

ГОПТАЛЮМОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ОКИСЛЕНИЯ ЛЕТУЧИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ БЕЗ ОЗОНА И С ЕГО ДОБАВКАМИ

Ткаченко С.Н.¹, Лунин В.В.¹, Вобликова В.А.¹, Егорова Г.В.¹,
Сабитова Л.В.¹, Буренкова Л.Н.¹, Ткаченко И.С.¹, Голосман Е.З.²

¹*Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, г. Москва*

²*Новомосковский институт азотной промышленности, г. Новомосковск.*

Создана серия катализаторов – гопталюмов, эффективная в реакциях разложения озона, окисления оксида углерода, метана и других органических соединений: стирола, толуола, бутилацетата, изопропилового спирта и изопропилбензола. Введение в реакционную смесь озона приводит к увеличению констант скоростей, уменьшению энергии активации, снижению температуры реакции каталитического окисления, существенно повышает эффективность очистки газовых выбросов от вредных примесей.

Методом ИК-спектроскопии показано стабилизирующее влияние марганца на состояние поверхностных ионов Cu^{2+} в ГТТ. Методом рентгенофазового анализа установлено наличие микрокристаллических фаз соответствующих оксидов переходных металлов. Введение порообразователя приводит к росту удельной поверхности, изменению вида и размеров пор катализаторов типа ГТТ.

Полученные результаты разработки катализаторов гопталюмов типа ГТТ и физико-химических исследований в области кинетики и катализа реакций разложения озона и окисления оксида углерода, метана и других летучих органических соединений эффективно используются для моделирования, разработки и оптимизации современных озонных технологий.

Введение

Каталитическое окисление является эффективным методом очистки газовых потоков от таких токсикантов, как оксид углерода, метан и другие летучие органические соединения. В этой связи актуальными задачами

являются разработка и внедрение катализаторов, способных эффективно окислять эти токсиканты. При этом следует использовать возможности озона как сильного, экологически чистого окислителя, поскольку его добавки в технологические потоки должны существенно повысить эффективность экологической очистки газовых выбросов.

Создание и оптимизация новых каталитических контактов, естественно, требует систематического исследования их физико-химических свойств, а также изучения кинетических закономерностей реакций с их участием. Результаты таких исследований представляют не только теоретический интерес, но и могут эффективно использоваться для моделирования и оптимизации современных озонных технологий.

Представляется перспективным исследование эффективности созданной для разложения озона [1] серии цементсодержащих гопталюмовых катализаторов (ГТТ) на основе оксидов переходных металлов в реакциях окисления оксида углерода, метана и других органических соединений: стирола, толуола, бутилацетата, изопропилового спирта и изопропилбензола, в том числе с использованием озона.

Литературные сведения, теоретические представления, а также экспериментальные методы исследований можно найти в наших публикациях [1-16], список которых представлен в конце настоящей статьи. Ниже представлены обобщение и анализ основных результатов, их обсуждение и выводы.

1. Цементсодержащие катализаторы разложения озона на основе оксидов переходных металлов. Синтез и физико-химические свойства

В настоящей работе дополнительно к [1] были синтезированы и испытаны в реакции разложения озона катализаторы, состав которых приведен в табл. 1. Наиболее активным оказался катализатор ГТТ, приготовленный с использованием порообразователя – карбоната аммония.

Таблица 1

Состав и активность синтезированных ОЦСК

| Образец | Состав, % | | | | | | $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ | Активность, $\gamma \cdot 10^4$ |
|----------|-------------------------|--------------|--------------|-------------------------|------------------------|-------|------------------------------|------------------------------------|
| | Mn_3O_4 | CuO | NiO | Co_3O_4 | V_2O_5 | Талюм | | |
| Гопталюм | 30-40 | 20-30 | - | - | - | 40 | - | $2,0 \pm 0,2$ |
| ГТТ | 33,3 | 16,7 | 10 | - | - | 40 | - | $2,2 \pm 0,2$ |
| ГТТ-к | 13,3 | 6,7 | - | 40 | - | 40 | - | $2,3 \pm 0,3$ |
| ГТТ-в | 12,2 | 6,1 | 36,7 | - | 5 | 40 | - | $2,4 \pm 0,3$ |
| ГТТ-40 | 13,3 | 6,7 | 40 | - | - | 40 | - | $2,5 \pm 0,2$ |
| ГТТ-п | 13,3 | 6,7 | 40 | - | - | 40 | 5-10 | $2,7 \pm 0,3$ |

По сравнению с гопталюмом его активность на 25-30% выше. Отметим, что такое повышение активности в условиях процесса разложения озона, осложненного внешней и внутренней диффузией, по-видимому, можно считать хорошим результатом.

