

УДК 547.426.1, 547.422, 544.473

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА *in situ* СФОРМИРОВАННОГО ДИСПЕРСНОГО Cu–ZnO-КАТАЛИЗАТОРА С ПРОМЫШЛЕННЫМИ АНАЛОГАМИ В ПРОЦЕССЕ ГИДРОГЕНОЛИЗА ГЛИЦЕРИНА

©2025 г. Ю. И. Порукова^{1,*}, В. О. Самойлов¹, И. В. Шаманаев²,
Г. С. Дмитриев¹, А. Л. Максимов¹

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

²Институт катализа им. Г. К. Борескова ИК СО РАН, Новосибирск, 630090 Россия

*E-mail: porukova@ips.ac.ru

Поступила в редакцию 11 декабря 2024 г.

После доработки 12 мая 2025 г.

Принята к публикации 02 июля 2025 г.

Исследованы шесть медьсодержащих промышленных катализаторов гидрогенолиза глицерина (ГЛ) с получением пропиленгликоля (ПГ) зарубежного и отечественного производства (К1–К6), а также *in situ* Cu–ZnO-катализатор в следующих условиях: T – 200, 220 и 240°C с добавкой и без добавки КОН. Основной продукт реакции – ПГ, побочные – этиленгликоль ЭГ и молочная кислота/лактат калия (МК). Наибольшей активностью среди всех исследованных катализаторов в интервале температур 200, 220 и 240°C обладает катализатор, полученный *in situ*. При повышении температуры с 200 до 240°C конверсия глицерина ($X_{\text{ГЛ}}$) для *in situ* катализатора Cu–ZnO выросла в 3 раза (с 11,2 до 30,2%). Продemonстрировано, что введение 5,3 мас.% Mn в состав катализатора Cu–Al₂O₃ повышает $X_{\text{ГЛ}}$ почти в 2 раза в интервале $T = 200$ –240°C. Определена связь активности изученных катализаторов с предполагаемым составом: $X_{\text{ГЛ}}$ увеличивалась в ряду Cu–Cr₂O₃ < Cu–Al₂O₃ < Cu–ZnO. Установлено, что наличие в фазовом составе Cu(0) необходимо для успешного протекания гидрогенолиза ГЛ¹.

Ключевые слова: глицерин, пропандиол-1,2, гидрогенолиз, медьсодержащие катализаторы, Cu–ZnO-катализатор, нанесенный катализатор

DOI: 10.31857/S0028242125030062, EDN: LDIGFY

Пропандиол-1,2 (пропиленгликоль, ПГ) – химическое соединение, применяемое для изготовления антифризов, охлаждающих и противобледенительных жидкостей, смол и пластификаторов. ПГ высокой степени чистоты (марка А) используют в косметической, фармацевтической и пищевой промышленности, например в качестве растворителя и влагоудерживающего компонента. Собственное производство в РФ – 1 тыс. т/год технического ПГ в г. Кемерово на заводе «Химпром», а также открытая в 2023 г. производственная линия ПГ на заводе «Нижнекамскнефтехим» с годовым выпуском ПГ марки А – 8 тыс. т/год² не могут обеспечить потребность ПГ в РФ, равную 40 тыс. т/год.

Вместе с тем производство ПГ на указанных заводах предполагает его получение из оксида пропилена, являющегося дефицитным в нашей стране, так как он – важное сырье для производства широкого спектра соединений: простых полиэфиров, ПАВ и полиолов.

¹Дополнительные материалы доступны в электронном виде по DOI статьи: 10.31857/S0028242125030062

²На нижнекамском предприятии СИБУРа освоен выпуск пропиленгликоля марки А с низким содержанием примесей. URL: https://magazine.sibur.ru/publication/news/na-nizhnekamskom-predpriyatii-sibura-osvoen-vypusk-propilenglikolya-marki-a-s-nizkim-soderzhaniem-pr/sphrase_id=3155597 (дата обращения: 01.12.2024).

Получать ПГ можно и по другой технологии – из глицерина. В настоящий момент существуют действующие заводы по получению ПГ из ГЛ в США (Dow Chemical; Archer-Daniels-Midlands), Бельгии (консорциум BASF и Oleon)³ и Китае (Global BioChem Technology Group). Более того, совсем недавно, в 2023 г., был открыт новый завод в Польше⁴. Реализация технологии получения ПГ из ГЛ в России теоретически возможна, так как существует собственное производство ГЛ в Московской области в поселке Софрино с заявленной мощностью дистиллированного продукта 42 т/год⁵.

В качестве катализаторов процесса гидрогенолиза ГЛ представляют интерес недорогие катализаторы на основе меди, которые в отличие от дорогих катализаторов на основе металлов платиновой группы, катализирующих разрыв С–С- и С–О-связей [1–3], очень селективны в гидрогенолизе С–О-связей [1, 4–17], а значит позволяют получать ПГ с высоким выходом. Среди медьсодержащих катализаторов наиболее исследованными катализаторами в гидрогенолизе ГЛ являются катализаторы состава Cu–ZnO [6–10], Cu–ZnO–Al₂O₃ [9, 18, 19], Cu/Al₂O₃ [4, 12–14, 20] и Cu–Cr₂O₃ [11, 15, 16]. Катализаторы Cu–ZnO и Cu–ZnO–Al₂O₃ широко востребованы в промышленности как катализаторы синтеза метанола, парового риформинга метанола и реакции конверсии водяного газа. При этом наибольшей активностью среди упомянутых катализаторов обладают медь-цинковые катализаторы состава Cu–ZnO и Cu–ZnO–Al₂O₃. Например, при использовании катализатора состава Cu–Al₂O₃ при 220°C и $P(\text{H}_2) = 4,5$ МПа за 24 ч была достигнута конверсия ГЛ, равная 33% (селективность по ПГ = 90%) при массовом отношении катализатор/ГЛ, равном 16,6% [20], тогда как при использовании катализатора состава Cu–ZnO уже при 200°C, $P(\text{H}_2) = 5,0$ МПа и 7 ч конверсия соста-

вила 52% ($S_{\text{ПГ}} = 98\%$) при массовом отношении катализатор/ГЛ = 1,7% [9]. Катализатор Cu–Cr₂O₃, полученный в лабораторных условиях методом соосаждения, демонстрирует более чем удовлетворительную активность в гидрогенолизе ГЛ: при 220°C и $P(\text{H}_2) = 8,0$ МПа за 12 ч конверсия ГЛ составила 80% ($S_{\text{ПГ}} = 84\%$) при массовом отношении катализатор/ГЛ, равном 2,0% [11]. В то же время промышленный катализатор производителя Süd-Chemie менее активен: при 200°C и $P(\text{H}_2) = 1,38$ МПа близкие значения конверсии, равные 55% ($S_{\text{ПГ}} = 85\%$), наблюдались уже за 24 ч при массовой доле катализатора, равной 5% [15]. Однако, несмотря на то что катализаторы состава Cu–Cr₂O₃ достаточно хорошо изучены в реакции гидрогенолиза ГЛ, на сегодняшний день применение хрома нежелательно ввиду его повышенной токсичности.

