

УДК 547.426.1, 547.422, 544.473

МЕДЬ-СОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ В ЖИДКОФАЗНОМ ГИДРОГЕНОЛИЗЕ ГЛИЦЕРИНА

© 2020 г. Г. С. Дмитриев¹, *, В. И. Хаджиев¹, С. А. Николаев²,
Д. И. Эжжеленко², И. С. Мельчаков¹, Л. Н. Занавескин¹

¹Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, 119991 Россия

²Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Химический факультет, Москва, 119234 Россия

*E-mail: dmitriev.gs@mail.ru

Поступила в редакцию 11.03.2020 г.

После доработки 09.04.2020 г.

Принята к публикации 12.05.2020 г.

Исследованы закономерности жидкофазного гидрогенолиза глицерина в 1,2-пропиленгликоль на катализаторах состава Cu/Al₂O₃ (Cu = 2–80 мас. %) и индивидуальных частицах меди. Показано, что основным фактором, определяющим активность катализаторов, является удельная площадь поверхности меди. Установлено, что наиболее эффективным является катализатор Cu/Al₂O₃, содержащий 60 мас. % Cu. На основе полученных данных предложен новый механизм реакции.

Ключевые слова: глицерин, гидрогенолиз, 1,2-пропиленгликоль, ацетол

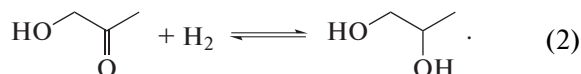
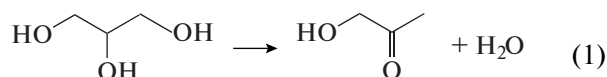
DOI: 10.31857/S0028242120050081

1,2-Пропиленгликоль (1,2-ПГ) является сырьем для получения полиэфирных смол, косметических средств, пищевых продуктов и антифризов. В промышленности 1,2-ПГ получают из оксида пропилена [1], который является дефицитным сырьем и обладает высокой стоимостью. Таким образом, в настоящее время существует острая потребность в разработке новых путей синтеза 1,2-ПГ на основе более доступного и недорогого сырья.

Одним из перспективных путей синтеза 1,2-ПГ могла бы стать каталитическая конверсия глицерина, который является отходом процессов производства биодизеля и жиро- и маслопереработки. Однако на пути к промышленной реализации синтеза 1,2-ПГ из глицерина стоит препятствие, заключающееся в необходимости разработки новых стабильных, селективных и относительно недорогих катализаторов.

В настоящее время известно, что для гидрогенолиза глицерина в 1,2-ПГ можно использовать недорогие и эффективные, катализаторы состава Cu/Al₂O₃ [2, 3]. Процесс проводят в жидкой фазе при 180–220°C и давлении водорода 1–100 атм. В описанных выше условиях селективность образования 1,2-ПГ может составлять 90% и более.

Согласно данным [4–12], на катализаторах состава Cu/Al₂O₃ превращение глицерина в 1,2-ПГ протекает через последовательные стадии (1) и (2):



Многие авторы полагают, что дегидратация глицерина в ацетол (1) протекает на оксиде алюминия, а на меди идет гидрирование ацетола в 1,2-ПГ (2). Их предположения основаны на эмпирических наблюдениях о том, что дегидратация спирта протекает на кислотных центрах оксидных носителей, в то время как для диссоциативной адсорбции водорода и гидрирования необходимы редокс-центры на поверхности металла. В то же время имеется ряд экспериментальных данных, которые не согласуются с приведенным выше механизмом. Так, в работах [3, 13] сообщается, что при контакте глицерина и Al₂O₃ продукты реакции (1) не образуются; в работах [3, 14, 15] сообщается, что в отсутствие кислого носителя реакции (1) и (2) могут протекать как на частицах Cu, так и CuO [8, 16].

Таким образом, в современной литературе отсутствует единое мнение о механизме работы Cu-катализаторов гидрогенолиза глицерина, а так же о влиянии состава Cu-катализатора на его активность и селективность. Настоящая работа призвана по возможности восполнить эти пробелы знаний.