Данные, приведенные в табл. 1, подтверждают, что оксидные цементсодержащие катализаторы (ОЦСК) являются высокоэффективными катализаторами разложения озона. При этом они менее подвержены действию высоких температур, что подтверждается результатами, представленными на рис. 1.

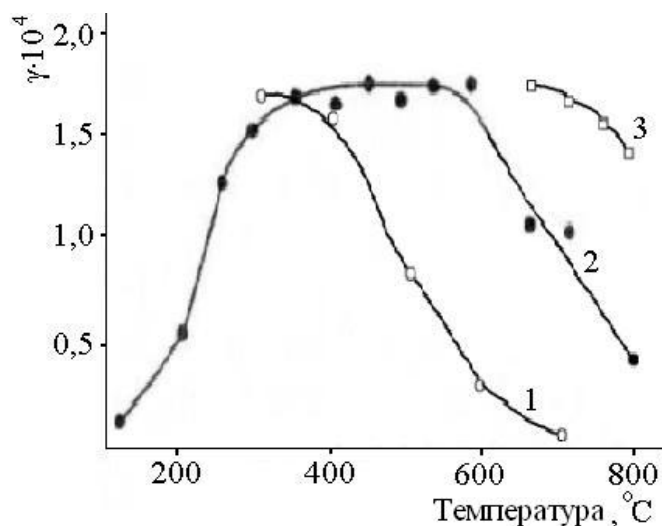


Рис. 1. Зависимость активности катализаторов от температуры прокаливания: 1 – гопкелит, 2 – гопталюм, 3 – ГТТ – в. Скорость потока газа 220 л/ч.

Физико-химические исследования синтезированных катализаторов

Определение механической прочности катализаторов показало, что катализатор ГТТ обладает высокими прочностными характеристиками.

Такая технико-эксплуатационная характеристика, как механическая прочность, для таблетированных катализаторов и экструдатов оценивалась в работе по различным методикам. Из результатов, приведенных в табл. 2, следует, что при прессовании таблетированный материал по сравнению с экструдатами имеет насыпную плотность на 7-44 % выше. При этом прочность на истирание образцов ГТТ составляет 98-99,6 %. В то же время нормативный показатель прочности для промышленного гопкалита ГФГ равен 77 %. Для сравнения отметим, что прочность на истирание промышленного гопкалита Moleculite, проявившего себя как эффективный деструктор озона с $\gamma = 1,9 \cdot 10^{-4}$, равна всего 61-64 %.

Таблица 2

Технические характеристики катализатора ГТТ

| Внешний вид | Таблетки | Экструдаты |
|---|------------------------------|---|
| Размеры гранул, мм | | |
| Диаметр | 6,0 ± 0,5 | 6,0 ± 0,5 |
| Высота | 4,0 ± 0,5 | - |
| Длина | - | 4,0 – 15,0 |
| Насыпная плотность, кг/дм ³ , не более | 1,3 – 1,5 | 0,9 – 1,4 |
| Механическая прочность | На торец, кг/см ² | Индекс прочности на раскалывание, кг/мм Ø гран. |
| Средняя | 350 ± 50 | 1,3 – 1,5 |
| Минимальная, не менее | 210 | 0,7 – 0,9 |

Величина удельной поверхности синтезированных цементсодержащих катализаторов, измеренная методом тепловой десорбции азота, лежит в пределах 70–120 м²/г в зависимости от состава и способа приготовления образцов. Добавки в состав каталитического контакта оксидов кобальта или никеля приводят к заметному росту удельной поверхности, а добавка порообразователя увеличивает поверхность на 10-12 %. Удельная поверхность ОЦСК имеет величину того же порядка, что и у гопкалита, однако, следует отметить относительную стабильность величины удельной поверхности разработанных ОЦСК после их термообработки в диапазоне температур от 300 до 600 °С по сравнению с гопкалитом.

