

УДК 544.42,547.426.1,547.422

## КИНЕТИКА ГИДРОГЕНОЛИЗА ГЛИЦЕРИНА В 1,2-ПРОПИЛЕНГЛИКОЛЬ НА МЕДНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

© 2019 г. В. И. Хаджиев<sup>а</sup>, Г. С. Дмитриев<sup>а, \*</sup>, И. С. Мельчаков<sup>а</sup>, Т. Е. Шорина<sup>а</sup>,  
Л. Н. Занавескин<sup>а</sup>, А. Л. Максимов<sup>а</sup>

<sup>а</sup>ФГБУН Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,  
Ленинский просп., 29, Москва, 119991 Россия

\*e-mail: dmitriev.gs@mail.ru

Поступила в редакцию 14.02.2019 г.

После доработки 12.04.2019 г.

Принята к публикации 17.04.2019 г.

Изучена кинетика гидрогенолиза глицерина в 1,2-пропиленгликоль на катализаторе, содержащем 60 мас. % меди на  $Al_2O_3$ . Предложена схема превращений глицерина в условиях каталитического гидрогенолиза. Определен вид кинетических уравнений расходования глицерина по основному направлению в ацетол и 1,2-пропиленгликоль, а также по побочному превращению в этиленгликоль. Показано, что обе реакции гидрогенолиза глицерина имеют нулевой порядок по водороду и первый – по глицерину. Наблюдаемая энергия активации для основного направления расходования глицерина (ацетол и 1,2-пропиленгликоль) и побочного (этиленгликоль) составляют  $(125500 \pm 200)$  и  $(87500 \pm 500)$  Дж/моль соответственно. Обосновано предположение о том, что лимитирующей стадией процесса получения 1,2-пропиленгликоля является стадия дегидратации глицерина в ацетол.

**Ключевые слова:** глицерин, 1,2-пропиленгликоль, ацетол, этиленгликоль, кинетика

**DOI:** 10.1134/S0453881119060066

Водные растворы 1,2-пропиленгликоля (ПГ) – широко распространенные низкотемпературные теплоносители (антифризы), применяемые в различных отраслях промышленности, в том числе в системах отопления, вентиляции и кондиционирования жилых домов и общественных зданий, в системах охлаждения пищевых производств, а также в другом теплообменном оборудовании. ПГ используется как растворитель природных и синтетических веществ в фармацевтической и косметической промышленности, он применяется в производстве ненасыщенных полиэфирных смол, эластичных полиуретанов, алкидных смол, пластификаторов и т.п.

В промышленности ПГ обычно получают путем гидратации окиси пропилена при температуре от 160 до 200°C и давлении ~1.6 МПа [1]. Выделяют продукт методом вакуумной ректификации. Однако окись пропилен является весьма востребованным и весьма дорогим продуктом. В этой связи разработка новых технологий получения ПГ с использованием других видов доступного сырья является актуальной задачей.

Альтернативный метод получения ПГ основан на каталитическом гидрогенолизе так называемого биоглицерина – отхода производства биодизеля. Этот процесс является типичным процессом “зеленой” химии, поскольку сырьем для получения

1,2-пропиленгликоля служит продукт, получаемый из природного возобновляемого сырья [2, 3].

1,2-Пропиленгликоль из глицерина (ГЛ) получают методом гидрогенолиза при повышенных значениях температуры и давления на металлических катализаторах, которые разделяют на две основные группы. Это катализаторы, содержащие благородные металлы (Pt, Pd, Re и Ru) [4–11], и катализаторы, в состав которых входят металлы переходной валентности (Cu, Co и Ni), нанесенные на пористые носители [4, 12–17]. Катализаторы, содержащие в своем составе благородные металлы, проявляют достаточно высокую активность, однако селективность по ПГ составляет лишь 30–60% из-за протекания побочных реакций с разрывом связей C–C и C–O.

Анализ литературных источников и наши собственные эксперименты показали, что наибольшую селективность (>90%) при гидрогенолизе глицерина показывают медьсодержащие катализаторы на оксиде алюминия, силикагелях или оксиде цинка [18–21]. На основании большого объема экспериментальных данных для процесса получения 1,2-пропиленгликоля гидрогенолизом глицерина был выбран катализатор, содержащий 60 мас. % меди на оксиде алюминия, полученный методом соосаждения. Этот катализатор показал достаточно высокую скорость процесса при селективности по целевому продукту не менее 96%.