Ранее авторами *in situ* был синтезирован катализатор Cu–ZnO непосредственно в реакционной среде, который продемонстрировал очень высокую активность в гидрогенолизе ГЛ (TOF = 0,511 с^{–1}) [17]. Цель настоящего исследования – сравнение активности и селективности по ПГ ряда медьсодержащих промышленных катализаторов зарубежного и отечественного производства, а также катализатора, приготовленного в лабораторных условиях методом соосаждения, с катализатором, получаемым в ходе гидрогенолиза ГЛ. Получение катализатора *in situ* позволяет избежать процедуры синтеза гетерогенного катализатора и его последующей активации, более того – проводить процесс в сларри-реакторе, применимом для экзотермических реакций, к которым относится в том числе гидрогенолиз ГЛ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Реактивы и катализаторы

Для проведения гидрогенолиза использовали глицерин ($\geq 99,3\%$, «Компонент-Реактив», Москва, Россия) и дистиллированную воду. Для формирования катализатора *in situ* применяли водорастворимые прекурсоры: моногидрат ацетата меди(II) (98%, «Компонент-Реактив», Москва, Россия), дигидрат ацетата цинка(II) ($\geq 98\%$, «Реахим», Москва, Россия), гидроксид калия (98%, «Химмед», Москва, Россия).

Для калибровки продуктов реакции и глицерина методом газовой хроматографии с пла-

³ BASF and Oleon celebrate grand opening of propylene glycol production plant. URL: <https://www.chemeurope.com/en/news/138616/basf-and-oleon-celebrate-grand-opening-of-propylene-glycol-production-plant.html> (дата обращения: 15.05.2024).

⁴ ORLEN Południe Plant Makes Propylene Glycol Production More Sustainable Based on BASF Technology. URL: <https://www.basf.com/global/en/media/news-releases/2023/05/p-23-210.html> (дата обращения: 17.03.2024).

⁵ Производство глицерина в России. URL: <https://akrihim.ru/company/proizvodstvo/> (дата обращения: 01.12.2024).

менно-ионизационным детектором (ГХ-ПИД) использовали 1,2-пропандиол (>99%, Carl Roth, Карлсруэ, Германия), этиленгликоль ($\geq 99,5\%$, «Компонент-Реактив», Москва, Россия), D-молочную кислоту (95%, abcr, Карлсруэ, Германия) и внутренний стандарт 1,2-бутандиол (98%, abcr, Карлсруэ, Германия) после дериватизации в соответствующие триметилсилиловые эфиры. Для дериватизации использовали триметилсилилирующий реагент TMS-НТ (гексаметилдисилазан и триметилхлорсилан в безводном пиридине; abcr, Карлсруэ, Германия). Для качественного определения продуктов реакции и глицерина методом газовой хроматографии с масс-спектрометрическим детектором (ГХ-МС) образцы разбавляли дихлорметаном (>98%, «Химмед», Москва, Россия).

Полученные *in situ* катализаторы отделяли от жидких продуктов центрифугированием, дважды промывали дистиллированной водой, затем дважды изопропиловым спиртом (>99%, «Компонент-Реактив», Москва, Россия), высушивали при комнатной температуре в токе сухого Ar ($\geq 98\%$) и хранили в инертной атмосфере Ar до проведения физико-химических анализов. Для гидрогенолиза использовали газообразный водород (марка А по ГОСТ 3022-80, МГПЗ, Москва, Россия).

Для проведения сравнительных каталитических тестов применяли медьсодержащие катализаторы K1–K6. K1 и K2 – промышленные катализаторы отечественного производства, K3 – катализатор, полученный в лабораторных условиях методом соосаждения, K4–K6 – катализаторы зарубежного производства. Перед использованием катализаторы K1–K6 измельчали в ступке до порошкообразного состояния и активировали в токе водорода (10 об.% H_2/Ar) в течение 6 ч при 300°C . В качестве катализатора сравнения был использован наиболее активный Cu-ZnO -катализатор, синтезированный *in situ* при 220°C [17]; при 200 и 240°C *in situ* Cu-ZnO -катализатор был получен в тех же условиях, что и при 220°C , за исключением температуры (мольное соотношение $\text{ГЛ}/\text{Cu} = 400$ и $\text{Zn}/\text{Cu} = 3$; $\text{KOH}/(\text{Cu} + \text{Zn}) = 3$, $P(\text{H}_2) = 3,0$ МПа, $\tau = 4$ ч).

Катализатор K3 был приготовлен методом соосаждения. Рассчитанные количества $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ растворяли в воде с получением 1,2 М раствора

солей. Далее при интенсивном перемешивании вносили стехиометрическое количество 20 мас.% раствора NaOH . Полученную суспензию при постоянном перемешивании выдерживали в течение 12 ч. Осадок гидроксидов металлов отделяли от раствора центрифугированием. Выделенный осадок трижды промывали водой. Далее осадок высушивали при 25°C в течение 24 ч, затем прокаливали при 120°C в течение 4 ч и при 450°C в течение 2 ч.

Проведение каталитических тестов

Каталитические испытания проводили в реакторе периодического действия из нержавеющей стали, оснащенном манометром, термопарой, вкладышем из политетрафторэтилена (ПТФЭ) и магнитной мешалкой при трех разных температурах – 200, 220 и 240°C . Внутренний объем реактора периодического действия составлял 50 см^3 . Прекурсорную смесь (или катализатор), воду (1,56 г), глицерин (5,05 г), гидроксид калия загружали в реактор периодического действия. Навески катализаторов K1–K6 были рассчитаны с учетом молярного соотношения $\text{ГЛ}/\text{Cu} = 400$. После загрузки реактор дважды продували водородом под давлением 3,0 МПа, а затем заполняли водородом до давления 3,0 МПа. Отчет времени синтеза – с момента включения перемешивания и электрической печи. Заданной температуры $200\text{--}240^\circ\text{C}$ внутри реактора достигали в течение 30–40 мин. Скорость перемешивания устанавливали на уровне 700 об/мин (отсутствие диффузионных ограничений было продемонстрировано отдельными испытаниями). В конце эксперимента реактор быстро охлаждали на воздухе, затем давление осторожно сбрасывали. Каждый каталитический эксперимент проводили не менее трех раз. Углеродный баланс в каталитических испытаниях составлял $100 \pm 5\%$. Образование газообразных продуктов было незначительным и, как следствие, они не были включены в дальнейшие расчеты.

Методы анализа

Газовая хроматография с масс-спектрометрическим детектором (ГХ-МС). Качественный состав жидких продуктов гидрогенолиза ГЛ изучали методом ГХ-МС на приборе ThermoFocus DSQ II (Fisher Scientific, Уолтем, Массачусетс, США) с капиллярной колонкой Varian VF-5 ms ($30\text{ м} \times 0,25\text{ мм} \times 0,25\text{ мкм}$). Газ-носитель –

гелий. Режим программирования температуры капиллярной колонки 40–300°C, скорость нагрева 15°C/мин, время выдержки 10 мин. Метод ионизации образца — электронная ионизация. Режим работы масс-спектрометрического детектора: энергия ионизации 70 эВ, температура источника 230°C, сканирование в диапазоне 10–800 Да со скоростью 2 скан/с с единичным разрешением во всем диапазоне масс. Для анализа ГХ-МС 10 мкл образца разбавляли 1 мл CH_2Cl_2 . Анализ ГХ-МС не выявил образования 1,3-пропандиола и гидроксиацетона.

