

УДК 661.727.83:66.094.25:544.478.41

DOI: 10.15372/KhUR20150603

Аквафазное каталитическое гидрирование фурфурола в присутствии катализаторов Pd/Сибунит

Р. М. МИРОНЕНКО^{1,2}, О. Б. БЕЛЬСКАЯ^{1,3}, А. В. ЛАВРЕНОВ¹, В. А. ЛИХОЛОБОВ^{1,4}

¹Институт проблем переработки углеводородов Сибирского отделения РАН,
ул. Нефтезаводская, 54, Омск 644040 (Россия)

E-mail: ch-mrm@mail.ru

²Омский государственный университет им. Ф. М. Достоевского,
проспект Мира, 55а, Омск 644077(Россия)

³Омский государственный технический университет,
проспект Мира, 11, Омск 644050 (Россия)

⁴Омский научный центр Сибирского отделения РАН,
проспект Карла Маркса, 15, Омск 644024 (Россия)

Аннотация

Катализаторы Pd/Сибунит с содержанием палладия 1 и 1.5 % исследованы в аквафазном гидрировании фурфурола при различной температуре (323 и 363 К) и давлении водорода (0.5 и 2.0 МПа). Образец с содержанием палладия 1.5 % проявил активность в исследуемой реакции только при температуре 363 К. В жестких условиях реакции (363 К, 2.0 МПа) катализатор 1.5 % Pd/Сибунит выгодно отличается от образцов на основе углеродных нанотрубок (УНТ) и технического углерода (ТУ): более активен по сравнению с 1.5 % Pd/ТУ в превращении фурфурола (степень превращения 96 %) и высокоселективен (76 %) в образовании фурфурилового спирта по сравнению с 1.5 % Pd/УНТ при близкой степени превращения фурфурола. Уменьшение содержания палладия в образце не привело к ухудшению каталитических характеристик в исследуемой реакции при наиболее жестких условиях ее проведения. При этом степень превращения фурфурола на образце 1 % Pd/Сибунит (91 %) оказалась более высокой, чем при использовании катализатора 1.5 % Pd/ТУ, а по селективности образования фурфурилового спирта (77 %) он существенно превосходил образец 1.5 % Pd/УНТ.

Ключевые слова: углеродные носители, палладиевые катализаторы, гидрирование фурфурола, фурфуриловый спирт

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время каталитические процессы переработки продуктов деструкции растительной биомассы привлекают активное внимание исследователей в связи с открывающейся возможностью получения из возобновляемого сырья востребованных химических продуктов [1–3]. Синтезы на основе фурфурола, получаемого из растительных полисахаридов, основаны на таких реакциях, как гидрирование, окисление, восстановительное

аминирование, декарбонилирование, нитрование и др. В частности, селективное гидрирование фурфурола имеет большое значение в химической промышленности. Один из важнейших продуктов данного процесса – фурфуриловый спирт, который применяется в производстве специальных смол, полимеров и покрытий на их основе, устойчивых к действию кислот, щелочей и различных растворителей; в качестве разбавителя для эпоксидных смол и как растворитель фенолформальдегидных смол и плохо растворимых пиг-

ментов. В органическом синтезе фурфуролиловый спирт служит сырьем в производстве тетрагидрофурфуролилового спирта, 2,3-дигидропирана и полупродуктом при получении лизина, витамина С, различных смазочных материалов и пластификаторов [4–7].

В промышленности каталитическое гидрирование фурфурола до фурфуролилового спирта осуществляют в жидкой или парогазовой среде [4, 5, 8–10]. В жидкофазном процессе в качестве катализаторов используются системы на основе хромита меди. В их состав входят токсичные оксиды хрома, поэтому эти катализаторы относятся к категории промышленных загрязнителей [4–7]. В этой связи актуально создание катализаторов, высокоактивных в гидрировании фурфурола до фурфуролилового спирта и не содержащих хром.