Изотермы адсорбции и десорбции паров бензола на образцах ГТТ и ГТТ-п приведены на рис. 2 и 3, соответственно. По классификации Бруннауэра, Деминга Л., Деминга У. и Теллера (БДДТ) эти изотермы занимают промежуточное положение между II типом, характеризующим адсорбцию на непористых твердых телах, и IV типом, относящимся к адсорбции на мезопористых адсорбентах, для которых характерно явление капиллярно-конденсационного гистерезиса.

Десорбционная ветвь изотермы для образца ГТТ при p/p_0 0,9-1,0 практически совпадает с адсорбционной, вогнута относительно оси абсцисс и не имеет явно выраженного горизонтального участка при снижении давления

от максимального значения p/p_0 , что не позволило четко зафиксировать полное заполнение пор в процессе капиллярной конденсации адсорбата. Для образца ГТТ-п в указанном выше интервале относительных давлений десорбционная ветвь выпукла относительно оси абсцисс.

Кроме того, в интервале p/p_0 от 0 до 0,2 десорбционная ветвь для образца ГТТ практически совпадает с адсорбционной, величина необратимой адсорбции незначительна, а в случае ГТТ-п она выше на порядок. Эти факты свидетельствуют о заметном влиянии введения порообразователя на адсорбционные свойства катализаторов.

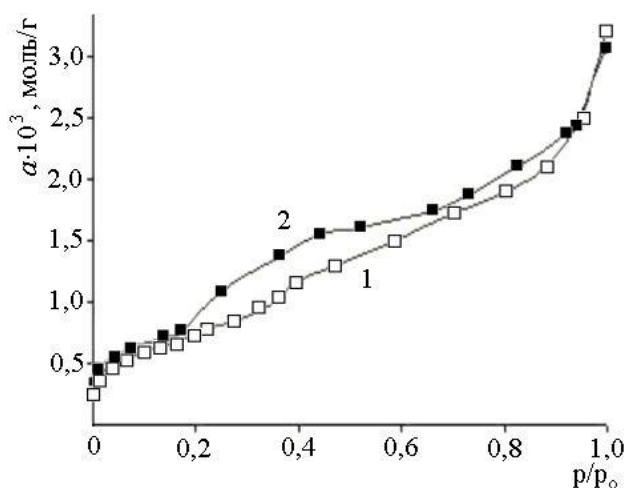


Рис. 2. Изотерма адсорбции (1) и десорбции (2) паров бензола на ГТТ при 293 К.

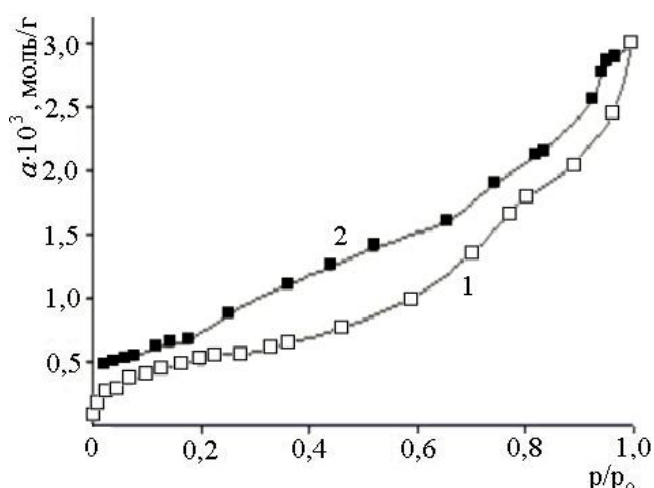


Рис. 3. Изотерма адсорбции (1) и десорбции (2) паров бензола на ГТТ-п при 293 К.

Экспериментальные изотермы при $p/p_0 = 0,05-0,3$ линеаризуются в координатах уравнения:

$$\frac{p/p_0}{n \cdot (1 - p/p_0)} = \frac{1}{n_m \cdot C} + \frac{C - 1}{n_m \cdot C} \cdot (p/p_0), \quad (I)$$

где p – равновесное давление паров адсорбата, p_0 – давление насыщенных паров адсорбата при температуре опыта, n – равновесная величина адсорбции, n_m – емкость монослоя, C – константа, характеризующая энергетику адсорбции.