Газовая хроматография с пламенно-ионизационным детектором (ГХ-ПИД). Жидкие продукты гидрогенолиза после предварительной дериватизации анализировали на хроматографе Кристаллюкс-4000М («Мета-хром», Йошкар-Ола, Россия), оснащенном пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой Optima-1 (25 м × 0,32 мм × 0,35 мкм). Газ-носитель — гелий. Режим программирования температуры: температуру 70°C поддерживали в течение 1 мин; от 70 до 100°C скорость нагрева составляла 3°C/мин; температуру 100°C поддерживали в течение 1 мин; от 100 до 230°C скорость нагрева составляла 30°C/мин; температуру 230°C поддерживали в течение 1 мин.

Метод силилирования. Для получения более летучих производных все жидкие продукты гидрогенолиза с добавлением 1,2-бутандиола были преобразованы в триметилсилиловые эфиры с использованием коммерчески доступного триметилсилилирующего реагента, а затем проанализированы методом ГХ-ПИД на колонке Optima-1. Для дериватизации 5 мкл образца до анализа смешивали с 500 мкл дериватизирующего агента; полученную смесь перед анализом выдерживали в течение 1 ч при 70°C.

Химический анализ (ААС и РФЛА). Содержание металлов в образцах определяли методом атомно-адсорбционной спектроскопии (ААС) на приборе AAnalyst 400 (PerkinElmer, Уолтем, Массачусетс, США) с пламенным атолизатором. Процедура подготовки образцов включала минерализацию концентрированной азотной кислотой до полного их растворения. Дополнительно содержание металлов определяли рентгенофлуоресцентным методом анализа (РФЛА) на приборе Thermo ARL Perform'x Sequential XFR (Thermo Fisher Scientific, Цюрих, Швейцария).

Рентгенофазовый анализ (РФА). Фазовый состав образцов изучали методом рентгеновской дифракции на дифрактометре Rotaflex D/Max-RC (Rigaku, Токио, Япония) с вращающимся медным анодом и вторичным графитовым монохроматором (длина волны излучения $\text{CuK}_\alpha = 0,1542$ нм) в геометрии Брэгга–Брентано в режиме непрерывного сканирования θ – $2\theta^\circ$ в угловом диапазоне $2\theta^\circ = 10^\circ$ – 100° . Скорость сканирования составляла 2°/мин, шаг сканирования — 0,04°. Экспериментальные дифракционные картины обрабатывали в программе MDI Jade 6.5, фазовый состав идентифицировали с использованием базы данных дифракции ICDD PDF-2.

Хемосорбция N_2O . Площадь поверхности меди изучали с использованием хемосорбционного анализатора Хемосорб («Неосиб», Новосибирск, Россия). Образец восстанавливали в потоке H_2 (30 мл/мин) при 250°C в течение 2 ч, а затем охлаждали до 50°C и окисляли до Cu_2O в потоке 1% $\text{N}_2\text{O}/\text{He}$ (30 мл/мин) в течение 1 ч до получения стабильного сигнала детектора по теплопроводности (ДТП). Для определения количества Cu_2O проводили ТПВ- H_2 в потоке 9,7% H_2/Ar (30 мл/мин) при нагревании со скоростью 10°C/мин до 300°C. Воду удаляли до попадания газа в детектор, используя ловушку при –80°C.

Расчеты

Конверсию глицерина (X), выходы продуктов (Y) для каждого каталитического эксперимента рассчитывали по следующим уравнениям:

$$X, \% = \frac{\text{израсходованный субстрат, моль}}{\text{исходный субстрат, моль}} \times 100\%,$$

$$Y, \% = \frac{\text{образовавшийся продукт, моль}}{\text{исходный субстрат, моль}} \times 100\%.$$

Итоговые значения для X и выходов продуктов Y представлены в виде $\bar{X} \pm \Delta X$ и $\bar{Y} \pm \Delta Y$:

$$\Delta X, \% = \frac{t(P, f) \times s(X)}{\sqrt{n}} \times 100\%,$$

$$\Delta Y, \% = \frac{t(P, f) \times s(Y)}{\sqrt{n}} \times 100\%,$$

где \bar{X} и \bar{Y} — среднее арифметическое значение, n — число независимых экспериментов, $s(X)$ и $s(Y)$ — стандартное отклонение, $t(P, f)$ — здесь значение коэффициента для t -распределения

Стьюдента при доверительной вероятности $P = 95\%$ и степени свободы $f = n - 1$.

Селективность (S) рассчитывали как:

$$S, \% = \frac{\bar{X}100\%}{\bar{Y}}.$$

Удельную поверхность меди рассчитывали следующим образом:

$$S_{\text{Cu}} = 2 \times \frac{V_{\text{H}_2}}{V_m} \times N_A \times \frac{a_{\text{Cu}}}{m_{\text{cat}}} \frac{\text{м}^2}{\text{г-кат}},$$

$$S_{\text{Cu}} = 2 \times \frac{V_{\text{H}_2}}{V_m} \times N_A \times \frac{a_{\text{Cu}}}{m_{\text{cat}} \times \omega_{\text{Cu}}} \frac{\text{м}^2}{\text{г-Cu}},$$

где V_{H_2} — объем поглощенного водорода (л), V_m — мольный объем (22,414 л/моль), N_A — число Авогадро ($6,022 \cdot 10^{23}$), a_{Cu} — площадь атома меди ($6,85 \text{ \AA}^2$), m_{cat} — масса катализатора, ω_{Cu} — массовая доля меди.

Дисперсность, показывающую долю поверхностных атомов, участвующих в катализе, определяли по формуле:

$$D, \% = \frac{\text{число поверхностных атомов Cu}}{\text{общее число атомов Cu}} \times 100\% =$$

$$= \frac{2 \times \frac{V_{\text{H}_2}}{V_m}}{m_{\text{cat}} \times \frac{\omega_{\text{Cu}}}{M_{\text{Cu}}}} \times 100\%,$$

где M_{Cu} — молярная масса меди (63,55 г/моль).

Размер частиц меди был определен по следующей формуле:

$$d_{\text{VA}} (\text{нм}) = 6 \times \frac{V_{\text{Cu}} \times m_{\text{cat}} \times \frac{\omega_{\text{Cu}}}{M_{\text{Cu}}}}{2 \times \frac{V_{\text{H}_2}}{V_m} \times a_{\text{Cu}}},$$

где V_{Cu} — объем атома меди ($11,83 \text{ \AA}^3$).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Каталитические эксперименты по гидрогенолизу глицерина с использованием медьсодержащих катализаторов

Предполагаемый механизм гидрогенолиза ГЛ с получением ПГ подробно описан в нескольких работах [1, 2]. В зависимости от среды реакции (кислая, нейтральная или слабощелочная) он протекает по разным маршрутам (схема 1).