В настоящее время для селективного гидрирования фурфурола предложены различные по составу композиции, не содержащие хром [4, 6, 7], в том числе нанесенные катализаторы на основе благородных металлов, таких как платина [8, 11–13], палладий [8, 11, 12, 14] и рутений [11, 12, 15]. Для получения катализатора, обладающего необходимыми активностью и селективностью, принципиальны не только природа металлического компонента и его состояние в катализаторе, но и природа носителя. Использование углеродных материалов в качестве носителей при синтезе катализаторов гидрирования имеет ряд преимуществ. Углеродные носители характеризуются высокой удельной поверхностью, развитым пористым пространством, обеспечивающим перенос реагентов и продуктов реакции, регулируемые химическими свойствами поверхности, а также химической инертностью, особенно в среде сильных кислот и оснований [16–19]. Среди множества известных углеродных материалов для синтеза нанесенных катализаторов эффективным оказался Сибунит – пористый углеродный материал, получаемый по технологии матричного синтеза [20–22]. На его основе разработаны и внедрены в промышленность высокоселективные палладиевые катализаторы гидрирования *m*-нитробензотрифторида, *o*-нитрофенола, гидроочистки терефталевой кислоты, диспропорционирования канифоли, декарбонилирования фурфурола [22].

В случае гидрирования в жидкой фазе состав продуктов может зависеть от природы используемого растворителя. Необходимо иметь в виду, что использование воды в качестве растворителя при гидрировании фурфурола может приводить к образованию широкого спектра продуктов, поскольку в зависимости от условий и применяемого катализатора вода выступает в качестве активного участника реакции [12, 15, 23–25]. Вместе с тем, с точки зрения “зеленой” химии каталитические процессы предпочтительно проводить в среде нетоксичного и недорогого растворителя, такого как вода [26]. Кроме того, в промышленности фурфурол получают в виде смесей с водой [27]. Их дорогостоящего разделения можно избежать в случае аквафазного гидрирования фурфурола.

В настоящей работе исследованы каталитические свойства композиций Pd/Сибунит с различным содержанием металла в аквафазном селективном гидрировании фурфурола до фурфуролилового спирта. Результаты сопоставлены с полученными нами ранее данными [28] для палладиевых катализаторов, приготовленных с использованием в качестве носителей углеродных нанотрубок (УНТ) и технического углерода (ТУ).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Приготовление катализаторов Pd/Сибунит

Использованный для приготовления катализаторов Сибунит (Отдел экспериментальных технологий ИППУ СО РАН) перед экспериментами высушивали в воздушной атмосфере при температуре 393 К для удаления адсорбированной влаги. Пористая структура носителя изучена методом адсорбции – десорбции азота на объемной вакуумной статической установке ASAP-2020 (Micromeritics) при 77 К, аналогично исследованию УНТ и ТУ [29]. Кислотно-основные свойства поверхности Сибунита оценивались посредством определения точки нулевого заряда (ТНЗ) в соответствии с методом, изложенным в [30]. Измерения проводились с помощью комбинированного электрода InLab Easy BNC (Mettler Toledo) на приборе SevenMulti (Mettler Toledo).

Катализаторы с содержанием палладия 1 и 1.5 мас. % получены гидролитическим осаждением полигидроксокомплексов (ПГК) палладия на поверхности Сибунита. Данный метод приготовления имеет ряд преимуществ по сравнению с традиционными способами нанесения палладия в виде хлоридных комплексов из кислых растворов и применяется не только для лабораторного, но и для промышленного синтеза широкого круга катализаторов Pd/C [20, 31, 32]. Синтез образцов Pd/Сибунит включал следующие стадии: 1) получение ПГК палладия медленным введением раствора соединения-осадителя KHCO_3 в раствор H_2PdCl_4 при перемешивании и с контролем pH; 2) пропитку Сибунита полученными ПГК; 3) восстановление нанесенных ПГК формиатом натрия; 4) отмывку образцов от щелочных катионов. Для приготовления растворов H_2PdCl_4 хлорид палладия (II) (квалификация “ч.”, Аурат) растворяли в концентрированной хлористоводородной кислоте (молярное отношение Pd/HCl = 1 : 2) и разбавляли водой до необходимой концентрации.