**Сокращения:** АЦ – ацетол, ГЛ – глицерин, ПГ – 1,2-пропиленгликоль, ЭТГЛ – этиленгликоль.

Целью настоящей работы являлось изучение кинетики каталитического гидрогенолиза глицерина в 1,2-пропиленгликоль на катализаторе 60% Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### Приготовление катализатора 60% Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Катализатор готовили методом совместного осаждения гидроксидов меди и алюминия из соответствующих нитратов. Для синтеза использовали водные растворы 1.2 М Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> и 1.2 М Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> и 20%-ный водный раствор NaOH в стехиометрических количествах. Реагенты смешивали при температуре 40–50°C с последующим нагреванием смеси до 90°C в течение 4 ч. Затем продукт отмывали от нитрата натрия водой с помощью центрифуги с последующим высушиванием при 120°C, прокаливанием при 450°C и восстановлением при 300°C.

Готовый катализатор имел удельную поверхность 133 м<sup>2</sup>/г, средний объем пор 0.24 см<sup>3</sup>/г при среднем диаметре пор 66.7 Å.

### Схема лабораторной установки

Установка для проведения каталитических экспериментов представляет собой стальной автоклав объемом 300 мл, снабженный мешалкой, рубашкой, термопарой, датчиком давления, штуцерами для подачи газов и сброса давления. Для быстрого нагрева и охлаждения реакционной смеси использовали систему с переключением на один из двух циркуляционных термостатов с горячим и холодным теплоносителями.

### Условия проведения каталитических экспериментов

В реактор загружали 150 г 80%-ного водного раствора глицерина и 7.5 г катализатора. Перед началом эксперимента из свободного объема реактора вытесняли воздух азотом в количестве, равном 10-кратному объему свободного пространства реактора. Раствор глицерина с катали-

затором нагревали при перемешивании до заданной температуры. Началом эксперимента считали момент подачи водорода в реактор. Температура проведения экспериментов составляла 180–220°C, давление меняли в интервале 1.5–4.6 МПа. Скорость вращения мешалки составляла 1000 об/мин.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Экспериментально было показано, что при скорости вращения мешалки более 800 об/мин конверсия глицерина при прочих равных условиях остается постоянной и не зависит от интенсивности перемешивания. Полученные данные свидетельствуют о том, что при указанных условиях внешнелдиффузионное торможение отсутствует.

В экспериментах по гидрогенолизу глицерина на катализаторе с размерами частиц <0.1 мм, 0.1–0.16 мм и 0.16–0.25 мм при 200°C и давлении 2.0 МПа при времени контакта 18 ч было показано, что конверсия глицерина на катализаторе с различными размерами частиц практически постоянна и составляет 54.8 ± 0.8%. Полученные данные подтверждают отсутствие внутридиффузионного торможения, что означает, что реакция гидрогенолиза глицерина на выбранном медном катализаторе протекает в кинетической области. Поэтому дальнейшие исследования проводили на катализаторе с размером зерна 0.1–0.16 мм.

Экспериментально установлено, что на катализаторе 60% Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> основными продуктами реакции гидрогенолиза глицерина являются 1,2-пропиленгликоль, ацетол (АЦ) и этиленгликоль (ЭТГЛ). В следовых количествах в реакционной смеси обнаружен метанол, а в газообразных продуктах среди возможных C<sub>1</sub>-соединений — только углекислый газ, тогда как метан и оксид углерода отсутствуют.

На схеме 1 представлены превращения глицерина, основанные на экспериментальных данных. Образование 1,2-пропиленгликоля из глицерина через ацетол является одной из наиболее принятых возможных схем взаимных превращений в этом процессе [6, 10, 17–26].