Интегральные кривые зависимости суммарного объема пор от их радиуса не имели явно выраженного S-образного характера, поэтому не удалось найти кривые распределения объема пор по их радиусам. Невозможность оценить распределение объема пор по радиусам на основании экспериментальных данных по адсорбции паров бензола обусловлено, вероятно, фактом специфического взаимодействия между адсорбатом и адсорбентом, что приводит к усложнению механизма адсорбционного взаимодействия в изучаемых системах.

Однако можно дать качественную оценку изменениям, сопровождающим введение порообразователя в состав катализатора:

- снижение адсорбционной способности ГТТ-п, по-видимому, связано с ослаблением специфических взаимодействий в адсорбционной системе, обусловленных наличием на поверхности льюисовских кислотных центров;

- изменение характера гистерезиса в области высоких относительных давлений можно объяснить с точки зрения общепринятых представлений тем, что в образце ГТТ преобладают щелевидные поры, а в образце ГТТ-п цилиндрические; это могло произойти в результате действия модификатора;

- значительное увеличение остаточной адсорбции в образце ГТТ-п обусловлено, вероятно, возможностью необратимого внедрения молекул бензола в поры субмолекулярных размеров, образовавшиеся в результате введения порообразователя.

Текстурные характеристики образцов определяли по адсорбции азота при 77 К на сорбтометре ASAP 2000 фирмы Micromeritics.

Полученные данные для синтезированных в данной работе катализаторов: ГТТ, ГТТ-в и ГТТ-п, приведены в табл.3.

Таблица 3

Текстурные характеристики катализаторов типа ГТТ

| Образец | $V_{\text{пор}}, \text{ см}^3/\text{г}$ | Средний диаметр пор, Å |
|---------|---|------------------------|
| ГТТ | 0,16±0.02 | 70±8 |
| ГТТ-в | 0,17±0.02 | 104±11 |
| ГТТ-п | 0,15±0.02 | 108±12 |

Таким образом, результаты физико-химических исследований свидетельствуют о влиянии порообразователя на структуру катализатора; в частности, происходит увеличение его удельной поверхности на 25-30 % и среднего диаметра пор приблизительно в 1,5 раза. Полученные данные указывают на наличие развитой пористой структуры синтезированных катализаторов и позволяют предположить наличие у них высокой активности в выбранных модельных реакциях.

Методом рентгенофазового анализа изучены цементсодержащие катализаторы на основе тальюма и оксидов переходных металлов: меди, марганца, кобальта и никеля. Полученные результаты показали наличие мелкокристаллических фаз оксидов меди, кобальта и никеля. Фазы, содержащие соединения марганца, методом рентгеноструктурного анализа идентифицируются плохо. Это можно объяснить тем, что указанные вещества имеют очень малые размеры кристаллитов и являются по этой причине рентгеноаморфными. В катализаторах не обнаружено шпинелей.

ИК-спектральные исследования образцов показали, что ионы марганца оказывают существенное влияние на состояние поверхностных соединений меди в ГТТ. Это проявляется в том, что восстанавливаемость двухвалентных ионов меди в оксидных медно-марганцевых цементсодержащих катализаторах уменьшается. Это является несомненным преимуществом

данных каталитических композиций по сравнению, например, с гопкалитом, для которого характерно явление восстановления двухвалентной меди в ходе каталитической реакции. Вполне вероятно, что именно такой эффект стабилизации активных центров в матрице из тальюма и приводит к более высокой их активности в разложении озона, особенно во влажном газовом потоке.

2. Окисление оксида углерода, метана и других органических соединений на катализаторах ГТТ с использованием озона

Окисление оксида углерода и метана изучалось импульсным микрокаталитическим методом. Эффективные константы скорости ($k_{эф}$) рассчитывали по уравнению первого порядка для реакций, протекающих в импульсном режиме:

$$k_{эф} = \frac{F_0}{273R \cdot m} \cdot \ln \frac{1}{1-y}, \quad (II)$$

где y – степень превращения субстрата; F_0 – объемная скорость газоносителя, приведенная к нормальным условиям, m – навеска катализатора, R – газовая постоянная.