Каталитические измерения

Жидкофазное гидрирование фурфурола (99 %, Sigma-Aldrich) в присутствии полученных катализаторов исследовано в стальном автоклаве вместимостью 180 см³. Образец катализатора массой 500 мг помещали в автоклав вместе с 40 см³ дистиллированной воды. Для удаления компонентов воздуха из порового пространства катализатора проводилось предвосстановление водородом при температуре 323 К и давлении 0.5 МПа в течение 0.5 ч при перемешивании. Нагрев реакционной смеси до заданной температуры осуществляли при циркуляции нагретой воды через внешнюю “рубашку”.

После предвосстановления катализатора в автоклав помещали 5.0 см³ фурфурола (60 ммоль) и 60 см³ дистиллированной воды. Гидрирование проводили при заданной температуре и постоянном давлении водорода. Магнитной мешалкой реакционную массу перемешивали с частотой 1400 мин⁻¹, исключаящей внешнедиффузионные ограничения. О ходе реакции судили по объему поглощенного за определенный промежуток времени

водорода с помощью системы регулирования – измерения расхода газа. По завершении реакции и охлаждения водную фазу отделяли от катализатора фильтрованием.

Продукты реакции идентифицировали методом хромато-масс-спектрометрии на приборе Agilent 5973N/6890N. Количественный состав катализата определяли методом газожидкостной хроматографии на приборе Hewlett Packard 5890 Series II, снабженным капиллярной колонкой HP-PONA (50 м × 0.20 мм, Agilent Technologies) и пламенно-ионизационным детектором.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Характеристики пористой структуры Сибунита определены при анализе изотермы адсорбции – десорбции азота. Изотерма (рис. 1, а) представляет собой кривую IV типа (как и в случае изученных нами ранее УНТ и ТУ [29]) с петлей гистерезиса H4, согласно классификации ИЮПАК [33]. Следовательно, Сибунит имеет мезопористую структуру с относительно однородными порами. По своей текстуре он близок к ТУ и по сравнению с УНТ обладает заметно более высокой удельной поверхностью при меньшем среднем размере пор (табл. 1). Из анализа кривых распределения пор по размерам (см. рис. 1, б) следует, что Сибунит, в отличие от УНТ и ТУ, имеет очень однородное распределение пор с выраженным максимумом при 4 нм. Необходимо подчеркнуть, что особенности пористой структуры носителя существенны при формировании металлических центров и их стабилизации на поверхности носителя, а также в процессах массопереноса реагентов и продуктов внутри зерна катализатора в ходе реакции [18, 19]. Одно из достоинств Сибунита, обусловивших широкое использование этого углеродного материала в качестве носителя катализаторов, – воспроизводимая мезопористая структура с узким мономодальным распределением пор [22].

Согласно результатам измерения ТНЗ (рис. 2, см. табл. 1), поверхность Сибунита заметно менее кислая (ТНЗ = 8.3) по сравнению с ранее изученными УНТ (ТНЗ = 7.7) и ТУ (ТНЗ = 6.1). Методом ИК-спектроскопии