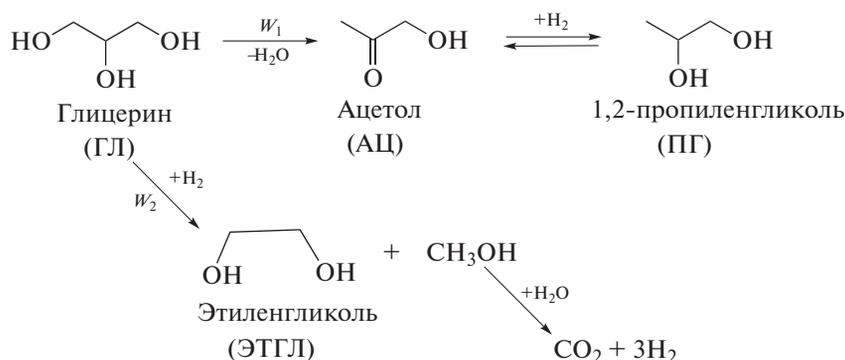


Схема 1. Взаимные превращения при гидрогенолизе глицерина на катализаторе 60% Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

**Таблица 1.** Зависимость конверсии глицерина и селективностей образования продуктов реакции от давления водорода

Давление общее, МПа	Конверсия ГЛ, %	Селективность образования, %		
		ПГ	АЦ	ЭТГЛ
1.5	55.1	95.0	2.2	2.8
2.0	55.2	96.8	0.3	2.9
2.7	53.9	96.7	0.4	2.9
3.7	55.9	97.0	<0.1	3.0
4.6	55.0	97.2	<0.1	2.8

Таким образом, глицерин расходуется по двум направлениям, скорости которых обозначены как  $W_1$  и  $W_2$ . Основным направлением является синтез 1,2-пропиленгликоля через образование ацетона, а побочной реакцией – гидрогенолиз С–С-связи с образованием этиленгликоля.

В табл. 1 представлены результаты экспериментов гидрогенолиза глицерина по изучению влияния давления водорода (концентрации водорода) на конверсию глицерина и селективность продуктов реакции при 200°C и времени контакта 18 ч. Видно, что изменение давления водорода не приводит к изменению конверсии глицерина, т.е. скорость превращения глицерина не зависит от концентрации растворенного в реакционной массе водорода.

Уменьшение селективности по ацетону с одновременным ростом селективности образования 1,2-пропиленгликоля подтверждает, что ацетон является промежуточным соединением. При этом повышение давления водорода приводит к практически полному превращению ацетона, что также согласуется с приведенной схемой 1.

В соответствии со схемой 1 можно ожидать изменения селективности по этиленгликолю при изменении давления водорода, поскольку водород является реагентом в этой реакции. Однако эксперименты показали, что селективность остается постоянной, а, следовательно, водород не участвует в лимитирующей стадии образования этиленгликоля и в кинетическом уравнении порядок по нему равен нулю. По-видимому, лимитирующей стадией этого превращения является разрыв С–С-связи адсорбированного на катализаторе глицерина.

На рис. 1 представлена типичная временная зависимость конверсии глицерина и селективностей продуктов реакции, а на рис. 2 – соответствующие им кинетические кривые расходования глицерина и образования (ПГ + АЦ) и ЭТГЛ в координатах реакции первого порядка  $\ln C - \tau$ . Ацетон является промежуточным соединением, концентрация которого мала, и может быть легко переведен в ПГ путем повышения давления. Сумма концентраций (ПГ + АЦ) определяет скорость

расходования глицерина по целевому направлению ( $W_1$ ). Поэтому при изучении кинетики гидрогенолиза глицерина здесь и далее мы рассматривали именно сумму концентраций 1,2-пропиленгликоля и ацетона.

В соответствии с методикой приготовления катализатора перед загрузкой в реактор его восстанавливали и насыщали водородом. Поэтому в начальный период времени наблюдалась повышенная скорость реакции, и нулевую точку в расчет не принимали. Через некоторое время, когда устанавливалось равновесие процессов растворения водорода в реакционной системе и адсорбции–десорбции реагентов на поверхности катализатора, изменение состава реакционной смеси становилось предсказуемым и поддавалось математическому описанию.

Постоянство селективностей образования продуктов реакции во времени (рис. 1) свидетельствует о том, что этиленгликоль образуется из глицерина по независимой реакции, а не в результате деструкции молекулы ПГ.