Для решения поставленных в настоящей работе задач методами соосаждения (С) и пропитки (ПР) были получены катализаторы состава

Cu/Al₂O₃ с содержанием меди от 2 до 80 мас. %, а также катализаторы на основе индивидуальных частиц меди. Закономерности каталитического действия модельных систем были изучены в жидкофазном гидрогенолизе глицерина при 200°C в присутствии и в отсутствие водорода. Для идентификации активных центров катализаторов были проведены исследования методами: низкотемпературной адсорбции N₂, температурно-программированной десорбции аммиака (ТПД-NH₃), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), энергодисперсионным анализом (ЭДА) и рентгенофазовым анализом (РФА).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализаторов

Катализаторы Cu/Al₂O₃ (ПР) с содержанием меди 5–40 мас. % получали методом пропитки. Для этого навеску γ-Al₂O₃ прокаливали при 350°C в течение 3 ч. Прокаленный носитель пропитывали водным раствором Cu(NO₃)₂, содержащим необходимое количество меди. Влажный катализатор сушили при 25°C в течение 24 ч. Полученную массу прокаливали в муфеле при 120°C в течение 4 ч и при 450°C в течение 2 ч. Прокаленный катализатор измельчали и отбирали фракцию гранул размером 0.1–0.16 мм.

Катализаторы Cu/Al₂O₃ (С) с содержанием меди 2–80 мас. % готовили методом соосаждения. В типовом синтезе рассчитанные объемы водных растворов Cu(NO₃)₂ и Al(NO₃)₃ с концентрациями 1.2 М и раствор NaOH 20 мас. % смешивали при 35–40°C. Полученную суспензию выдерживали в сушильном шкафу при 90–100°C в течение 4 ч. Осадок катализатора отделяли от водного раствора. Для удаления примесей нитрата натрия осадок промывали водой с последующим центрифугированием. Промытый катализатор сушили при 25°C в течение 24 ч, прокаливали при 120°C в течение 4 ч и при 450°C в течение 2 ч, измельчали и отбирали фракцию размером 0.1–0.16 мм.

Катализаторы Cu(ИНД) на основе индивидуальных частиц меди получали тремя способами: восстановлением гранул оксида меди размером 0.1–0.16 мм; кислотным травлением стружки алюминиевой бронзы и латуни размером 0.1–0.16 мм; осаждением из водного раствора Cu(NO₃)₂ с последующей сушкой, прокалкой и отбором фракции размером 0.1–0.16 мм.

Перед использованием катализаторы восстанавливали в смеси H₂ и N₂ при плавном повышении температуры от 25 до 300°C и выдерживании при 300°C в течение 2 ч. Восстановление в этих условиях приводит к образованию частиц Cu⁰.

Каталитическая конверсия глицерина

Конверсию глицерина проводили в стальном автоклаве VuchiGlassUster объемом 300 мл. В стандартном эксперименте в автоклав загружали 150 г водного раствора глицерина (80 мас. % глицерина + 20 мас. % воды) и 7.5 г катализатора. Автоклав нагревали до 200°C, водородом создавали в реакторе давление равное 20 атм (и поддерживали его постоянным в ходе эксперимента) и включали перемешивание (1200 об./мин). Через определенное время перемешивание отключали, реактор остужали, вскрывали, и проводили анализ реакционной смеси методом газовой хроматографии. Анализ реакционной смеси проводили на газовом хроматографе Цвет-800 с детектором по теплопроводности. Условия анализа: набивная колонка диаметром 3 мм и длиной 2 м, заполненная полисорбом-1; температура детектора 200°C; температура испарителя 220°C; программируемый температурный режим колонок 70–180°C.

Проведенные нами ранее исследования [17] показали, что в описанных выше условиях, скорость реакции описывается кинетическим уравнением первого порядка по глицерину и нулевого по водороду. Таким образом, для оценки активности катализаторов можно использовать константу скорости реакции (*k*), рассчитанную по тангенсу угла наклона прямой, построенной в координатах реакции 1-го порядка: $\ln(C) = kt + \ln C_0$ (*C* – концентрация глицерина [моль/л] в момент времени *t*, *t* – время реакции [ч], *k* – константа скорости расхода глицерина [ч⁻¹], *C*₀ – начальная концентрация глицерина [моль/л]).

Для расчета селективности образования продуктов использовали формулу: $S_i = \frac{n_{глиi}}{\sum n_{гли}}$, где *n*_{гли} – количество глицерина, превратившееся в *i* продукт реакции, моль; $\sum n_{гли}$ – количество вещества глицерина, превратившееся во все продукты реакции, моль.

Анализ структуры катализаторов

Структура катализаторов была изучена в их стабильной форме, а именно после проведения каталитических тестов.