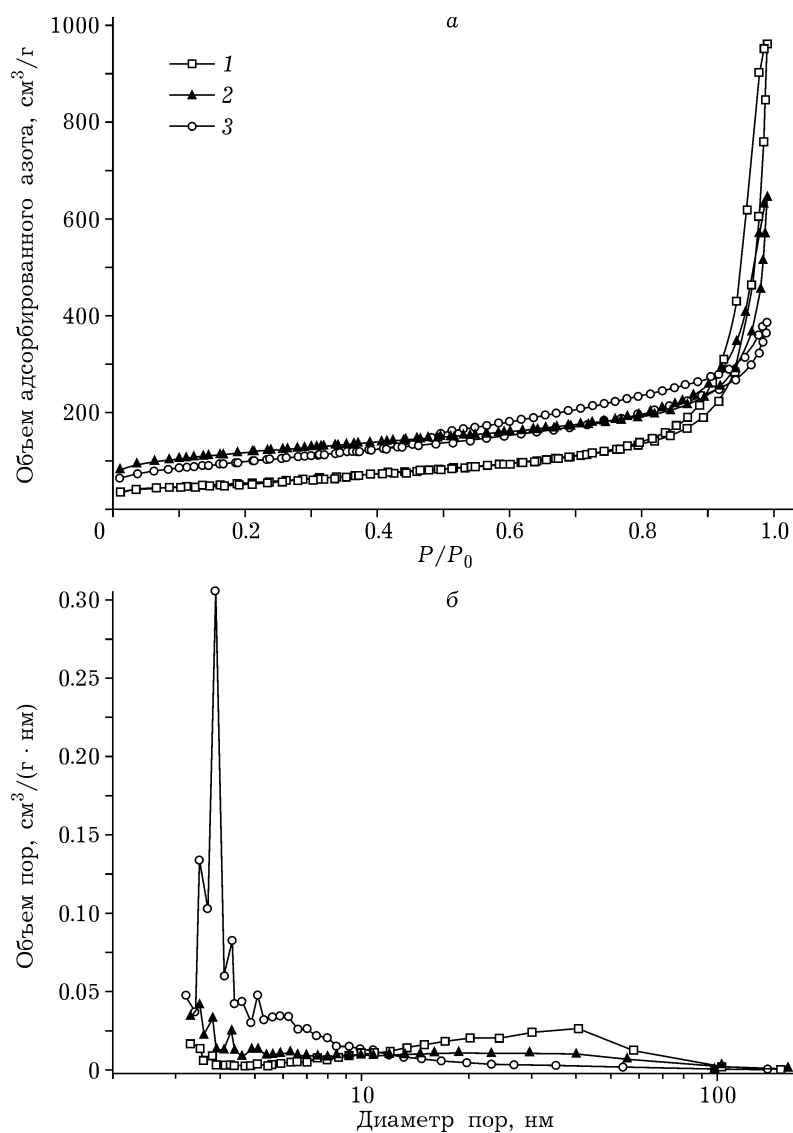


Рис. 1. Изотермы адсорбции – десорбции азота при 77 К (а) и кривые распределения пор по размерам (б) для углеродных носителей: 1 – УНТ, 2 – ТУ, 3 – Сибунит.

показано [28, 29], что присутствие на поверхности ТУ таких функциональных групп, как карбоксильная, лактонная, хинонная и ангидридная, определяет относительно низкое значение ТНЗ для данного носителя. По-види-

ТАБЛИЦА 1

Характеристики текстуры и ТНЗ углеродных носителей

Образцы	$S_{\text{БЭТ}}, \text{ м}^2/\text{г}$	$V_{\text{адс}}, \text{ см}^3/\text{г}$	$D_{\text{ср}}^*, \text{ нм}$	ТНЗ
Сибунит	354	0.60	6.7	8.3
УНТ	196	1.49	30.3	7.7
ТУ	415	1.00	9.6	6.1

* Средний диаметр пор, рассчитан как: $4V_{\text{адс}}/S_{\text{БЭТ}}$.

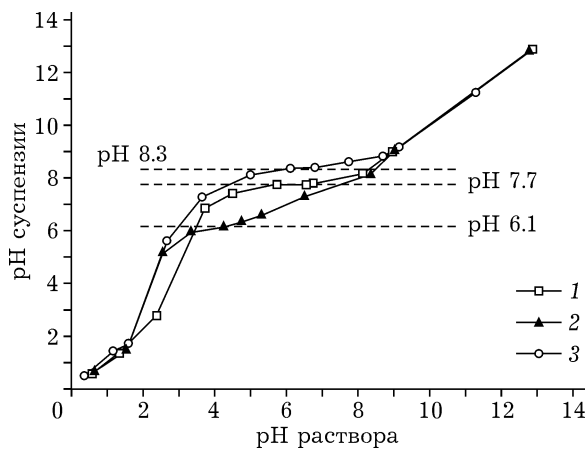


Рис. 2. Результаты определения величины ТНЗ углеродных носителей: 1 – УНТ, 2 – ТУ, 3 – Сибунит.

тому, повышенное значение ТНЗ у Сибунита может быть связано с меньшим содержанием или полным отсутствием на его поверхности указанных функциональных групп кислотного характера. Важно отметить, что состав функционального покрова поверхности углеродного носителя играет важную роль в формировании металлических центров нанесенных катализаторов. Так, в [34] показано, что кислородсодержащие группы способствуют более прочному взаимодействию предшественника активного компонента с поверхностью углеродного носителя. Низкое содержание (или полное отсутствие) на поверхности Сибунита функциональных групп кислотного характера может ослабить взаимодействие предшественника палладия с носителем и способствовать укрупнению формируемых частиц нанесенного металла.