Эффективную энергию активации ($E_{эф}$) реакции окисления определяли по наклону прямой в координатах $\ln[(1/m)\ln(1/(1-y))] - 1/T$, построенной при постоянной скорости потока.

Типичные кинетические кривые, характеризующие зависимость степени превращения оксида углерода от температуры, представлены на рис. 4, а величины $k_{эф}$ и $E_{эф}$ приведены в табл. 4.

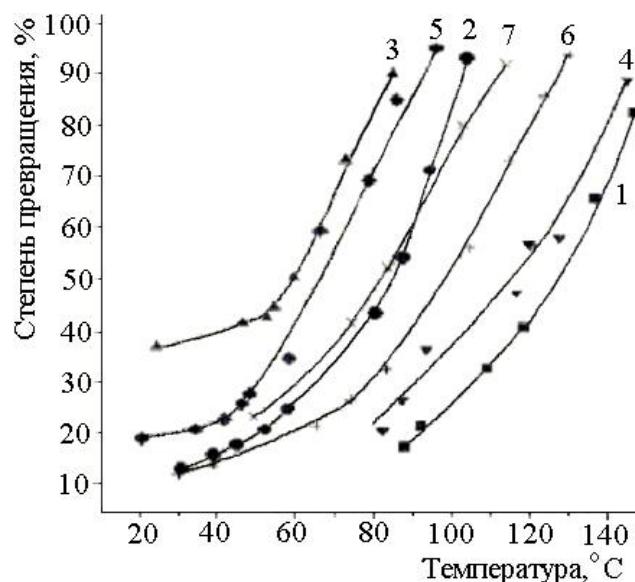


Рис. 4. Окисление CO на цементсодержащих катализаторах:

1 – ГТТ-в; 2 – ГТТ-п; 3 – ГТТ-п (добавки озона); 4 – ГТТ-40; 5 – ГТТ-40 (добавки озона); 6 – ГТТ; 7 – ГТТ (добавки озона).

Видно, что значение энергии активации реакции окисления СО (без добавок O_3) на исследованных катализаторах составляет от 35 до 38 кДж/моль, т.е. остается практически постоянным. В то же время константы скорости изменяются от 0,5 до 2,0 моль/Па·г·с. Наиболее вероятной причиной этого изменения является, по-видимому, разное модифицирование катализатора (введение в состав другого оксида, увеличение количества оксида, изменение пористости образца), которое приводит к изменению количества активных центров без существенного изменения их природы, на что указывает заметное различие в значениях констант скорости при практически одинаковой энергии активации. В этой связи наиболее эффективным представляется использование порообразователя, поскольку для образца ГТТ-п по сравнению с исходным ГТТ наблюдается увеличение константы скорости реакции в 2,5 раза.

Таблица 4

Кинетические характеристики реакции окисления
оксида углерода при 80°C на различных ОЦСК

| № | Катализатор | $k_{эфф}$, моль/Па·г·с | $E_{эфф}$, кДж/моль |
|---|-------------------------|-----------------------------|----------------------|
| 1 | ГТТ | $0,80 \pm 0,06$ | 38 ± 3 |
| 2 | ГТТ-40 | $0,60 \pm 0,05$ | 36 ± 3 |
| | ГТТ-40 (добавки O_3) | $1,60 \pm 0,12$ | 25 ± 2 |
| 3 | ГТТ-п | $2,00 \pm 0,15$ | 35 ± 3 |
| | ГТТ-п (добавки O_3) | $3,00 \pm 0,20$ | 15 ± 1 |
| 4 | ГТТ-в | $0,5 \pm 0,04$ (при 118 °С) | 35 ± 3 |

Введение добавок озона в реакционную смесь приводит к возрастанию активности катализаторов: константа скорости реакции на образце ГТТ-40 увеличивается с 0,6 до 1,6; на образце ГТТ-п с 2 до 3 моль/(Па·г·с). При этом энергия активации снижается с 36 до 25 и с 35 до 15 кДж/моль, соответственно. Следует отметить, что повышенная активность катализаторов сохраняется только при наличии в реакционной смеси озона, который выступает в роли промотора для реакции окисления оксида углерода. После удаления озона из потока наблюдается возвращение активности катализаторов на прежний уровень.