Адсорбционные характеристики образцов определяли методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе ASAP 2020 (Micromeritics). Стандартная подготовка образцов перед анализом приведена в [18]. Расчет удельной площади поверхности проводили с помощью уравнения БЭТ в интервале относительных давлений $P/P_s = 0.05–0.3$ [18]

Концентрацию кислотных центров на поверхности образцов определяли методом термoprogramмированной десорбции аммиака на приборе УСГА-101 (Унисит). В типовом эксперименте на-

веску образца 0.2 г помещали в проточный кварцевый реактор и нагревали в токе гелия при 500°C в течение 1 ч. После очистки поверхности проводили насыщение образца аммиаком в смеси с азотом при 60°C в течение 15 мин. Удаление физически адсорбированного аммиака проводили при 100°C в токе гелия в течение 1 ч со скоростью продувки гелия 30 мл/мин, затем образец охлаждали. Для получения кривой ТПД образец нагревали в токе гелия (30 см³/мин) до 900°C со скоростью 8 град/мин. Выделяющийся аммиак регистрировали при помощи детектора по теплопроводности. Для расчета числа кислотных центров использовали предварительно построенные калибровочные кривые и программное обеспечение прибора [19].

Микрофотографии образцов получали с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе JSM-6000 с ускоряющим напряжением электронов 15 кЭВ и максимальной кратностью увеличения $\times 10^4$ раз. В типовом эксперименте 1–2 гранулы образца помещали на предметный столик и проводили съемку в режиме детектирования вторичных электронов. Элементный состав поверхности определяли с помощью энергодисперсионного анализа (ЭДА) на входящем в комплектацию JSM-6000 рентгеновском спектрометре EX-230. На микрофотографиях СЭМ по данным элементного анализа выделяли индивидуальные частицы оксидов меди и/или алюминия и определяли их размер. Средний размер частиц получали статистической обработкой данных по 200 частицам [20]. Для оценки удельной площади поверхности меди (S_{Cu}) использовали формулу:

$$S_{Cu} = \frac{\sum_{j=1}^m \left\{ \left[\sum_{i=1}^n \left(d_i^2 \frac{\pi}{2} \right) \right] / S_j \right\}}{m} S_{БЭТ}, \quad \text{где } \left(d_i^2 \frac{\pi}{2} \right) -$$

площадь полусферы (мкм²), d_i – диаметр частиц меди (мкм), n – количество частиц меди, S_j – площадь исследуемого участка образца (длина \times ширина) (мкм²), m – количество микрофотографий, $S_{БЭТ}$ – удельная площадь поверхности образца (м²/г). Погрешность определения S_{Cu} данным методом составляет 15–20%.

Фазовый состав катализаторов исследовали с помощью рентгенофазового анализа на приборе с вращающимся медным анодом Rotaflex RU-200 (Rigaku, Япония). Длина волны монохроматизированного излучения составляла 1.542 Å. Пробоподготовка и методика эксперимента приведены в работах [19]. Диапазон измерения углов дифракции составлял от 10° до 100° по шкале 2θ. Измерение вели в режиме непрерывного сканирования со скоростью 2°/мин и шагом 0.04°.

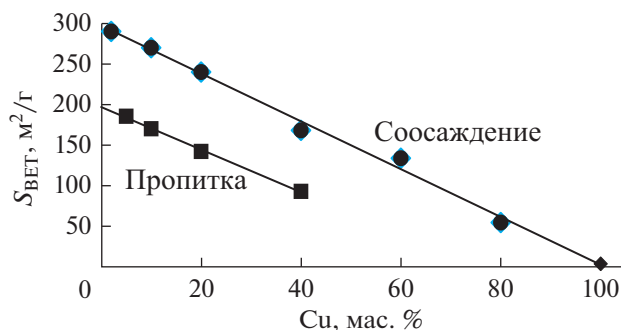


Рис. 1. Зависимость удельной площади поверхности по БЭТ ($S_{БЭТ}$) от содержания Cu в катализаторе.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структура катализаторов и их активность

Согласно данным РФА основное состояние меди в катализаторах настоящего исследования – Cu^0 . Рассчитанная из изотерм адсорбции N_2 удельная площадь поверхности $S_{БЭТ}$ нанесенных катализаторов Cu/Al_2O_3 приведена на рис. 1. Из приведенных данных видно, что $S_{БЭТ}$ изменяется антибатно массовому содержанию меди. Этот тренд воспроизводится как для образцов, полученных пропиткой, так и для образцов полученных соосаждением. Вероятной причиной наблюдаемой зависимости является заполнение пористой структуры носителя (Al_2O_3) формируемыми в катализаторе частицами меди. Этот тезис полностью согласуется с данными СЭМ (рис. 2). Так, если низкопроцентные катализаторы содержат морфологически различные фазы оксида алюминия и частиц меди, то при содержании меди 40 мас. % и выше значительная поверхность гранул оксида алюминия покрыта корочкой из меди (рис. 2).