Катализаторы Pd/Сибунит исследованы в аквафазном гидрировании фурфурола при различной температуре (323 и 363 К) и давлении водорода (0.5 и 2.0 МПа). При температуре 323 К независимо от давления образец 1.5 % Pd/Сибунит не проявил активности в исследуемой реакции (табл. 2), и превраще-

ТАБЛИЦА 2

Каталитические свойства образцов Pd/C в аквафазном гидрировании фурфурола под давлением водорода

Образцы	Условия реакции		X, %	S, %
	T, К	P, МПа		
1.5 % Pd/Сибунит	323	0.5	0	–
	363	0.5	50	84
	323	2.0	0	–
	363	2.0	96	76
1 % Pd/Сибунит	323	0.5	0	–
	363	0.5	25	87
	363	2.0	91	77
1.5 % Pd/УНТ	323	0.5	0	–
	363	0.5	58	87
	323	2.0	40	97
	363	2.0	95	52
1.5 % Pd/ТУ	323	0.5	29	99
	363	0.5	42	89
	323	2.0	46	98
	363	2.0	76	82

Примечание. Условия реакции: 100 см³ воды, 60 ммоль фурфурола, 500 мг катализатора. X – степень превращения фурфурола, S – селективность образования фурфурилового спирта (по данным хроматографического анализа).

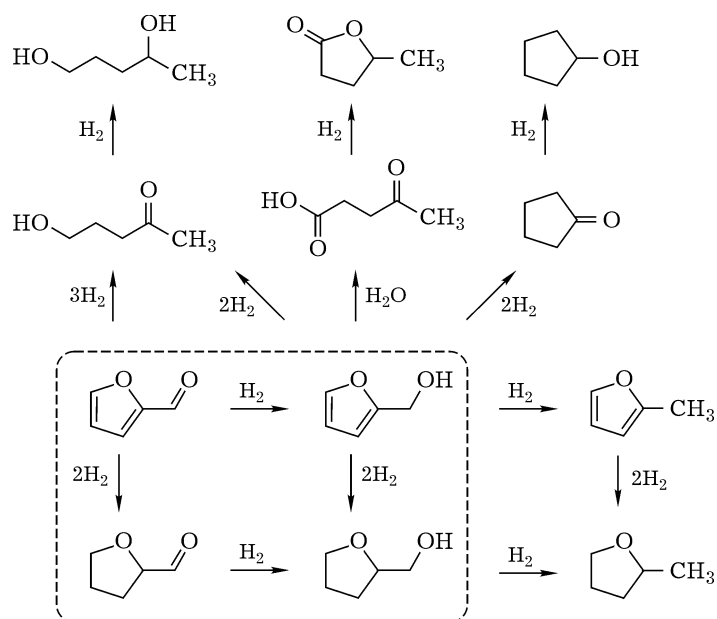


Схема 1. Превращения, протекающие при аквафазном гидрировании фурфурола.

ние фурфурола в его присутствии наблюдалось только при повышенной температуре. Как указывалось ранее, в ходе аквафазного гидрирования фурфурола вода может участвовать в реакции и в зависимости от условий может образовываться широкий набор продуктов (схема 1). Однако при анализе катализатора нами обнаружены только фурфуриловый спирт, тетрагидрофурфуrol и тетрагидрофурфуриловый спирт. С увеличением давления ($T = 363 \text{ K}$) степень превращения фурфурола и количество поглощенного водорода возрастают в 2 раза (см. табл. 2, рис. 3). Селективность образования фурфурилового спирта при этом уменьшается за счет побочных процессов гидрирования фуранового кольца. Тетрагидрофурфуриловый спирт образуется при дальнейшем гидрировании фурфурилового спирта и тетрагидрофурфуrolа [11, 35–38].

При давлении 0.5 МПа и температуре 363 К катализатор 1.5 % Pd/Сибунит близок к образцам 1.5 % Pd/УНТ и 1.5 % Pd/ТУ по степени превращения фурфурола и селективности образования фурфурилового спирта соответственно. Однако в условиях повышенного давления (363 К, 2.0 МПа) он заметно более активен по сравнению с Pd/ТУ в превращении фурфурола (степень превращения 96 %) и высоко селективен (76 %) по сравнению с Pd/УНТ в образовании фурфурилового спирта при близкой степени превращения фурфурола.