Все образцы катализаторов показали высокую эффективность в окислении не только оксида углерода, но и метана. Кривые, характеризующие зависимость степени превращения метана от температуры, представлены на рис. 5, а кинетические характеристики реакций приведены в табл. 5.

Как показывают данные, представленные в табл. 5, величина энергии активации реакции для всех катализаторов изменяется незначительно, в то же время константа скорости реакции на катализаторе ГТТ-п существенно выше.

Таблица 5

Кинетические характеристики реакции окисления метана на ОЦСК

| №№ | Катализатор | Температура, °С | $k_{эфф}$, моль/Па·г·с | $E_{эфф}$, кДж/моль |
|----|---------------------------------|-----------------|-------------------------|----------------------|
| 1 | ГТТ | 380 | $1,3 \pm 0,2$ | 99 ± 7 |
| 2 | ГТТ-п | 380 | $3,9 \pm 0,5$ | 92 ± 6 |
| 3 | ГТТ-в | 550 | $1,1 \pm 0,2$ | 94 ± 7 |
| | ГТТ-в (добавки O ₃) | 550 | $2,5 \pm 0,4$ | 67 ± 5 |

Как следует из результатов, представленных на рис. 5, процесс каталитического окисления метана начинается при 350°С (ГТТ), полное превращение достигается при 450°С, для ГТТ-п реакция начинается при 300°С, полная конверсия – при 400°С. Таким образом, введение порообразователя приводит к значительному увеличению степени превращения субстрата при одной и той же температуре опыта. Наиболее вероятной причиной такого увеличения активности может быть повышение вклада внутренней поверхности катализатора в процесс окисления метана.

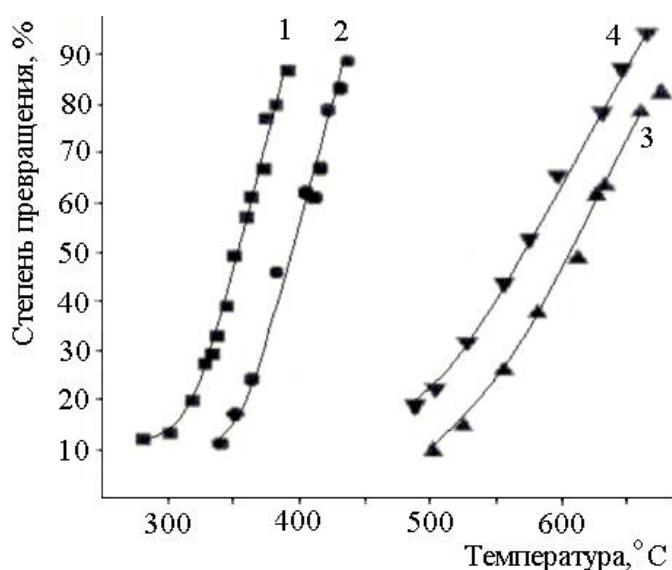


Рис. 5. Окисление метана на ОЦСК: 1- ГТТ-п; 2 –ГТТ; 3 – ГТТ-в; 4 – ГТТ-в (добавки озона).

Следует отметить, что образцы ГТТ и ГТТ-п имеют практически постоянную активность, для ГТТ-в активность катализатора постепенно снижается, достигая некоторого стационарного уровня. Кроме того, для этого катализатора характерно снижение степени превращения субстрата при увеличении его концентрации (температурная кривая сдвигается в область более высоких температур). При этом увеличение концентрации метана в реакционной смеси с 3,1 до 5,7 % об. приводит к возрастанию энергии активации с 87,5 до 108 кДж/моль и снижению эффективной константы с $1,94 \cdot 10^{-3}$ до $0,55 \cdot 10^{-3}$ моль/Па·г·с.

Добавки озона в реакционную смесь, как и в случае СО, приводят к снижению энергии активации и увеличению константы скорости реакции гетерогенного окисления метана.