Очевидно, что уменьшение удельной площади поверхности Al_2O_3 с ростом содержания меди, должно приводить и к уменьшению числа кислотных центров (C_K) катализаторов. Эта зависимость также наблюдается (рис. 3).

Перед тем как обсуждать активность нанесенных катализаторов необходимо кратко обсудить активность чистого носителя. Оказалось, что нагрев глицерина и Al_2O_3 до 200°C с последующим перемешиванием в течение 18 ч в среде водорода при давлении 20 атм не приводит к образованию каких-либо новых соединений. Этот результат согласуется с данными по каталитической конверсии глицерина, приводимыми в [3, 14, 15]. Таким образом, в наших условиях тестирования носитель можно рассматривать как относительно инертный компонент катализатора, отвечающий главным образом за диспергирование активной фазы меди.

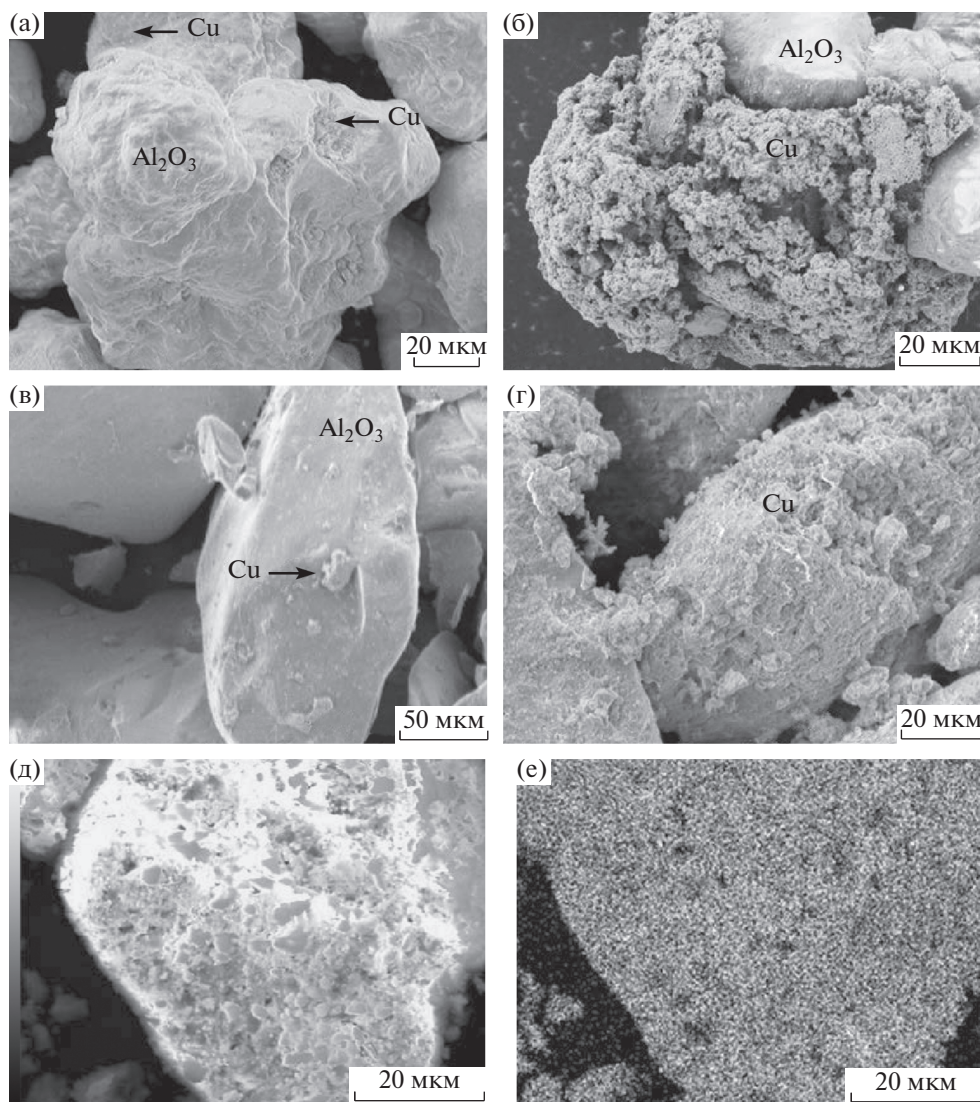


Рис. 2. Микрофотографии СЭМ: (а) 5% Cu/Al₂O₃ (ПР); (б) 40% Cu/Al₂O₃ (ПР); (в) 10% Cu/Al₂O₃ (С); (г) 40% Cu/Al₂O₃ (С); (д–е) СЭМ-ЭДА картирование поверхности 60% Cu/Al₂O₃ (С).

