

ВЛИЯНИЕ РАСТВОРИТЕЛЯ НА ГИДРОПРЕВРАЩЕНИЯ ТЕРЕФТАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ НА ОКСИДАХ МОЛИБДЕНА И ВОЛЬФРАМА

© М. Мухтарова, М. А. Голубева*

Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиева РАН,
119991, ГСП-1, г. Москва, Ленинский пр., д. 29

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

Поступила в Редакцию 17 октября 2024 г.

После доработки 13 декабря 2024 г.

Принята к публикации 13 декабря 2024 г.

Катализаторы на основе оксидов молибдена и вольфрама получены in situ из карбониллов соответствующих металлов в процессе гидропревращений терефталевой кислоты и исследованы методами рентгенофазового анализа и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Для проведения гидропревращений выбраны различные растворители, присутствие которых по-разному влияет на формирование катализатора и его активных центров, а также на превращения терефталевой кислоты. Среди неполярных растворителей выбран додекан, как один из наиболее часто используемых растворителей для деоксигенации, и тетралин — растворитель, обладающий H-донорными свойствами. Среди полярных растворителей выбран H-донорный растворитель этиленгликоль и вода — растворитель, наиболее соответствующий принципам «зеленой химии». Конверсия терефталевой кислоты при 350°C, начальном давлении водорода 5 МПа при использовании обоих катализаторов и проведении реакции в течение 6 ч превышает 85% во всех растворителях. Наибольшая селективность по ароматическим углеводородам достигается при использовании тетралина в качестве растворителя и WO₃ в качестве катализатора и составляет 97% при конверсии терефталевой кислоты 99%. При использовании воды в качестве растворителя наблюдается наименьшая селективность по ароматическим углеводородам (45–48%) как в присутствии MoO₃, так и в присутствии WO₃ при конверсии терефталевой кислоты 85%.

Ключевые слова: оксид молибдена; оксид вольфрама; гидродеоксигенация; терефталевая кислота; ароматические углеводороды; додекан; тетралин; этиленгликоль; вода; гетерогенный катализ

DOI: 10.31857/S0044461824070077; EDN: QDJOUV

Терефталевая кислота является сырьем для производства полиэтилентерефталата и других полиэфиров [1]. Полиэтилентерефталат — третий в мире по распространенности полимер, используемый для изготовления упаковки [2]. Он является основным сырьем для производства пластиковых бутылок. Увеличение потребления пластика и отсутствие его централизованной переработки приводит к глобальному загрязнению окружающей среды пластиком. Одним из существующих способов переработки пластика является химическая и, в частности, каталитическая переработка, которая позволяет осуществлять превращения пластика в различные ценные химиче-

ские вещества с высокой добавленной стоимостью продукта.

Среди гетерогенных катализаторов, использующихся для переработки кислородсодержащих полимеров, наиболее часто применяют такие, где активным компонентом является металл платиновой группы [3]. К недостаткам этих катализаторов можно отнести высокую стоимость, а также низкую селективность в отношении ароматических соединений вследствие высокой гидрирующей активности. В качестве альтернативных катализаторов рассматриваются соединения таких переходных металлов, как никель, кобальт, молибден и вольфрам, характеризу-

ющиеся низкой стоимостью, бифункциональностью и активностью в деоксигенации [4]. В настоящей работе предлагается использовать катализаторы на основе оксидов молибдена и вольфрама, которые по сравнению с другими соединениями переходных металлов являются более устойчивыми в условиях деоксигенации. Эти катализаторы обладают кислотными свойствами за счет образования кислотных центров Льюиса и Бренстеда [5, 6]. Также в среде водорода на их поверхности образуются кислородные вакансии, на которых протекают реакции не только гидрогенолиза, но и гидрирования [6, 7].

Ранее нами была показана возможность получения оксидов молибдена и вольфрама *in situ* из соответствующих карбониллов в среде перерабатываемых модельных кислородсодержащих соединений биомассы при использовании додекана в качестве растворителя [8, 9]. Образующиеся катализаторы проявляли активность в гидродеоксигенации ароматических кислородсодержащих субстратов и были селективны в отношении ароматических углеводов. В настоящей работе данный подход к *in situ* формированию оксидов был применен при использовании терефталевой кислоты в качестве субстрата. В качестве растворителей помимо додекана использовали тетралин и этиленгликоль, которые являются Н-донорными растворителями, что может оказывать дополнительное влияние на восстановление катализатора и формирование кислородных вакансий, а также на деоксигенацию субстрата. Также в качестве растворителя использовали воду, которая является наиболее экологичным растворителем из представленных. Использование этиленгликоля и воды также должно облегчить отделение ароматических углеводов из реакционной среды ввиду различной полярности продуктов и растворителя.