В кислой среде в начале происходит дегидратация на кислотных центрах с образованием промежуточного продукта — ацетола; далее карбонильная группа ацетола гидрируется на металлических центрах катализатора до ПГ. В нейтральной и слабощелочной средах на первой стадии происходит дегидрирование на металлических центрах катализатора до промежуточного соединения — глицеральдегида. На второй стадии происходит его дегидратация, катализируемая OH^- до второго промежуточного продукта — пирувальдегида (метилглиоксала). Затем пирувальдегид гидрируется на металлических центрах катализатора до ПГ. В то же время метилглиоксаль может быть преобразован в лактат-ион в присутствии основания посредством внутримолекулярной реакции Каннищаро [2, 21]. Таким образом, помимо ПГ, в слабощелочной среде возможно небольшое образование побочного продукта — лактат-иона, или молочной кислоты (МК).

Для получаемого *in situ* Cu—ZnO-катализатора, как ранее было показано [17, 22], необходима добавка КОН, равная 2,3–3,0 экв. на прекурсорную смесь. Два экв. КОН расходуется на формирование катализатора, а остаток формирует слабощелочную среду, ускоряя тем самым гидрогенолиз ГЛ; поэтому для корректного сравнения каталитических тесты для катализаторов К1–К6 проводили без добавки (рис. 1, 2а, 3а) и с добавкой КОН (рис. 2б, 3б). Основной продукт гидрогенолиза ГЛ во всех случаях — ПГ; в нейтральной среде наблюдались следовые количества этиленгликоля (ЭГ) до 1,5%, в щелочной среде — ЭГ и МК. Ускорение реакции гидрогенолиза ГЛ в присутствии 0,8 М NaOH и CaO было обнаружено также Erin P. Maris с соавтором для катализаторов на основе благородных металлов Pt/C и Ru/C [3]; при этом для Pt/C этот эффект был выражен сильнее.

Результаты каталитических тестов, проведенных при 200°C с использованием катализаторов К1–К6 и катализатора, сформированного *in situ*, приведены на рис. 1. Для отечественного катализатора К1 превращения ГЛ в заданных условиях не наблюдалось ($X_{\text{ГЛ}} = 0\%$), для отечественного катализатора К2 $X_{\text{ГЛ}}$ была очень мала — 0,3%. Для лабораторного катализатора К3 и зарубежных К4 и К5 $X_{\text{ГЛ}}$ тоже была мала — 0,8, 1,7, 3,2% соответственно. Наибольшие значения конверсии ГЛ, равные 11,1 и 11,2% соответственно, были достигнуты для зарубежного катализатора К6 и катализатора, сформированного *in situ*.

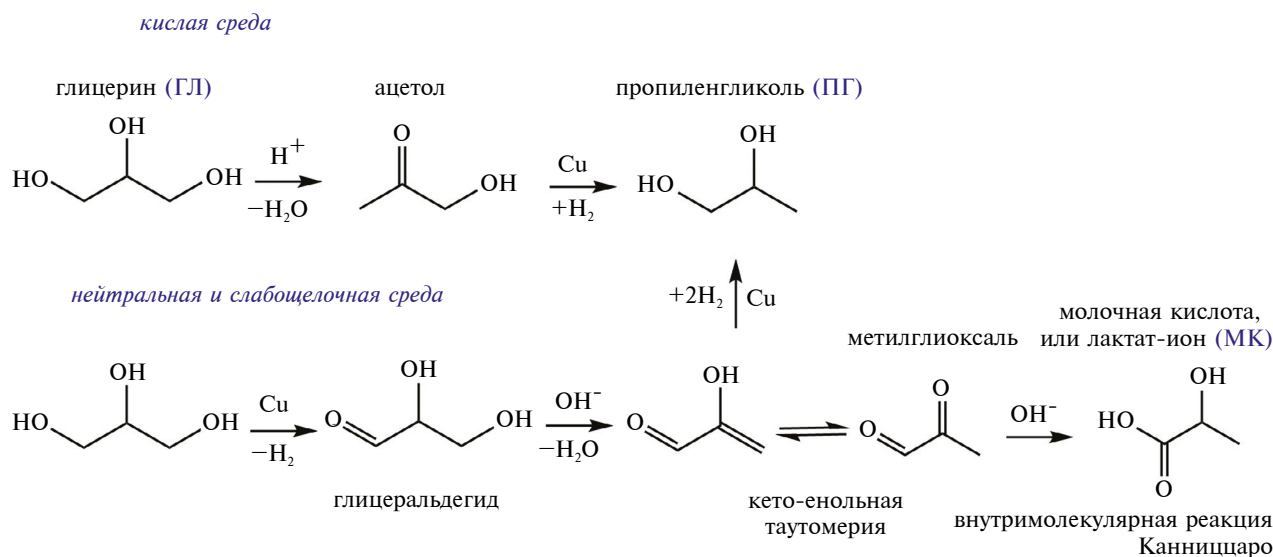


Схема 1. Предполагаемая схема образования пропиленгликоля из глицерина в зависимости от среды реакции.

При этом следует отметить, что селективность по ПГ в случае К6 составила 95%, в то время как для *in situ* катализатора – 79%.

Для температуры 220°C активность катализаторов также возрастала в ряду К1 < К2 < К3 < К4 < К5 (рис. 2а). В сравнении с зарубежным катализатором К6 и катализатором, сформированным *in situ*, $X_{\text{ГЛ}}$ была чуть выше в случае *in situ*-катализатора и равна 18,9 и 20,2% соответственно. При этом $Y_{\text{ПГ}}$ были очень близки: для К6 – 17,8, для *in situ* – 17,3%. Добавка 3 экв. КОН (рис. 2б) к катализаторам К1–К6 позволила повысить $X_{\text{ГЛ}}$ для катализаторов К1–К4. Для катализатора К1, который был абсолютно не активен без КОН ($X_{\text{ГЛ}} = 0\%$), конверсия выросла до 2,4%. Однако рост наблюдался за счет увеличения $Y_{\text{МК}}$, который составил 1,9%. Для катализатора К2 добавка КОН увеличила $Y_{\text{ПГ}}$ с 0,4 до 2,1% и $X_{\text{ГЛ}}$ с 0,4 до 5,3%. В случае К3 $X_{\text{ГЛ}}$ выросла с 3,5 до 4,2%; при этом $Y_{\text{МК}}$ составила всего 0,2%. Для катализатора К4 $X_{\text{ГЛ}}$ увеличилась с 6,9 до 9,6%, вместе с тем $S_{\text{ПГ}}$ упала с 94 до 51%. В случае катализаторов К5 и К6 добавка 3 экв. КОН не приводила к значительным изменениям $X_{\text{ГЛ}}$, в то же время селективность по ПГ снизилась.

Дальнейшее увеличение температуры реакции до 240°C повышает конверсию глицерина для всех катализаторов минимум на 21% по сравнению со значениями, полученными при $T = 220^\circ\text{C}$ (рис. 3).