Данные по активности нанесенных катализаторов приведены на рис. 4. Из рис. 4 видно, что метод пропитки позволяет получать активные катализаторы гидронолиза глицерина. Наблюдаемая в присутствии катализатора Cu/Al₂O₃ (Cu = 5 мас. %) константа скорости реакции составляет 0.0063 ч⁻¹, а селективность образования 1,2-ПГ составляет 98%. Дальнейший рост содержания меди с 5 до 40 мас. % слабо сказывается на активности и селективности полученных пропиткой катализаторов.

Полученные с помощью соосаждения катализаторы так же обладают высокой селективностью образования 1,2-ПГ (97–98%). При этом зависимость активности таких катализаторов от содержания меди носит экстремальный характер. С ростом содержания меди от 2 до 60 мас. % наблюдается рост константы скорости реакции от 0.0011

до 0.0485 ч⁻¹. Дальнейший рост содержания меди свыше 60 мас. % приводит к уменьшению активности катализаторов.

Анализ данных каталитических экспериментов и определенных экспериментально значений $S_{\text{вет}}$ и C_k позволяет сделать вывод об отсутствии корреляции между активностью катализатора и его удельной площадью поверхности или кислотностью. В то же время существует линейная зависимость константы скорости реакции (k) от удельной площади поверхности меди (S_{Cu}), причем эта зависимость наблюдается как для образцов, полученных методом соосаждения, так и для образцов, полученных пропиткой (рис. 5).

Наличие прямой корреляции между k и S_{Cu} позволяет сделать предположение о том, что ос-

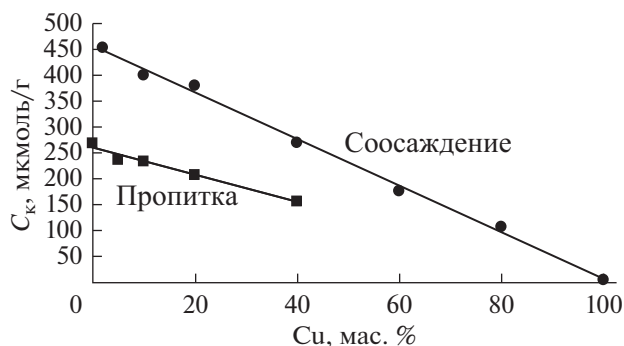


Рис. 3. Зависимость концентрации кислотных центров (C_k) от содержания Cu в катализаторе.

новным фактором, определяющим активность катализатора, является именно удельная площадь поверхности меди. Для проверки этой гипотезы были проведены эксперименты с образцами состава 20% Cu/Al₂O₃ (С) и 60% Cu/Al₂O₃ (С) таким образом, чтобы удельная площадь поверхности меди (S_{Cu}) загруженных образцов катализаторов разного состава совпадала. Это было достигнуто увеличенным количеством загруженного в реактор катализатора состава 20% Cu/Al₂O₃ по сравнению с массой загрузки катализатора 60% Cu/Al₂O₃. При прочих равных условиях была получена одна и та же конверсия глицерина 53.8% и селективность по 1,2-ПГ 98%, что свидетельствует в пользу сделанного выше предположения.

В заключение стоит отметить, что, как и катализаторы Cu/Al₂O₃, катализаторы Cu(ИНД) на основе индивидуальных частиц меди обладают высокой селективностью по 1,2-ПГ (97–98%). В то

же время образцы меди Cu(ИНД) показали достаточно низкую активность, что может быть обусловлено интенсивным спеканием активной фазы катализаторов в отсутствие носителя. Действительно, анализ данных СЭМ показал, что индивидуальные частицы меди подвержены агломерации в условиях проведения процесса до массивных агрегатов размером 2–3 мкм.

Несмотря на относительно низкую активность катализаторов состава Cu(ИНД), величина самой активности растет с увеличением удельной площади поверхности меди (см. табл. 1). Таким образом, как и в случае с нанесенными образцами, полученными пропиткой и соосаждением, снова видна корреляция между активностью медьсодержащего катализатора и удельной площадью поверхности меди.