В исследуемой реакции при температуре 323 К и давлении 0.5 МПа катализатор 1 % Pd/Сибунит, как и 1.5 % Pd/Сибунит, не проявляет активности (см. табл. 2), и превращение фурфурола наблюдается только при повышенной температуре. При этом скорость поглощения водорода и степень его превращения заметно меньше, чем в случае образца с содержанием палладия 1.5 % (см. рис. 3). В наиболее жестких условиях (363 К, 2.0 МПа) степень превращения фурфурола на образце 1 % Pd/Сибунит (91 %) близка к достигнутой в присутствии систем 1.5 % Pd/Сибунит и 1.5 % Pd/УНТ и существенно выше, чем при использовании катализатора 1.5 % Pd/ТУ. При этом по селективности образования фурфурилового спирта (77 %) катализатор 1 % Pd/Сибунит слабо отличался от образцов на основе ТУ и Сибунита с содержанием палладия 1.5 % и существенно превосходил образец, приготовленный с использованием УНТ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Катализаторы Pd/Сибунит исследованы в аквафазном гидрировании фурфурола. Образец с содержанием палладия 1.5 % проявил активность в исследуемой реакции только при температуре 363 К. В жестких условиях ре-

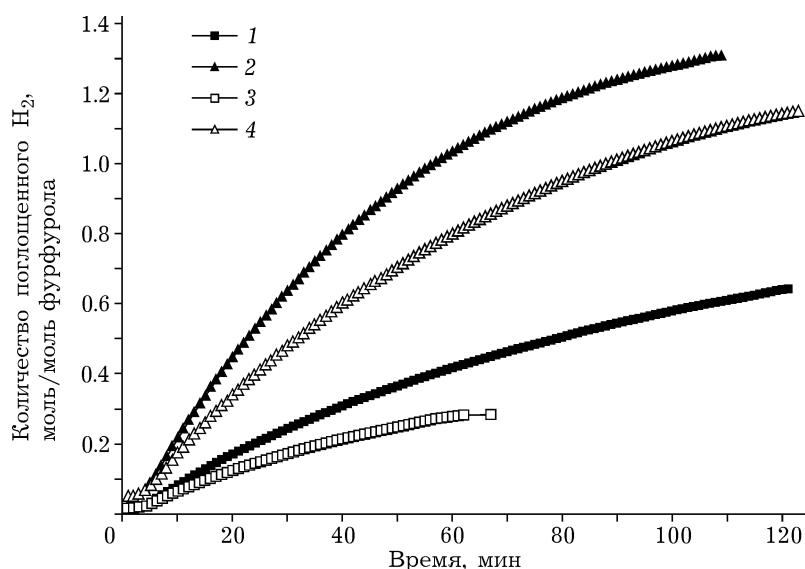


Рис. 3. Кривые поглощения водорода в ходе гидрирования фурфурола на катализаторах 1.5 % Pd/Сибунит (1, 2) и 1 % Pd/Сибунит (3, 4) при температуре 363 К и давлении 0.5 (1, 3) и 2.0 МПа (2, 4).

акции (363 К, 2.0 МПа) он намного более активен по сравнению с Pd/ТУ в превращении фурфурола (степень превращения 96 %) и характеризуется заметно более высокой по сравнению с Pd/УНТ селективностью (76 %) в образовании фурфурилового спирта при близкой степени превращения фурфурола. Уменьшение содержания палладия в образце не привело к ухудшению каталитических характеристик в исследуемой реакции при наиболее жестких условиях ее проведения. При этом степень превращения фурфурола на образце 1 % Pd/Сибунит (91 %) выше, чем при использовании катализатора 1.5 % Pd/ТУ, а по селективности образования фурфурилового спирта (77 %) данный катализатор существенно превосходил образец 1.5 % Pd/УНТ.