Цель работы — оценка возможности гидропревращения терефталевой кислоты с использованием каталитических систем, содержащих оксиды молибдена и вольфрама, сформированные *in situ*, в среде различных растворителей.

Экспериментальная часть

В работе были использованы карбонил молибдена [$\omega(\text{Mo})$ 36.5–37.5%, ОАО «Редкинский опытный завод»], карбонил вольфрама [$\omega(\text{W})$ 51–52%, ОАО «Редкинский опытный завод»], терефталевая кислота (>98%, «Полиэф»), додекан (99%, кат. номер 117592500, Acros Organics), тетралин (>98%, кат. номер TE02401000, Scharlau), этиленгликоль (>99%,

ООО «Компонент-Реактив»), вода дистиллированная, изопропиловый спирт (> 99.8%, ООО «Компонент-Реактив»), диметилсульфоксид (> 99.8%, ООО «Компонент-Реактив»), петролейный эфир (техн., ООО «Компонент-Реактив»), ацетон (техн., ООО «Компонент-Реактив»), H_2 ($\geq 98\%$, Air Liquide), Ar ($\geq 98\%$, Air Liquide), He (99.999%, Air Liquide).

Для проведения каталитических экспериментов в автоклав из нержавеющей стали загружали смесь 109.2 мг терефталевой кислоты, 1.5 г растворителя (додекан, тетралин, вода, этиленгликоль) и карбонила металла [$\text{Mo}(\text{CO})_6$ или $\text{W}(\text{CO})_6$]. Оксиды MoO_x и WO_x формировались *in situ* из карбониллов. Гидропревращения терефталевой кислоты изучали при 350°C, начальном давлении H_2 5 МПа, в течение 6 ч при постоянном перемешивании (7000 об·мин⁻¹) и мольном отношении субстрат:металл = 5. После реакции катализатор отделяли от жидких продуктов центрифугированием. Терефталевую кислоту, которая оставалась в осадке, отделяли от катализатора растворением в диметилсульфоксиде. Катализатор промывали петролейным эфиром и ацетоном, сушили и хранили в атмосфере аргона. Жидкие продукты анализировали методами газожидкостной хроматографии и хроматомасс-спектрометрии. К продуктам реакции, где в качестве растворителя был использован этиленгликоль, добавляли изопропиловый спирт для гомогенизации раствора. Продукты реакции, где в качестве растворителя была использована вода, перед проведением анализа экстрагировали этилацетатом. Качественный анализ продуктов проводили с помощью хроматомасс-спектрометра Thermo Scientific ISQ 7000 (Thermo Fisher Scientific), оснащенного капиллярной колонкой Restek 5XI-17SIL MS CAP (30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм). Гелий был использован в качестве газа-носителя. Режим работы хроматографа: температура инжектора 300°C, начальная температура термостата хроматографа 50°C (выдержка — 5 мин), нагрев со скоростью 15 град·мин⁻¹ до 220°C (выдержка — 0 мин), нагрев со скоростью 20 град·мин⁻¹ до 270°C (выдержка — 10 мин). Режим работы масс-спектрометра: энергия ионизации электронами 70 эВ, температура источника ионов 200°C, температура трансферной линии 250°C, сканирование в диапазоне 10–700 Да. С целью идентификации компонентов использовали базы данных NIST/EPA/NIH. Количественный анализ проводили с использованием газожидкостного хроматографа Кристаллюкс 4000М (ООО «Научно-производственная фирма «Мета-хром») с пламенно-ионизационным детектором и капиллярной ко-

лонкой Optima-1 (25 м × 0.32 мм × 0.35 мкм). Гелий был использован в качестве газа-носителя. Конверсия

терефталевой кислоты (%) и селективность (%) по продуктам реакции были определены по формулам

$$\text{Конверсия (\%)} = \frac{\text{Потребленное количество терефталевой кислоты, моль}}{\text{Исходное количество терефталевой кислоты, моль}} \cdot 100\%, \quad (1)$$

$$\text{Селективность (\%)} = \frac{\text{Образовавшийся продукт, моль}}{\sum \text{все продукты, моль}} \cdot 100\%. \quad (2)$$

Катализаторы исследовали методами рентгенофазового анализа и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Данные о фазовом составе катализаторов были получены методом рентгенофазового анализа с использованием дифрактометра Rigaku Rotaflex RU-200 (Rigaku Corp.) с излучением CuK_α . 2θ варьировали в диапазоне 20° – 100° с шагом сканирования 0.04° и скоростью сканирования $1^\circ/\text{мин}$. Качественный фазовый состав определяли с помощью справочной базы данных ICDD PDF-2 по дифракционным картинам порошков. Поверхностный состав катализаторов исследовали методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии с использованием электронного спектрометра PREVAC EA15 (Prevac; излучение AlK_α , $h\nu = 1486.74$ эВ, 150 Вт). Деконволюцию спектров проводили с помощью программы PeakFit.