Вероятный механизм конверсии глицерина

Описанный в литературе механизм образования 1,2-ПГ подразумевает цепочку из реакций: дегидратация глицерина в ацетол (1); гидрирование ацетола до 1,2-ПГ (2). При этом большинство авторов полагают, что дегидратация глицерина протекает на кислотных центрах носителя, а на металле идет гидрирование ацетола в 1,2-ПГ [4–12]. Если бы это было так, то на модельном катализаторе состава CuO/Al₂O₃ конверсия глицерина должна была бы быть близкой к конверсии, наблюдаемой на катализаторе типа Cu/Al₂O₃, но с преимущественным образованием ацетола. Проверочный эксперимент показал, что это не выполняется. Так в стандартных условиях тестирования катализатор 65% CuO/Al₂O₃ (СО) позволил получить конверсию глицерина всего 7.0% при селективно-

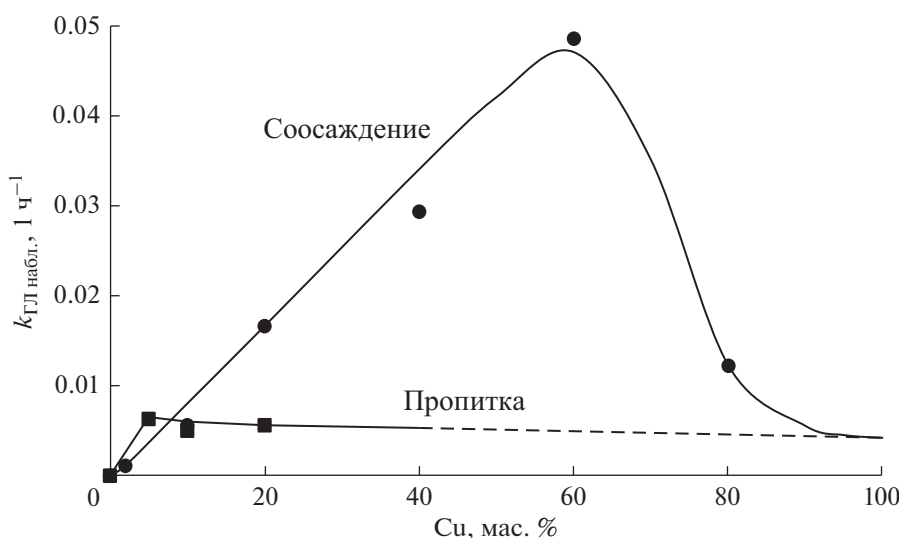


Рис. 4. Зависимость наблюдаемой константы скорости от состава Cu/Al₂O₃. Условия проведения реакции: 150 г 80% глицерина, 7.5 г катализатора, 200°C, давление H₂ 20 атм, время 18 ч.

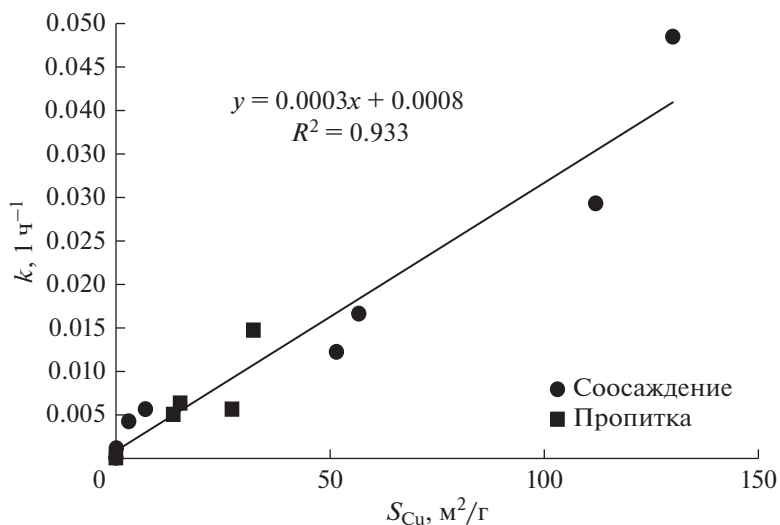


Рис. 5. Зависимость наблюдаемой константы скорости от удельной площади поверхности меди (S_{Cu}).