Известно, что электронное и дисперсное состояния нанесенного металла имеют принципиальное значение для процессов гидрирования. Так, нами установлено [28], что отсутствие активности у катализатора Pd/УНТ в мягких условиях гидрирования фурфурола (323 К, 0.5 МПа) может быть обусловлено повышенной дисперсностью палладия и более высокой долей электронно-дефицитных форм нанесенного металла в составе данного образца. По тем же причинам катализатор на основе УНТ в большей степени по сравнению с образцом Pd/ТУ склонен к активации связей C=C фуранового кольца в жестких условиях реакции (363 К, 2.0 МПа), в результате чего селективность образования фурфурилового спирта оказывается ниже (52 %). Наблюдаемые отличия каталитических свойств 1.5 % Pd/Сибунит от таковых для образцов 1.5 % Pd/УНТ и 1.5 % Pd/ТУ могут быть связаны с особенностями пористой структуры Сибунита и кислотно-основных свойств его поверхности, влияющих на состояние металлических центров. В дальнейшем мы планируем изучить формирование и физико-химические свойства частиц палладия, нанесенных на Сибунит, а также выявить причины отличий каталитических свойств образцов на основе Сибунита от ранее изученных Pd/УНТ и Pd/ТУ.

Авторы выражают благодарность О. В. Маевской за выполнение потенциометрических измерений ТНЗ, Т. И. Гуляевой за исследование пористой структуры методом низкотемпературной адсорбции азота, а также Е. Н. Кудре за помощь в

идентификации продуктов гидрирования методом хромато-масс-спектрометрии.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Farmer T. J., Mascal M. // *Introduction to Chemicals from Biomass*. Chichester: John Wiley & Sons, 2015. P. 89–155.
- 2 Sheldon R. A. // *Green Chem.* 2014. Vol. 16, No. 3. P. 950–963.
- 3 Luterbacher J. S., Alonso D. M., Dumesic J. A. // *Green Chem.* 2014. Vol. 16, No. 12. P. 4816–4838.
- 4 Hoydonckx H. E., van Rhijn W. M., van Rhijn W., de Vos D. E., Jacobs P. A. // *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim: Wiley-VCH, 2012. P. 285–313.
- 5 Rase H. F. *Handbook of Commercial Catalysts. Heterogeneous Catalysts*. Boca Raton: CRC Press, 2000. 488 p.
- 6 Mäki-Arvela P., Holmbom B., Salmi T., Murzin D. Yu. // *Catal. Rev.* 2007. Vol. 49, No. 3. P. 197–340.
- 7 Nagaraja B. M., Siva Kumar V., Shasikala V., Padmasri A. H., Sreedhar B., David Raju B., Rama Rao K. S. // *Catal. Commun.* 2003. Vol. 4, No. 6. P. 287–293.
- 8 Шиманская М. В., Юсковец Ж. Г., Стонокс В. В., Славинская В. А., Крейле Д. Р., Авотс А. А. Контактные реакции фурановых соединений. Рига: Зинатне, 1985. 301 с.
- 9 Шиманска М., Лукевиц Э. // *Химия гетероцикл. соед.* 1993. № 9. С. 1174–1187. [Shimanskaya M., Lukevits É. // *Chem. Heterocycl. Compd.* 1993. Vol. 29, No. 9. P. 1000–1011.]
- 10 Zeitsch K. J. *The Chemistry and Technology of Furfural and Its Many By-Products*. Amsterdam: Elsevier, 2000. 358 p.
- 11 Merat N., Godawa C., Gaset A. // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 1990. Vol. 48, No. 2. P. 145–159.
- 12 Hronec M., Fulajtarová K., Liptaj T. // *Appl. Catal. A. Gen.* 2012. Vol. 437–438. P. 104–111.
- 13 Vaidya P. D., Mahajani V. V. // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2003. Vol. 42, No. 17. P. 3881–3885.
- 14 Sitthisa S., Pham T., Prasomsri T., Sooknoi T., Mallinson R. G., Resasco D. E. // *J. Catal.* 2011. Vol. 280, No. 1. P. 17–27.
- 15 Ordonsky V. V., Schouten J. C., van der Schaaf J., Nijhuis T. A. // *Appl. Catal. A. Gen.* 2013. Vol. 451. P. 6–13.
- 16 Rodríguez-Reinoso F. // *Carbon* 1998. Vol. 36, No. 3. P. 159–175.
- 17 Auer E., Freund A., Pietsch J., Tacke T. // *Appl. Catal. A. Gen.* 1998. Vol. 173, No. 2. P. 259–271.
- 18 Rodríguez-Reinoso F., Sepúlveda-Escribano A. // *Carbon Materials for Catalysis*. Hoboken: John Wiley & Sons, 2009. P. 131–155.
- 19 Аль-Ваджав Х. А. // *Вестник МИТХТ*. 2012. Т. 7, № 1. С. 3–18.
- 20 Семиколенов В. А. // *Усп. химии*. 1992. Т. 61, № 2. С. 320–331 [Semikolenov V. A. // *Russ. Chem. Rev.* 1992. Vol. 61, No. 2. P. 168–174.]
- 21 Плаксин Г. В. // *Химия уст. разв.* 2001. Т. 9, № 5. С. 609–620.
- 22 Суровикин В. Ф., Суровикин Ю. В., Цеханович М. С. // *Рос. хим. журн.* 2007. Т. 51, № 4. С. 111–118. [Surovikin V. F., Surovikin Yu. V., Tsekanovich M. S. // *Russ. J. Gen. Chem.* 2007. Vol. 77, No. 12. P. 2301–2310.]
- 23 Hronec M., Fulajtarová K. // *Catal. Commun.* 2012. Vol. 24. P. 100–104.
- 24 Zhou M., Zhu H., Niu L., Xiao G., Xiao R. // *Catal. Lett.* 2014. Vol. 144, No. 2. P. 235–241.
- 25 Zhou M., Zeng Z., Zhu H., Xiao G., Xiao R. // *J. Energy Chem.* 2014. Vol. 23, No. 1. P. 91–96.
- 26 Mika L. T., Cséfalvay E., Horváth I. T. // *Catal. Today*. 2015. Vol. 247. P. 33–46.
- 27 Cai C. M., Zhang T., Kumar R., Wyman C. E. // *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 2014. Vol. 89, No. 1. P. 2–10.