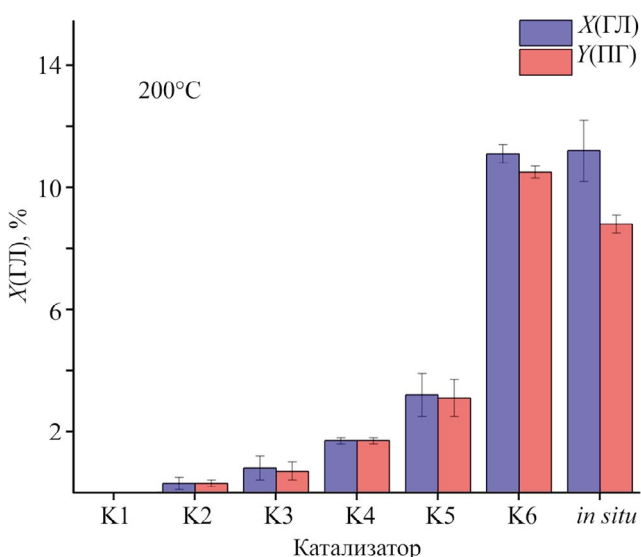


Рис. 1. Гидрогенолиз глицерина в присутствии катализаторов К1–К6 и Cu–ZnO-катализатора, сформированного в ходе реакции (*in situ*). Условия: $T = 200^\circ\text{C}$, $P = 3,0$ МПа, $\tau = 4$ ч, молярное соотношение ГЛ/Cu = 400. Для *in situ* катализатора молярное соотношение КОН/(Cu+Zn) = 3.

Для катализаторов К1 и К2 увеличение температуры до 240°C не позволило в абсолютном значении существенно увеличить $X_{\text{ГЛ}}$; этот факт дает возможность утверждать, что в интервале температур 200–240°C при молярном соотношении ГЛ/Cu = 400 отечественные катализаторы К1 и К2 неактивны в гидрогенолизе ГЛ. Для протекания гидрогенолиза ГЛ с образованием

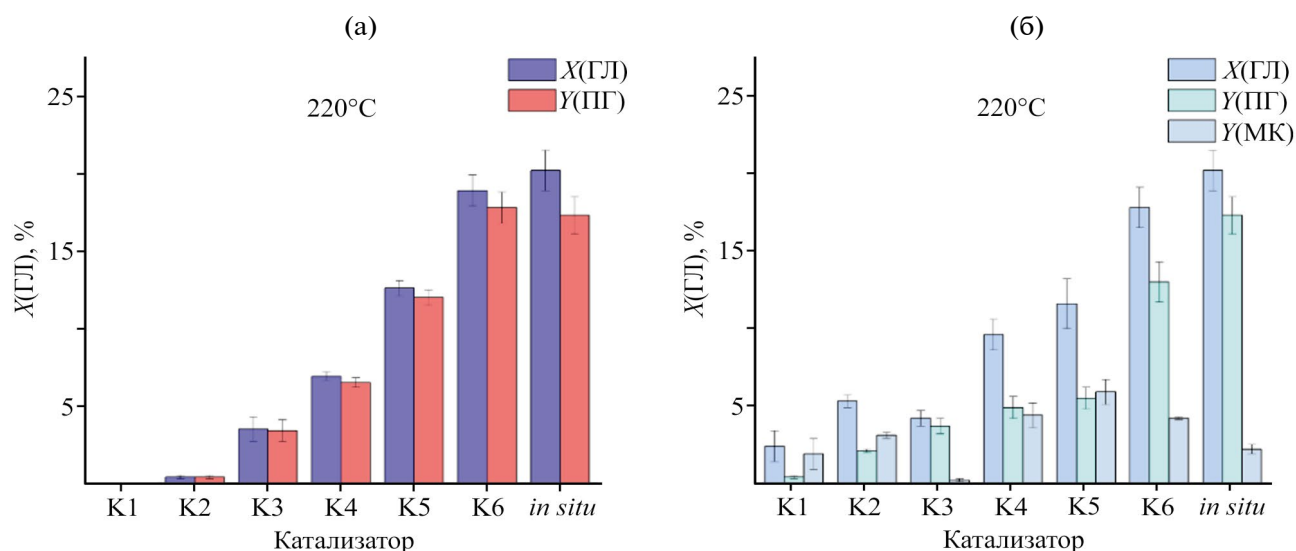


Рис. 2. Гидрогенолиз глицерина в присутствии катализаторов K1–K6 и Cu–ZnO-катализатора, сформированного в ходе реакции (*in situ*): (а) K1–K6 без 3 экв. КОН; (б) с 3 экв. КОН. Условия: $T = 220^\circ\text{C}$, $P = 3,0 \text{ МПа}$, $\tau = 4 \text{ ч}$, молярное соотношение ГЛ/Cu = 400. Для *in situ* катализатора в (а) и (б) молярное соотношение КОН/(Cu+Zn) = 3.

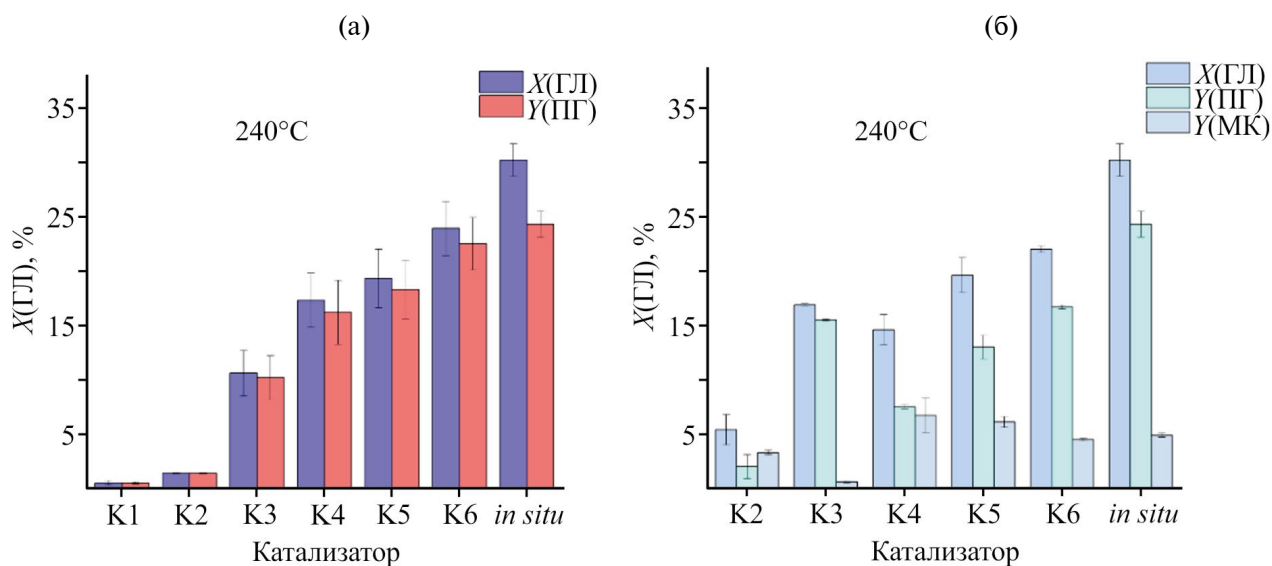


Рис. 3. Гидрогенолиз глицерина в присутствии катализаторов K1–K6 и Cu–ZnO-катализатора, сформированного в ходе реакции (*in situ*): (а) K1–K6 без 3 экв. КОН; (б) с 3 экв. КОН. Условия: $T = 240^\circ\text{C}$, $P = 3,0 \text{ МПа}$, $\tau = 4 \text{ ч}$, молярное соотношение ГЛ/Cu = 400. Для *in situ* катализатора в (а) и (б) молярное соотношение КОН/(Cu+Zn) = 3.