сти по ацетолу, равной 9.7%, в то время как восстановленная форма того же катализатора дает конверсию глицерина 55% и селективность по 1,2-ПГ 97–98%. Опять же если бы в условиях проведения процесса реакция (1) шла при катализе активными центрами Al_2O_3 , можно было ожидать, что восстановленный катализатор, дающий в среде водорода конверсию 55% с селективностью по 1,2-ПГ 97–98%, должен в инертной среде дать такую же конверсию глицерина, но с образованием ацетона в качестве основного продукта. Проверочный эксперимент показал, что это не выполняется. Так, катализатор 60% Cu/Al_2O_3 (С) в среде азота при стандартных условиях проведения эксперимента позволил получить конверсию глицерина 6.6%, селективности по 1,2-ПГ и ацетолу 57.3% и 42.7% соответственно. Таким образом, в наших условиях тестирования механизм превращения глицерина в 1,2-ПГ отличается от описанного в [4–12].

Анализ результатов настоящего исследования позволил предложить новый механизм конверсии глицерина в 1,2-ПГ (рис. 6). Принципиальным отличием нового механизма является при-

нятие во внимание факта о том, что активными центрами дегидратации являются частицы меди, а не оксидного носителя.

Из приведенного на рис. 6 механизма видно, что поверхность меди адсорбирует молекулярный H_2 с образованием двух атомов водорода [21, 22]. Адсорбция глицерина на меди приводит к формированию координационных связей между α -ОН- и β -СН-группами глицерина. Атом водорода, образовавшийся на поверхности катализатора в результате диссоциативной адсорбции H_2 , и адсорбированная α -ОН-группа глицерина дают молекулу воды. При этом происходит гомолитический разрыв связи С–ОН, который инициирует переход атома водорода β -СН-группы на поверхность меди. В результате из глицерина образуется енол, который быстро изомеризуется в более стабильный ацетол. На финальной стадии ацетол взаимодействует с двумя поверхностными атомами водорода и образует 1,2-пропиленгликоль. Как видно из рис. 6, материальный баланс реакции соответствует уравнению: $C_3H_8O_3 + H_2 + Cu \rightarrow C_3H_8O_2 + H_2O + Cu$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты исследования показывают, что Cu -катализаторы позволяют проводить жидкофазную конверсию глицерина в пропиленгликоль с селективностью не менее 97%. Среди испытанных образцов наибольшую эффективность гидрогенолиза глицерина обеспечивает каталитическая система 60% Cu/Al_2O_3 , полученная методом соосаждения. Основным фактором, определяющим активность Cu катализаторов, является удельная площадь поверхности меди. На основе полученных данных предложен новый механизм реакции.

Таблица 1. Структура и активность индивидуальных частиц меди. Условия проведения реакции: 150 г 80% глицерина, 7.5 г катализатора, 200°C, давление 20 атм, 12 ч

Катализатор	Прекурсор	$S_{Cu}, \text{м}^2/\text{г}$	$k, \text{ч}^{-1}$
Cu(ИНД)	CuO	0.2	0.17×10^{-3}
Cu(ИНД)	Al бронза	0.7	0.59×10^{-3}
Cu(ИНД)	Латунь	0.8	0.67×10^{-3}
Cu(ИНД)	$Cu(NO_3)_2$	3.2	2.5×10^{-3}

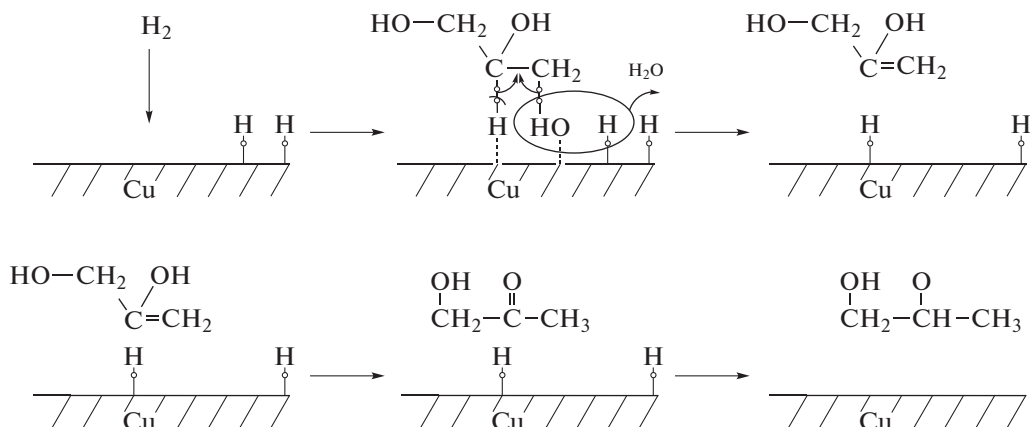


Рис. 6. Новый механизм конверсии глицерина в 1,2-пропиленгликоль на меди.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках Государственного задания ИНХС РАН.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Дмитриев Георгий Сергеевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-6529-2655>