- 28 Mironenko R. M., Belskaya O. B., Gulyaeva T. I., Nizovskii A. I., Kalinkin A. V., Bukhtiyarov V. I., Lavrenov A. V., Likhobolov V. A. // *Catal. Today*. 2015. Vol. 249. P. 145–152.
- 29 Mironenko R. M., Belskaya O. B., Zaikovskii V. I., Likhobolov V. A. // *Monatsh. Chem*. 2015. Vol. 146, No. 6. P. 923–930.
- 30 Park J., Regalbuto J. R. // *J. Colloid Interface Sci*. 1995. Vol. 175, No. 1. P. 239–252.
- 31 Симонов П. А., Троицкий С. Ю., Лихолобов В. А. // *Кинетика и катализ*. 2000. Т. 41, № 2. С. 281–297. [Simonov P. A., Troitskii S. Yu., Likhobolov V. A. // *Kinet. Catal*. 2000. Vol. 41, No. 2. P. 255–269.]
- 32 Лисицын А. С., Пармон В. Н., Дуплякин В. К., Лихолобов В. А. // *Рос. хим. журн*. 2006. Т. 50, № 4. С. 140–153.
- 33 Sing K. S. W., Everett D. H., Haul R. A. W., Moscou L., Pierotti R. A., Rouquérol J., Siemieniewska T. // *Pure Appl. Chem*. 1985. Vol. 57, No. 4. P. 603–619.
- 34 Toebes M. L., van Dillen J. A., de Jong K. P. // *J. Mol. Catal. A. Chem*. 2001. Vol. 173, Nos. 1–2. P. 75–98.
- 35 Сокольский Д. В. *Гидрирование в растворах*. Алма-Ата: Наука, 1979. 364 с.
- 36 Nakagawa Y., Takada K., Tamura M., Tomishige K. // *ACS Catal*. 2014. Vol. 4, No. 8. P. 2718–2726.
- 37 Zhang X., Wang T., Ma L., Wu C. // *Fuel*. 2010. Vol. 89, No. 10. P. 2697–2702.
- 38 Baijun L., Lianhai L., Bingchun W., Tianxi C., Iwatani K. // *Appl. Catal. A. Gen*. 1998. Vol. 171, No. 1. P. 117–122.