ПГ необходимо увеличить навеску катализатора минимум в 8 раз. Для катализатора К2 это было продемонстрировано нами в работе [22]. При молярном соотношении ГЛ/Cu = 50 за 5 ч $X_{\text{ГЛ}}$ составила 19,0% при 220°C.

Лабораторный катализатор К3 при температуре 240°C с добавкой КОН = 3 экв. (рис. 36) демонстрирует приемлемую активность: $X_{\text{ГЛ}}$ составила 14,6% при $S_{\text{ПГ}} = 92\%$. Для катализаторов К4–К6 оптимальные значения $X_{\text{ГЛ}}$ и $S_{\text{ПГ}}$ наблюдаются в случае отсутствия КОН. При 240°C $X_{\text{ГЛ}}$ растет в ряду К3 < К4 < К5 < К6 < *in situ*. Максимальные значения, наблюдаемые для К6 и катализатора, полученного *in situ*, равны 23,9 и 30,2%; при этом $Y_{\text{ПГ}}$ составляет 22,5 и 24,3% соответственно. Таким образом, увеличение температуры реакции с 200 до 240°C способствует протеканию реакции гидрогенолиза ГЛ; вместе с тем селективность по основному продукту – ПГ – остается фактически неизменной. Например, для катализатора К6 $S_{\text{ПГ}} = 95\%$ при 200°C и 94% – при 240°C. Катализатор, полученный *in situ*, продемонстрировал наилучшие значения $X_{\text{ГЛ}}$ при 220 и 240°C среди всех катализаторов, а при 200°C значение было сопоставимо только с К6.

Высокая активность Cu–ZnO-катализатора, сформированного *in situ*, обусловлена особой морфологией, отличающейся от морфологии катализаторов, полученных другими методами синтеза: более крупные медные наночастицы покрыты тонкими частицами оксида цинка, вследствие чего такой катализатор в рамках существующей классификации близок к обращено-фазовым катализаторам ZnO/Cu. Данное явление было подробно изучено авторами в предыдущей статье [17].

Физико-химические свойства медьсодержащих катализаторов

Поскольку подробная информация, касающаяся методов синтеза и особенностей физико-химических свойств промышленных катализаторов, не представлена в открытом доступе, невозможно составить полное представление и достоверно определить причины их разной активности в гидрогенолизе ГЛ. Тем не менее, используя комплекс физико-химических методов анализа катализаторов, можно попытаться объяснить различия (табл. 1).

Согласно методу ААС, катализатор К1 состоит на 53,0% из меди. Содержание Cr в К1 этим

методом не удалось определить, так как он находится в форме, которая не растворяется в HNO₃ (конц); его содержание определяли с помощью РФЛА (как и для катализатора К2). Это позволяет сделать вывод, что Cr в этих катализаторах представлен в оксидной форме. Помимо Cr, в катализаторе К1 содержится 14,9% цинка и 0,9% алюминия. Катализатор К2 представляет собой медь-хромитный катализатор. Он состоит из 52,1% меди, 31,2% хрома с небольшими добавками алюминия (0,5%) и магния (0,2%). Катализатор К3 более предсказуем по составу, так как получен в лабораторных условиях; как предполагалось, он состоит из меди (61,3%), цинка (1,3%) и алюминия (17,0%). В зарубежном катализаторе К4 найдены следующие металлы: Cu (42,6%), Al (10,0%), Mn (5,3%), ZnO (0,2%). Катализаторы К5 и К6, помимо меди (29,4 и 56,4% соответственно), содержат в значительных количествах Zn (52,5 и 27,0% соответственно) и немного Al (0,3 и 5,4% соответственно). Стоит отметить, что в К5 был найден Pb в количестве 0,2% (наличие Pb было подтверждено дополнительно РФЛА). Наличие свинца и хрома, который содержится в катализаторах К1 и К2 в значительных количествах, а в катализаторе К5 в небольших (0,3%), очень нежелательно, так как данные элементы токсичны. По процентному содержанию Cu и Zn катализатор К5 близок к катализатору *in situ*, однако уступает ему в активности в изученном интервале температур 200–240°C.

Фазовый состав активированных катализаторов К1–К6 и катализатора, полученного *in situ*, был исследован методом РФА. Медь в форме металла(0) была обнаружена в катализаторах К2–К6. В катализаторе, полученном в ходе гидрогенолиза ГЛ, медь представлена только в этой степени окисления. В катализаторе К1 Cu(0) наблюдалась в примесных количествах, что хорошо объясняет отсутствие активности в гидрогенолизе ГЛ, поскольку именно металлическая медь катализирует стадии дегидрирования и гидрирования. В катализаторе К2, помимо Cu(0), были найдены фазы CuCrO₂ (смешанный оксид Cu₂O(I) и Cr₂O₃) и небольшая примесь графита. В дифрактограмме лабораторного катализатора К3 не была найдена кристаллическая фаза Al₂O₃, а значит образующийся оксид представлен либо аморфной фазой, либо его частицы очень малы (меньше 5 нм) и не детектируются с помощью РФА. Катализатор К4, помимо Cu(0) и оксида меди(II) в примесных количествах, содержит

Таблица 1. Происхождение катализаторов, содержание металлов, определенное с помощью ААС и РФЛА, фазовый состав и полученные с помощью хемосорбции N_2O металлические поверхности (S_{Cu} , m^2/g -кат и S_{Cu} , m^2/g -Cu), дисперсность (D , %), расчетный средний размер частиц (d_{va} , нм)

Катализатор	Происхождение	Содержание металлов согласно ААС, мас. %							Фазовый состав согласно РФА	Хемосорбция N_2O			
		Cu	Zn	Cr	Al	Mg	Pb	Mn		S_{Cu} , m^2/g -кат	S_{Cu} , m^2/g -Cu	D , %	d_{va} , нм
K1	отечественный	53,0	14,9	16,6*	0,9	—	—	—	$CuCr_2O_4$, CuO , $ZnCr_2O_4$, Cu^{**} , C (графит)	46,2	87,1	13,4	8
K2	отечественный	52,1	—	31,2*	0,5	0,2	—	—	Cu, $CuCrO_2$, C (графит)	18,4	35,3	5,5	19
K3	лабораторный, получен методом соосаждения	61,3	1,3	—	17,0	—	—	—	Cu, CuO^{**} , Cu_2O^{**}	13,8	22,5	3,5	30
K4	зарубежный	42,6	0,2	—	10,0	—	—	5,3	Cu, CuO , Al_2CuO_4 , $CuMn_2O_4$	13,3	31,2	4,8	22
K5	зарубежный	29,4	52,5	0,3	0,3	—	0,2	—	Cu, ZnO, C (графит)	30,2	102,9	15,9	7
K6	зарубежный	56,4	27,0	—	5,4	0,2	—	—	Cu, CuO^{**} , Cu_2O^{**} , ZnO^{**} , C (графит)	18,9	33,6	5,2	20
<i>in situ</i> [17]	получен в ходе реакции	34,9	52,2	—	—	—	—	—	Cu, ZnO	2,5	7,1	1,1	94

* Данное значение было получено методом РФЛА, ** в небольших количествах.