Данные рис. 2 показывают, что изменения концентраций как глицерина, так и продуктов реакции целевого направления расходования глицерина (ПГ + АЦ) и побочного образования ЭТГЛ подчиняются кинетическому уравнению первого порядка по глицерину. Таким образом, скорости образования продуктов реакции описываются следующими кинетическими уравнениями:

$$W_1 = k_1 C_{\text{ГЛ}}, \quad (1)$$

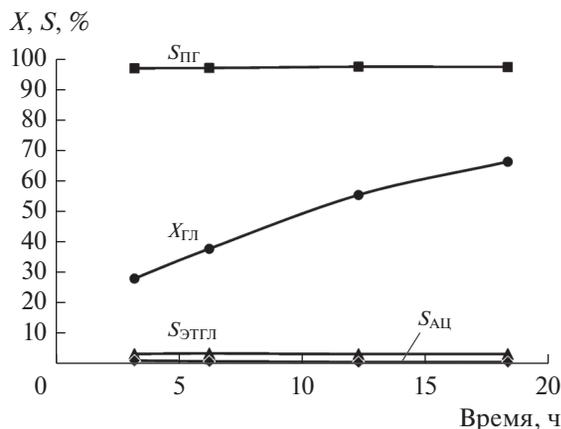
$$W_2 = k_2 C_{\text{ГЛ}}. \quad (2)$$

Тогда скорость расходования глицерина описывается как

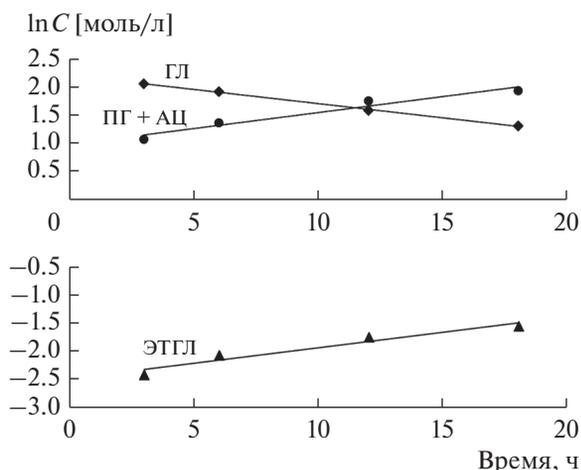
$$W_{\text{ГЛ}} = W_1 + W_2 = (k_1 + k_2) C_{\text{ГЛ}}. \quad (3)$$

Линеаризация кинетической кривой расходования глицерина позволяет определить сумму констант ( $k_1 + k_2$ ). Разделить эти константы в данном случае несложно. Скорости образования продуктов реакции описываются уравнениями:

$$\frac{dC_{(\text{ПГ}+\text{АЦ})}}{d\tau} = k_1 C_{\text{ГЛ}}, \quad (4)$$



**Рис. 1.** Зависимости конверсии глицерина ( $X$ ) и селективностей образования продуктов реакции ( $S$ ) от времени проведения процесса. Условия: 150 г 99.5 мас. % водного раствора глицерина, 7.5 г катализатора, температура 200°C, давление 2.0 МПа.



**Рис. 2.** Линеаризация кинетических кривых изменения концентрации глицерина и продуктов реакции во времени в координатах реакции первого порядка  $\ln C - t$ . Условия реакции те же, что и для рис. 1.

$$\frac{dC_{\text{ЭТГЛ}}}{d\tau} = k_2 C_{\text{ГЛ}} \quad (5)$$

Поскольку время проведения процесса одинаково, то, поделив уравнения (4) и (5) друг на друга и проинтегрировав, получаем

$$\frac{C_{(\text{ПГ}+\text{АЦ})}}{C_{\text{ЭТГЛ}}} = \frac{k_1}{k_2} \quad (6)$$

В табл. 2 представлены константы скорости реакции при изменении концентрации глицерина в исходной смеси от 99.5 до 60 мас. % (при прочих равных условиях).

Данные табл. 2 показывают, что вода выступает только в роли растворителя и не входит в кинети-

ческое уравнение реакций. Достаточно высокая погрешность определения константы  $k_2$  является следствием низкой концентрации этиленгликоля в реакционной смеси и, как следствие, погрешностью ее определения. При температуре 200°C скорость целевой реакции в 32 раза превышает скорость побочного превращения глицерина в этиленгликоль.