Созданная серия катализаторов - гопталюмов эффективна не только в реакциях окисления оксида углерода и метана, но и других органических соединений: стирола, толуола, бутилацетата, изопропилового спирта и изопропилбензола. Данные по окислению этих субстратов на катализаторе ГТТ представлены в табл. 6. Исследования проводились в проточной установке при скоростях потока смеси воздуха (в том числе с озоном) с органическими соединениями от 4 до 40 л/мин. Концентрация летучих органических соединений (ЛОС) варьировалась в пределах 50-2000 ppm.

Таблица 6
Степень превращения ЛОС (%) на катализаторе ГТТ

| ЛОС | Температура, °С | | | | | | | E, кДж/моль |
|--|-----------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|----------------|
| | 250 | 280 | 300 | 320 | 350 | 400 | 420 | |
| Бутилацетат (300 ppm, 40 л/мин) | – | 82 | – | 89 | 93 | 96 | – | 18 ± 2 |
| Изопропиловый спирт (700 ppm, 20 л/мин) | 88 | 91 | – | 98 | – | – | – | 25 ± 3 |
| Толуол (420 ppm, 20 л/мин) | – | – | – | 85 | 88 | 94 | 97 | 19 ± 2 |
| Стирол (200ppm, 20 л/мин) | – | – | 81 | – | 90 | 96 | – | 51 ± 4 |

Введение в реакционную смесь озона, как и в реакциях окисления оксида углерода и метана, приводило к увеличению констант скоростей, уменьшению энергий активации, снижению температуры каталитического окисления, что существенно повышало эффективность очистки газовых выбросов от примесей летучих органических соединений.

Выводы

1. Гопталюмы (ГТТ) являются высокоэффективными катализаторами в реакциях окисления оксида углерода, метана и других органических соединений: стирола, толуола, бутилацетата, изопропилового спирта и изопропилбензола. Введение в реакционную смесь озона приводит к увеличению констант скоростей, уменьшению энергий активации, снижению температуры реакций каталитического окисления, существенно повышает эффективность экологической очистки газовых выбросов от вредных примесей.

2. Методом ИК-спектроскопии установлено стабилизирующее влияние марганца на состояние поверхностных ионов Cu^{2+} в ГТТ; восстанавливаемость меди в медь-марганцевых цементсодержащих катализаторах заметно меньше, чем в медь-марганецоксидных катализаторах, не содержащих талюм, являющийся стабилизатором поверхностных ионов металлов. Введение порообразователя приводит к росту удельной поверхности, изменению типа и размеров пор катализаторов ГТТ. Методом РФА показано наличие микрокристаллических фаз соответствующих оксидов переходных металлов.

3. Вместо алюмоплатиновых катализаторов в процессах конверсии летучих органических соединений можно эффективно использовать значительно менее дорогостоящие оксидные цементсодержащие катализаторы марки ГТТ. Перспективным является проведение окислительных процессов с участием экологически чистого окислителя – озона, ускоряющего реакции окисления органических соединений.

