., Kapteijn F.* et al. // *Carbon*. 1995. Vol. 33. № 11. P. 1641.
24. *Wildgoose G.G., Lawrence N.S.* // *Journal of Materials Chemistry*. 2005. Vol. 15. № 9. P. 953.
25. *Khalil L.B., Girdis B.S., Tawfik T.A.M.* // *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*. 2001. Vol. 76. № 11. P. 1132.
26. *Tseng H.-H., Wey M.-Y.* // *Chemosphere*. 2006. Vol. 62. № 5. P. 756.
27. *Houchin M.R., Warren L.J.* // *Colloids and Surfaces*. 1985. Vol. 16. P. 117.
28. *Moriwaki H., Yoshikawa Y., Morimoto T.* // *Langmuir*. 1990. Vol.6. № 4. P. 847.
29. *Nouri S., Haghseresht F.* // *Adsorption*. 2004. Vol. 10. P. 69.
30. *Хохлова Т.Д., Ле Тхи Хиен* // *Вестник Московского университета. Серия 2. Химия*. 2007. Т.48. № 3. С. 157.
31. *Lopez-Ramos M.V., Stoeckli F.* // *Carbon*. 1999. Vol. 37. № 8. P. 1215.
32. *Rey A., Faraldos M.* et al. // *Applied Catalysis B: Environment*. 2009. Vol. 86. № 1—2. P. 69.

Книги издательства «Калвис»:

ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ПАРАДИГМА ГЛАЗАМИ ИНЖЕНЕРА

Кальнер В.Д. М : Калвис, 2009. – 400 с. – ISBN 978-5-89530-014-5

В книге на основе официальных документов и результатов оценки изменения состояния биосферы вследствие хозяйственной деятельности человека показана необходимость участия каждого в сохранении и реабилитации окружающей природы и среды обитания.

Опираясь на точные знания инженера и исследователя, с которых начинается творческая мысль, автор приходит к изложению современных взглядов на окружающий мир. Анализируя историю возникновения и развития термина «экология» и его трансформацию в философское обобщение, автором сформулированы представления об экологическом мировоззрении и экологической культуре – основах для разработчиков и создателей современной товарной продукции и услуг, прослежены причины интенсивного нарастания экологического кризиса, деградации природы и рассмотрены пути их преодоления.

Книга рассчитана на широкий круг читателей, обеспокоенных катастрофическим загрязнением и деградацией окружающей среды. Будет полезна студентам и преподавателям всех специальностей, инженерам, конструкторам и технологам, представителям власти и бизнеса – всем, кто думает о смысле и качестве жизни своих современников и ближайших потомков.

По вопросам приобретения обращаться: ЗАО «Калвис»: тел.: (495) 955-01-97, e-mail: podpiska@kalvis.ru
«БИБКОМ» (Центральный коллектор библиотек): 115193, ул. Петра Романова, д.12. Тел.: (495) 995-95-77, e-mail: ckbib@ckbib.ru