Для определения энергии активации и предэкспоненциального множителя была проведена серия экспериментов в интервале температур 180–220°C (рис. 3). Полученные кинетические уравнения реакции каталитического гидрогенолиза глицерина на катализаторе 60% Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> по целевому направлению в 1,2-пропиленгликоль ( $W_1$ ) и побочному в этиленгликоль ( $W_2$ ) имеют следующий вид:

$$W_1 = 7.16 \times 10^{10} e^{\left(\frac{-(125500 \pm 200)}{RT}\right)} C_{\text{ГЛ}}, \quad (7)$$

[моль г<sub>кат</sub><sup>-1</sup> ч<sup>-1</sup>],

$$W_2 = 1.38 \times 10^5 e^{\left(\frac{-(87500 \pm 500)}{RT}\right)} C_{\text{ГЛ}}, \quad (8)$$

[моль г<sub>кат</sub><sup>-1</sup> ч<sup>-1</sup>].

Полученные величины энергий активации подтверждают выдвинутое выше предположение о протекании реакций в кинетической области.

В опубликованных ранее работах по изучению кинетики гидрогенолиза глицерина в присутствии различных медьсодержащих катализаторов энергия активации полученных кинетических уравнений существенно различалась в зависимости от методики исследований и использованных катализаторов. Так, например, на катализаторе 18% Cu/SiO<sub>2</sub> [27] энергия активации равнялась 94 кДж/моль, что свидетельствует о протекании реакции в кинетической области. В работе [28] на катализаторе Cu–ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> энергия активации дегидратации глицерина в ацетол составила 86.56 кДж/моль, а для гидрирования ацетола в 1,2-пропиленгликоль – 57.8 кДж/моль. Из этого можно сделать вывод, что дегидратация ацетола протекала в кинетической области, а на скорость гидрирования ацетола существенное влияние оказывала уже диффузия водорода. Исследование кинетики в работе [29] на катализаторе 20% Cu–10% ZrO<sub>2</sub>–MgO, по-видимому, было проведено в условиях внешней диффузии, о чем свидетельствует крайне низкая величина энергии активации 22.8 кДж/моль. Однако при этом скорости вращения мешалки были небольшими (500 об/мин), и убедительных доводов об отсутствии диффузионных торможений не было приведено.

В приведенных литературных данных кинетические уравнения также существенно отличаются.

**Таблица 2.** Константы скорости гидрогенолиза глицерина при изменении концентрации глицерина в исходной смеси от 60 до 99.5 мас. %\*

Концентрация ГЛ в исходной смеси, мас. %	$k_1 + k_2, \text{ л г}_{\text{кат}}^{-1} \text{ ч}^{-1}$	$k_1/k_2$	$k_1$	$k_2$
			$\text{ л г}_{\text{кат}}^{-1} \text{ ч}^{-1}$	
99.5	$1.0 \times 10^{-3}$	32.9	$9.8 \times 10^{-4}$	$3.0 \times 10^{-5}$
90	$1.0 \times 10^{-3}$	32.1	$9.7 \times 10^{-4}$	$3.0 \times 10^{-5}$
80	$1.0 \times 10^{-3}$	30.5	$9.9 \times 10^{-4}$	$3.2 \times 10^{-5}$
70	$9.8 \times 10^{-4}$	33.1	$9.5 \times 10^{-4}$	$2.9 \times 10^{-5}$
60	$9.9 \times 10^{-4}$	31.6	$9.6 \times 10^{-4}$	$3.1 \times 10^{-5}$
Среднее			$(9.7 \pm 0.4) \times 10^{-4}$	$(3.0 \pm 0.4) \times 10^{-5}$

\*Условия реакции: 150 г водного раствора глицерина, 7.5 г катализатора, температура 200°C, давление 2.0 МПа.

Так, например, в работе [29] получено кинетическое уравнение  $W = k C_{\text{ГЛ}}^{0.7} C_{\text{H}_2}^{0.6}$ , но не показано, каким образом была определена концентрация растворенного водорода в реакционной смеси. Кроме того, зависимость скорости реакции от давления и близкие порядки по глицерину и водороду в кинетическом уравнении свидетельствуют о том, что скорости образования ацетона из глицерина и его гидрирования близки.