шпинель состава $CuMn_2O_4$ и смешанный оксид CuO и $Al_2O_3-Al_2CuO_4$. Катализаторы K3 и K4 имеют близкие элементные составы, однако K3 уступает в активности во всем диапазоне исследованных температур. Данное различие может быть обусловлено наличием Mn в составе катализатора K4, так как известно, что марганец может оказывать промотирующий эффект в медьсодержащих катализаторах в реакциях гидрирования и гидрогенолиза [23]. Например, добавление 11 мол.% марганца позволило в 7 раз повысить активность в гидрировании этилацетата, в том числе за счет снижения энергии активации реакции [23]. Фазовый состав катализаторов K5, K6 и *in situ* фактически одинаков и представлен $Cu(0)$ и ZnO , за исключением наличия небольшой примеси оксидов меди в катализаторе K6.

Dasari *et al.* [15] продемонстрировали в своем исследовании, что активность медьсодержащих катализаторов существенно зависит от площади поверхности меди в нем. Для катализаторов K1–K6, а также катализатора *in situ* была определена площадь поверхности меди, дисперсность и расчетный (по сорбционным данным) размер частиц с помощью хемосорбции N_2O . Данный метод реализуется в два этапа: в начале происходит окисление медных катализаторов N_2O до Cu_2O , затем происходит программируемое восстановление Cu_2O до Cu с помощью $TiPb-H_2$.

Самые высокие значения дисперсности D_{Cu} наблюдались для катализаторов K1 и K5. Для них она составила 13,4 и 15,9% соответственно. При этом K1 не активен в гидрогенолизе ГЛ, поскольку значимость состава активной фазы превалирует над размерами частиц меди. Значения D_{Cu} для катализаторов K2, K3, K4 и K6 близки и равны 5,5, 3,5, 4,8 и 5,2% соответственно. Для всех катализаторов была определена площадь поверхности низкотемпературной адсорбции–десорбции азота по методу БЭТ. Для K1–K6 значения оказались характерными для такого типа катализаторов и находились в диапазоне 40–88 m^2/g (табл. A1, см. доп. материалы). Посчитанное число кислотных центров с помощью ТПД- NH_3 (10–97 $\mu\text{моль}/g$) для K1–K6 было соизмеримо друг с другом (табл. A2, см. доп. материалы).

Если сопоставить активность медьсодержащих катализаторов с предполагаемым составом,

то получится, что активность катализаторов увеличивается в ряду $\text{Cu}-\text{Cr}_2\text{O}_3 < \text{Cu}-\text{Al}_2\text{O}_3 < \text{Cu}-\text{ZnO}$, т.е. цинксодержащие катализаторы обладают наибольшей активностью в гидрогенолизе ГЛ.

Интересно, что несмотря на очень высокую дисперсность — 15,9% для К5 в сравнении с К6, равной 5,2%, конверсия ГЛ выше для К6 в 3,5 раза в случае $T = 200^\circ\text{C}$, на 33% — в случае $T = 220^\circ\text{C}$, на 19% — в случае $T = 240^\circ\text{C}$. Объяснить это можно следующим образом. Во-первых, вероятно, что для нанесенных катализаторов реакция гидрогенолиза ГЛ относится к подтипу реакций, в котором максимальной удельной активностью обладают частицы промежуточного размера, а не самого маленького [24]. Во-вторых, превалирующий эффект может оказывать другое физико-химическое явление, а не размер частиц; например, из рентгенограмм было обнаружено, что рефлексы меди в катализаторе К6 несколько смещены относительно своих стандартных значений, что может свидетельствовать о внедрении в кристаллическую решетку меди других элементов и в результате значительно увеличивать активность катализатора. В то же время стоит отметить, что при 240°C средние значения $X_{\text{ГЛ}}$ для К5 близки к значению для К6 (19,3 и 23,9% соответственно). Рост $X_{\text{ГЛ}}$ в 6 раз при переходе температуры с 200 до 240°C демонстрирует, что для К5 предпочтительнее более высокие температуры при проведении гидрирования и гидрогенолиза.

ВЫВОДЫ

Проведено сравнительное исследование каталитической активности полученного *in situ* $\text{Cu}-\text{ZnO}$ катализатора, пяти медьсодержащих катализаторов отечественного, зарубежного производства и одного, полученного в лабораторных условиях, в гидрогенолизе ГЛ при $T = 200, 220, 240^\circ\text{C}$ без добавки и с добавкой гидроксида калия. Основной продукт гидрогенолиза ГЛ — ПГ, побочные — ЭГ и МК. Среди всех изученных катализаторов при 220 и 240°C наибольшей активностью обладает катализатор, полученный *in situ*, а при 200°C активность катализатора *in situ* сравнима только с зарубежным катализатором состава $\text{Cu}-\text{ZnO}$ (К6).

Был установлен элементный и фазовый состав всех используемых катализаторов. Определена дисперсность, поверхность меди и расчетный

средний размер медных частиц. Изученные промышленные катализаторы и лабораторный обладали высокой дисперсностью ($D_{\text{Cu}} = 3,5-15,9\%$). Показано, что введение 5,3 масс. % Мп в форме CuMn_2O_4 в состав катализатора $\text{Cu}-\text{Al}_2\text{O}_3$ позволяет увеличить ХГЛ почти в 2 раза в интервале $T = 200-240^\circ\text{C}$. Была определена связь активности катализатора с предполагаемым составом: активность увеличивается в ряду $\text{Cu}-\text{Cr}_2\text{O}_3 < \text{Cu}-\text{Al}_2\text{O}_3 < \text{Cu}-\text{ZnO}$. Установлено, что необходимым условием для успешного проведения гидрогенолиза ГЛ является наличие $\text{Cu}(0)$ в составе катализатора.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность сотрудникам ИНХС РАН: в.н.с. Р.С. Борисову за проведение анализа жидкой фазы методом ГХ/МС, г.с. Е.В. Афокиной за проведение атомно-адсорбционного анализа, с.н.с. И.С. Левину за проведение рентгенофазового анализа, г.с. С.Е. Сорокину за проведение рентгенофлуоресцентного анализа образцов медьсодержащих катализаторов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-00252, <https://rscf.ru/project/22-13-00252/>

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

А.Л. Максимов — главный редактор журнала «Нефтехимия». Остальные авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Порукова Юлиана Ивановна, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3452-8009>

Самойлов Вадим Олегович, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2455-8765>

Шаманаев Иван Владимирович, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2583-3183>