Хаджиев Ваха Исаевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2180-7423>

Николаев Сергей Александрович, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9091-3537>

Эзжеленко Дарья Игоревна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2218-8254>

Мельчаков Илья Сергеевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4888-877X>

Занавескин Леонид Николаевич, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7306-6164>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Тенденции развития мирового производства и рынка пропиленоксида // Евразийский химический рынок. 2018. № 2. С. 30.
2. *Шарада М.Е.* // Химия, физика и технология поверхности. 2012. Т. 3. № 1. С. 61.
3. *Akiyama M.* // Appl. Catal. A. 2009. V. 371. P. 60.
4. *Dasari M.A., Kiatsimkul P.-P., Sutterlin W.R., Suppes G.J.* // Appl. Catal. A. 2005. V. 281. № 1–2. P. 225.
5. *Barbelli M.L., Santori G.F., Nichio N.N.* // Bioresource Technology. 2012. V. 111. P. 500.
6. *Wang S., Yin K., Zhang Y., Liu H.* // ACS Catal. 2013. V. 3. № 9. P. 2112.
7. *Van Ryneveld E., Mahomed A.S., van Heerden P.S., Green M.J., Friedrich H.B.* // Green Chem. 2011. V. 13. № 7. P. 1819.
8. *Wang S., Liu H.* // Catal. Lett. 2007. V. 117. № 1–2. P. 62.
9. *Balaraju M., Rekha V., Prasad P.S.S., Prasad R.B.N., Lingaiah N.* // Catal. Lett. 2008. V. 126. № 1–2. P. 119.
10. *Xia S., Yuan Z., Wang L., Hou Z.* // Appl. Catal., A. 2011. V. 403. № 1–2. P. 173.
11. *Alhanash A., Kozhevnikova E.F., Kozhevnikov I.V.* // Catal. Lett. 2008. V. 120. № 3–4. P. 307.
12. *Feng Y., Yin H., Wang A., Shen L., Yu L., Jiang T.* // Chem. Eng. J. 2011. V. 168. № 1. P. 403.
13. *Rajkhova T., Marin G.B., Thybaut J.W.* // Appl. Catal. B. 2017. V. 205. P. 469.
14. *Tanielyan S.K., Marin N., Alvez G., Bhagat R., Balaraju M., Augustine R.L., Schmidt S.R.* // Org. Process Res. Dev. 2014. V. 18. № 11. P. 1419.
15. *Cui F., Kang H., Chen J., Zhang X., Xia C., Huang Z.* // Chem. Mater. 2008. V. 20. № 15. P. 5090.
16. *Mane R.B., Yamaguchi A., Malawadkar A., Shirai M., Rode C.V.* // RSC Advances. 2013. V. 3. № 37. P. 16499.
17. *Khadzhiev V.I., Dmitriev G.S., Melchakov I.S., Shorina T.E., Zhanavskina L.N., Maximov A.L.* // Kinet. Catal. 2019. V. 60. № 6. P. 802 [Кинетика и катализ. 2019. № 6. С. 782].
18. *Batova T.I., Obukhova T.K., Kolesnichenko N.V., Nikolaev S.A.* // Petrol. Chemistry. 2019. V. 59. № 9. P. 1017 [Нефтехимия. 2019. № 5. С. 569].
19. *Nikolaev S.A., Tsodikov M.V., Chistyakov A.V., Zhavorova P.A., Ezzgelenko D.I.* // J. of Catalysis. 2019. V. 369. P. 501.
20. *Grishin M.V., Gatin A.K., Dokhlikova N.V., Kirsankin A.A., Kulak A.I., Nikolaev S.A., Shub B.R.* // Kinetics and Catalysis. 2015. V. 56. № 4. P. 532. [Кинетика и катализ. 2015. № 4. С. 539].
21. *Álvarez-Falcón L., Viñes F., Notario-Estévez A., Illas F.* // Surf. Sci. 2016. V. 646. P. 221.
22. *Clarke L.* // J. Am. Chem. Soc. 1937. V. 59. № 7. P. 1389.