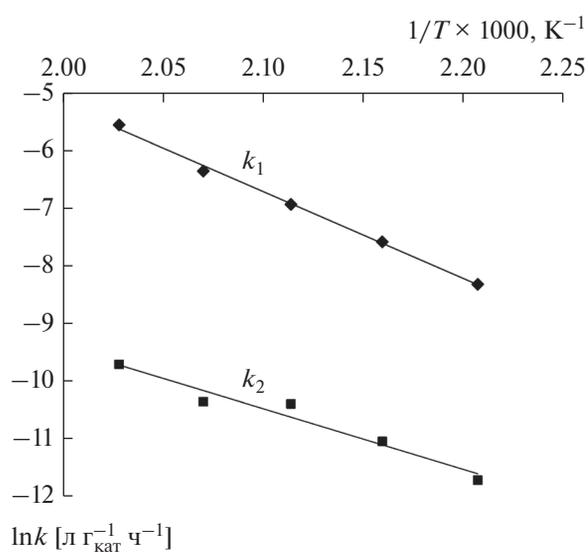
Исследование кинетики в работе [27] было проведено в растворах глицерина в бутаноле-1 при низких концентрациях глицерина в исходной смеси 10–40 мас. % и было показано, что, с одной стороны, с ростом концентрации бутанола растворимость водорода в реакционной смеси увеличивается в разы (что приводит к росту скорости), но, с другой стороны, концентрация глицерина уменьшается. Следовательно, скорость должна тоже уменьшаться, что, по нашему мнению, находит отражение в порядках по реагентам. Порядок по глицерину составил 0.17, а по водороду 1.06.

В работе [28] на катализаторе Cu–ZnO–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> значения энергии активации и порядков реакции по реагентам наиболее близки к полученным нами. Скорость дегидратации глицерина в ацетон пропорциональна концентрации глицерина по первому порядку, а скорость гидрирования ацетона в 1,2-пропиленгликоль – концентрации ацетона по первому порядку и давлению водорода по первому порядку. При этом гидрирование ацетона протекает на порядок быстрее, чем дегидратация ацетона, что также соответствует полученным нами данным.

В соответствии с кинетическими уравнениями (7) и (8) энергия активации реакции образования 1,2-пропиленгликоля выше, чем образования побочного продукта этиленгликоля. Это значит, что рост температуры способствует повышению селек-

тивности образования целевого продукта. Так, например, при увеличении температуры проведения процесса с 200 до 220°C селективность образования этиленгликоля уменьшается с 2.9 до 1.5%.

Полученное кинетическое уравнение реакции образования 1,2-пропиленгликоля (а именно первый порядок по глицерину и нулевой по водороду), и низкая концентрация промежуточного соединения ацетона свидетельствуют о том, что лимитирующей стадией процесса является дегидратация глицерина в ацетон. Реакция гидрирования ацетона протекает быстро и без образования каких-либо побочных продуктов. Следовательно, модифицирование катализатора 60% Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с целью повышения скорости процесса должно



**Рис. 3.** Линеаризация уравнения Аррениуса. Интервал температур 180–220°C.

быть направлено на увеличение скорости дегидратации глицерина в ацетол.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение кинетики гидрогенолиза глицерина позволило установить, что расхождение глицерина идет, преимущественно, по двум направлениям. Основным направлением является дегидратация глицерина с образованием ацетола с последующим гидрированием ацетола в 1,2-пропиленгликоль. На катализаторе 60% Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> лимитирующей стадией процесса является дегидратация глицерина с образованием ацетола. Гидрирование ацетола в 1,2-пропиленгликоль является быстрой реакцией, что обеспечивает низкую концентрацию ацетола в реакционной смеси. В качестве побочного продукта по параллельной реакции с разрывом С—С-связи образуется этиленгликоль. Кинетика гидрогенолиза глицерина по целевому и побочному направлениям описывается кинетическими уравнениями первых порядков по глицерину. Величины энергий активации на изученном катализаторе для основного направления (ацетол и 1,2-пропиленгликоль) и побочного (этиленгликоль) составляют (125 500 ± 200) и (87 500 ± 500) Дж/моль соответственно. Рост температуры способствует повышению селективности образования целевого 1,2-пропиленгликоля.

### БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Евразийский химический рынок. Международный деловой журн. 2018. № 2 (161). С. 30.
2. *Len C., Luque R.* // Sustainable Chemical Processes. 2014. V. 2. P. 1.
3. *Konstantinovic S.S., Danilovic B.R., Ciric J.T., Ilic S.B., Savic D.S., Veljkovic V.B.* // Chem. Ind. Chem. Eng. Q. 2016. V. 22. P. 461.
4. *Dasari A.M., Kiatsimkul P.-P., Sutterlin W.R., Suppes G.J.* // Appl. Catal. A. General. 2005. V. 281. P. 225.
5. *Shmidt S.R., Tanielyan S.K., Marin N., Alvez G., Augustine R.L.* // Top. Catal. 2010. V. 53. P. 1214.
6. *Chaminand J., Djakovitch L., Gallezot P., Marion P., Pirel C., Rosier C.* // Green Chem. 2004. V. 6. P. 359.
7. *Maris E.P., Davis R.J.* // J. Catal. 2007. V. 249. P. 328.
8. *Kusunaki Y., Miyazawa T., Kunimori K., Tomishige K.* // Catal. Commun. 2005. V. 6. P. 645.
9. *Miyazawa T., Kusunaki Y., Kunimori K., Tomishige K.* // J. Catal. 2009. V. 240. P. 213.
10. *Wang S., Yin K., Zhang Y., Liu H.* // ACS Catal. 2013. V. 3. P. 2112.
11. *Ryneveld E., Mahomed A.S., Heerden P.S., Friendrich H.B.* // Catal. Lett. 2011. V. 141. P. 958.
12. *Huang L.H., Zhu Y.-L., Zheng H.-Y., Li Y.-W., Zeng Z.-Y.* // J. Chem. Technol. Biot. 2008. V. 83. P. 1670.
13. *Bienholz A., Hofmann H., Claus P.* // Appl. Catal. A. General. 2011. V. 391. P. 153.
14. *Guo L., Zhou J., Mao J., Guo X., Zhang S.* // Appl. Catal. A. General. 2009. V. 367. P. 93.
15. *Vasiliadou E.S., Lemonidou A.A.* // Appl. Catal. A. General. 2011. V. 396. P. 177.
16. *Bienholz A., Schwab F., Claus P.* // Green Chem. 2010. V. 12. P. 290.
17. *Balaraju M., Rekha V., Prasad P.S.S.* // Catal. Lett. 2008. V. 126. P. 119.
18. *Huang Z., Cui F., Kang H., Chen J., Xia C.* // Appl. Catal. A. General. 2009. V. 366. P. 288.
19. *Akiyama M., Sato S., Takahashi R., Inui K., Yokota M.* // Appl. Catal. A. General. 2009. V. 371. P. 60.
20. *Huang Z., Cui F., Kang H., Chen J., Zhang X., Xia C.* // Chem. Mater. 2008. V. 20. P. 5090.
21. *Yuan Z., Wang L., Wang J., Xia S., Chen P., Hou Z., Zheng X.* // Appl. Catal. B. Environ. 2011. V. 101. P. 431.
22. *Ryneveld E., Mahomed A.S., Heerden P.S., Green M.G., Friendrich H.B.* // Green Chem. 2011. V. 13. P. 1819.
23. *Wang S., Liu H.* // Catal. Lett. 2007. V. 117. № 1–2. P. 62.
24. *Xia S., Yuan Z., Wang L., Chen P., Hou Z.* // Appl. Catal. A. General. 2011. V. 403. P. 173.
25. *Alhanash A., Koshevnikova E.F., Kozhevnikov I.V.* // Catal. Lett. 2008. V. 120. P. 307.
26. *Feng Y., Yin H., Wang A., Shen L., Yu L., Jiang T.* // Chem. Eng. J. 2011. V. 168. P. 403.
27. *Vasiliadou E.S., Lemonidou A.A.* // Chem. Eng. J. 2013. V. 231. P. 103.
28. *Zhou Z., Li X., Zeng T., Hong W., Cheng Z.* // Chinese J. Chem. Eng. 2010. V. 18. P. 384.
29. *Rekha V., Raju N., Sumana C., Douglas S.P., Lingaiah N.* // Catal Lett. 2016. V. 146. P. 1487.