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

Максимов Антон Львович, д.х.н., акад. РАН, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-9297-4950>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nakagawa Y., Tomishige K. Heterogeneous catalysis of the glycerol hydrogenolysis // *Catal. Sci. Technol.* 2011. V. 1. P. 179–190.
<https://doi.org/10.1039/c0cy00054j>
2. Zhao H., Zheng L., Li X., Chen P., Hou Z. Hydrogenolysis of glycerol to 1,2-propanediol over Cu-based catalysts: A short review // *Catal. Today.* 2020. V. 355. P. 84–95.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.03.011>
3. Maris E.P., Davis R.J. Hydrogenolysis of glycerol over carbon-supported Ru and Pt catalysts // *J. Catal.* 2007. V. 249, № 2. P. 328–337.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2007.05.008>
4. Guo L., Zhou J., Mao J., Guo X., Zhang S. Supported Cu catalysts for the selective hydrogenolysis of glycerol to propanediols // *Appl. Catal. A: Gen.* 2009. V. 367, № 1–2. P. 93–98.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.07.040>
5. Kumar P., Shah A.K., Lee J.H., Park Y.H., Štanger U.L. Selective hydrogenolysis of glycerol over bifunctional copper-magnesium-supported catalysts for propanediol synthesis // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2020. V. 59, № 14. P. 6506–6516.
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b06978>
6. Wang S., Liu H. Selective hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol on Cu–ZnO catalysts // *Catal. Lett.* 2007. V. 117. P. 62–67.
<https://doi.org/10.1007/s10562-007-9106-9>
7. Balaraju M., Rekha V., Sai Prasad P.S., Prasad R.B.N., Lingaiah N. Selective hydrogenolysis of glycerol to 1,2 propanediol over Cu–ZnO catalysts // *Catal. Lett.* 2008. V. 126. P. 119–124.
<https://doi.org/10.1007/s10562-008-9590-6>
8. Gao Q., Xu B., Tong Q., Fan Y. Selective hydrogenolysis of raw glycerol to 1,2-propanediol over Cu–ZnO catalysts in fixed-bed reactor // *Biosci. Biotechnol. Biochem.* 2016. V. 80, № 2. P. 215–220.
<https://doi.org/10.1080/09168451.2015.1088372>
9. Bienholz A., Hofmann H., Claus P. Selective hydrogenolysis of glycerol over copper catalysts both in liquid and vapour phase: correlation between the copper surface area and the catalyst's activity // *Appl. Catal. A: Gen.* 2011. V. 391, № 1–2. P. 153–157.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2010.08.047>
10. Bienholz A., Schwab F., Claus P. Hydrogenolysis of glycerol over a highly active CuO/ZnO catalyst prepared by an oxalate gel method: Influence of solvent and reaction temperature on catalyst deactivation // *Green Chem.* 2010. V. 12. P. 290–29.
<https://doi.org/10.1039/b914523k>
11. Kim N.D., Oh S., Joo J.B., Jung K.S., Yi J. The promotion effect of Cr on copper catalyst in hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol // *Top. Catal.* 2010. V. 53. P. 517–522.
<https://doi.org/10.1007/s11244-010-9480-1>
12. Dmitriev G.S., Melchakov I.S., Samoilov V.O., Ramazanov D.N., Zhanaveskin L.N. Synthesis of 1,2-propylene glycol in a continuous down-flow fixed-bed reactor with Cu/Al₂O₃ catalyst // *ChemistrySelect.* 2022. V. 7, № 10. ID e202104257.
<https://doi.org/10.1002/slct.202104257>
13. Дмитриев Г.С., Хаджиев В.И., Николаев С.А., Эзжселенко Д.И., Мельчаков И.С., Занавескин Л.Н. Медьсодержащие катализаторы в жидкофазном гидрогенолизе глицерина // *Нефтехимия.* 2020. Т. 60, № 5. С. 679–685.
<https://doi.org/10.31857/S0028242120050081>
[Dmitriev G.S., Khadzhiev V.I., Nikolaev S.A., Ezzhelenko D.I., Mel'chakov I.S., Zhanaveskin L.N. Copper-containing catalysts in the liquid-phase hydrogenolysis of glycerol // *Petrol. Chemistry.* 2022. V. 60. P. 1066–1072.
<https://doi.org/10.1134/S096554412009008X>
14. Nanda M.R., Yuan Z., Shui H., Xu C. Selective hydrogenolysis of glycerol and crude glycerol (a by-product or waste stream from the biodiesel industry) to 1,2-propanediol over B₂O₃ promoted Cu/Al₂O₃ catalysts // *Catalysts.* 2017 V. 7, № 7. ID 16.
<https://doi.org/10.3390/catal7070196>
15. Dasari M.A., Kiatsimkul P.P., Sutterlin W.R., Suppes G.J. Low-pressure hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol // *Appl. Catal. A: Gen.* 2005. V. 281, № 1–2. P. 225–231.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2004.11.033>
16. Xiao Z., Wang X., Xiu J., Wang Y., Williams C.T., Liang C. Synergetic effect between Cu⁰ and Cu⁺ in the Cu–Cr catalysts for hydrogenolysis of glycerol // *Catal. Today.* 2014. V. 234. P. 200–207.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2014.02.025>
17. Porukova I., Samoilov V., Lavrentev V., Ramazanov D., Maximov A. Hydrogenolysis of bio-glycerol over in situ generated nanosized Cu–ZnO catalysts // *Catalysts.* 2024. V. 14, № 12. ID 908.
<https://doi.org/10.3390/catal14120908>
18. Li T., Fu C., Qi J., Pan J., Chen S., Lin J. Effect of zinc incorporation manner on a Cu–ZnO–Al₂O₃ glycerol hydrogenation catalyst // *Reac. Kinet. Mech. Cat.* 2013. V. 109. P. 117–131.
<https://doi.org/10.1007/s11144-012-0538-x>
19. Zhou Z., Li X., Zeng T., Hong W., Cheng Z., Yuan W. Kinetics of hydrogenolysis of glycerol to propylene glycol over Cu–ZnO–Al₂O₃ catalysts // *Chin. J. Chem. Eng.* 2010. V. 18, № 3. P. 384–390.
[https://doi.org/10.1016/S1004-9541\(10\)60235-2](https://doi.org/10.1016/S1004-9541(10)60235-2)

20. *Gandarias I., Arias P.L., Reques J., El Doukkali M., Güemez M.B.* Liquid-phase glycerol hydrogenolysis to 1,2-propanediol under nitrogen pressure using 2-propanol as hydrogen source // *J. Catal.* 2011. V. 282, № 1. P. 237–247.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2011.06.020>
21. *Moreira A.B.F., Bruno A.M., Souza M.M.V.M., Manfro R.L.* Continuous production of lactic acid from glycerol in alkaline medium using supported copper catalysts // *Fuel Process. Technol.* 2016. V. 144. P. 170–180.
<https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2015.12.025>
22. *Porukova I., Samoilov V., Ramazanov D., Kniazeva M., Maximov A.* In situ-generated, dispersed Cu catalysts for the catalytic hydrogenolysis of glycerol // *Molecules.* 2022. V. 27, № 24. ID 8778.
<https://doi.org/10.3390/molecules27248778>
23. *Beerthuis R., Visser N.L., van der Hoeven J.E.S., Ngene P., Deeley J.M.S., Sunley G.J., de Jong K.P., de Jongh P.E.* Manganese oxide promoter effects in the copper-catalyzed hydrogenation of ethyl acetate // *J. Catal.* 2021. V. 394. P. 307–315.
<https://doi.org/10.1016/j.jcat.2020.11.003>
24. *Бухтияров В.И., Слинько М.Г.* Металлические наносистемы в катализе // *Успехи химии.* 2001. Т. 70, № 2. С. 167–181.
<https://doi.org/10.1070/RC2001v070n02ABEH000637>
[*Bukhtiyarov V.I., Slin'ko M.G.* Metallic nanosystems in catalysis // *Russ. Chem. Rev.* 2001. V. 70, № 2. P. 147–159.
<https://doi.org/10.1070/RC2001v070n02ABEH000637>]