Список публикаций

1. Ткаченко С.Н., Лунин В.В., Егорова Г.В., Попович М.П., Голосман Е.З. Разработка и внедрение гопталуомовых катализаторов деструкции озона // В сб. материалов 27-ого Всероссийского семинара «Озон и другие экологически чистые окислители. Наука и технологии», Москва, МГУ, , Изд-во «Университет и школа», 2004, с.34-69
2. Киреева Л.А., Ткаченко С.Н., Попович М.П., Ложенко Л.А., Ляпухова Л.В. Оксидно-алюмокальциевые системы. Разложение озона и окисление оксида углерода // Вестн. Моск. ун-та, Сер.2, Химия, 1992, т.33, № 4, с.342-343.
3. Ткаченко С.Н., Демидюк В.И., Попович М.П., Лунин В.В. Термокаталитические блоки конверсии озона и оксида углерода // Тезисы докладов Всероссийской конференции «Озон-94», Уфа, 1994, с.103.
4. Уфимкин Д.П., Вобликова В.А., Буренкова Л.В., Сабитова Л.В. Ткаченко С.Н., Лунин В.В. Активация озоном процесса гетерогенно-каталитического окисления монооксида углерода // Тезисы докладов Всероссийской конференции «Озон-94», Уфа, 1994, с.113.
5. . Вобликова В.А., Лунин В.В., Уфимкин Д.П., Буренкова Л.Н., Ткаченко С.Н., Использование озонных технологий для очистки сточных вод и газовых выбросов // Материалы 2-ой Международной конференции «Научно-технические химические технологии», Москва-Санкт-Петербург, 1994, с. 76.
6. Уфимкин Д.П., Лунин В.В., Сабитова Л.В., Буренкова Л.В., Вобликова В.А., Ткаченко С.Н. Влияние озона на гетерогенно-каталитическое окисление монооксида углерода в присутствии цементосодержащего катализатора // Ж. физ. хим., 1995, т.69, № 11, с.1964-1967.
7. Саблукова И.В., Голосман Е.З., Стрельчик Б.С., Смагин В.М., Рыжиков В.Г., Ткаченко С.Н., Махов Е.А., Трошина В.А., Нечуговский А.Н. Способ очистки газовых выбросов промышленных производств от углеводородов // Патент РФ № 2163876. Заявка № 99108052 от 19.04.1999. Бюл. № 7, 10.03.2001.
8. Ткаченко С.Н., Махов Е.А., Егорова Г.В., Вобликова В.А., Сабитова Л.В., Буренкова Л.Н., Лунин В.В. Гетерогенно-каталитическое разложение озона и окисление монооксида углерода на цементосодержащих оксидных композиционных системах переходных металлов // В сб.: Материалы Международной научно-технической конференции «Современные проблемы химической технологии неорганических веществ», Одесса, 2001, т.1, с.179-181.

9. Ткаченко С.Н., Голосман Е.З., Лунин В.В. Катализатор очистки газов от озона и различных органических примесей // Тезисы докладов III Украинской научно-технической конференции по катализу, Северодонецк, 2002, с. 218-220
10. Ткаченко С.Н., Голосман Е.З., Лунин В.В. « Очистка газов от озона и различных органических примесей»// Тезисы докладов научно-практической конференции “Экологические проблемы Тульского региона”, Тула 2002, с. 245-247.
11. Егорова Г.В., Вобликова В.А., Ткаченко С.Н., Буренкова Л.Н., Сабитова Л.В., Махов Е.А., Лунин В.В. Кинетика разложения озона на цементсодержащих катализаторах и влияние озона на гетерогенно-каталитическое окисление оксида углерода и метана // В сб: Материалы 7-й Международной научной конференции «Молекулярная биология, химия и физика гетерогенных систем», 7-13 сентября 2003 г., Москва-Плес, 2003, с. 84-88.
12. Махов Е.А., Егорова Г.В., Вобликова В.А., Ткаченко С.Н., Буренкова Л.Н., Сабитова Л.В., Лунин В.В. Композиционные оксидные системы на основе переходных металлов в разложении озона и окислении монооксида углерода и метана// В сб: Материалы юбилейной научной конференции «Герасимовские чтения», посвященной 100-летию со дня рождения член-корр. АН СССР Я.И. Герасимова, 29-30 сентября 2003 г., Москва, 2003, с. 201.
13. Демидюк В.И., Ткаченко С.Н., Махов Е.А., Лунин В.В., Егорова Г.В., Ткаченко И.С., Че Дж. О., Пягай Р.Н., Мун С.И. Конверсия летучих органических соединений на платиновом и металлоксидных катализаторах // Катализ в промышленности, 2003, № 6, с.42-46.
14. Егорова Г.В., Вобликова В.А., Ткаченко С.Н., Буренкова Л.Н., Сабитова Л.В., Махов Е.А., Сабитов Д.И., Лунин В.В. Цементсодержащие катализаторы в реакциях разложения озона и окисления монооксида углерода и метана// Ж. физ. хим., 2003, т.77, № 11, с.1966-1971.
15. Ткаченко С.Н., Киреев С.Г., Ткаченко И.С., Харланов А.Н., Лунин В.В. Влияние модифицирования на адсорбционные свойства оксидных цементсодержащих катализаторов // Ж. физ. хим., 2005, т.79, № , с. (в печати)
16. Лунин В.В. Попович М.П., Ткаченко С.Н. Физическая химия озона. Москва, Изд-во МГУ, 1998, - 480 с.