Обсуждение результатов

Оксидные катализаторы, полученные в неполярном и полярном растворителях (тетралине и этиленгликоле), были исследованы физико-химическими методами анализа. Методом рентгенофазового анализа (рис. 1) в MoO_x катализаторе, сформированном в этиленгликоле, установлено наличие как MoO_2 (PDF № 50-739), так и MoO_3 (PDF № 47-1081) кристаллических фаз, в то время как в тетралине подтверждено образование только кристаллической фазы MoO_3 . В обоих катализаторах выявлено наличие аморфной составляющей. В катализаторе WO_x , полученном в этиленгликоле, установлено образование кристаллической фазы $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ (PDF № 71-2450). В катализаторе, полученном в тетралине, подтверждено образование фазы WO_3 (PDF № 76-1734). Аморфная составляющая также присутствует в обоих катализаторах. Образование в этиленгликоле фаз MoO_2 и $\text{W}_{18}\text{O}_{49}$ со степенями окисления металла +4 и +5 соответственно свидетельствует о том, что восстановление катализатора происходит в большей степени в этиленгликоле, чем в тетралине.

Электронные состояния атомов на поверхности катализаторов были изучены методом рентгенов-

ской фотоэлектронной спектроскопии (см. таблицу). В спектре MoO_x в области $\text{Mo}3d$ идентифицированы состояния, относящиеся к Mo^{6+} , Mo^{5+} и Mo^{4+} в оксидах молибдена.* На поверхности катализатора преобладает фаза оксида молибдена MoO_3 , что соотносится с результатами, полученными с помощью рентгенофазового анализа. В спектре WO_x в области $\text{W}4f$ идентифицированы состояния, относящиеся к W^{6+} , W^{5+} и W^{4+} в оксидах вольфрама. Преобладание на поверхности катализатора оксида WO_3 также соотносится с результатами рентгенофазового анализа. Деконволюцией спектров MoO_x и WO_x в области $\text{O}1s$ идентифицированы состояния, соответствующие энергиям связи кислорода с металлом M—O , M—OH ($\text{M} = \text{Mo}$ или W), а также кислородным вакансиям (см. таблицу) [10]. Связь кислорода с металлом M—OH образуется за счет адсорбции OH- групп из кислородсодержащего субстрата, растворителя или воды, получающейся в результате деоксигенации субстрата [11]. Показано, что количество кислородных вакансий, оцененное методом РФЭС, больше в катализаторе MoO_x , чем в WO_x .

В спектрах обоих катализаторов идентифицированы такие же электронные состояния, что и в спектрах катализаторов, сформированных в тетралине. Как и для образцов, полученных в тетралине, содержание кислородных вакансий в спектре MoO_x , оцененное методом РФЭС, больше, чем в случае WO_x . Также установлено, что содержание кислородных вакансий в спектрах катализаторов, сформированных в тетралине, превышает содержание кислородных вакансий в спектрах катализаторов, сформированных в этиленгликоле. Содержание OH- групп на поверхности катализаторов, сформированных в этиленгликоле, превышает содержание OH- групп на поверхности катализаторов, сформированных в тетралине, что обусловлено наличием в этиленгликоле гидроксильных групп.

* Naumkin A. V., Kraut-Vass A., Gaarenstroom S. W., Powell C. J. NIST X-ray photoelectron spectroscopy database, version 5.0 // National Institute of Standards and Technology. Gaithersburg, 2023. <http://dx.doi.org/10.18434/T4T88K>

Электронные состояния на поверхности молибден- и вольфрамсодержащих катализаторов,
полученных в различных растворителях

Состояние	Область	Энергия связи, эВ	Содержание, %	Общее содержание, %
Растворитель — тетралин				
Mo ⁴⁺	3d _{5/2}	231.9	12	17
	3d _{3/2}	235.1	5	
Mo ⁵⁺	3d _{5/2}	232.1	10	18
	3d _{3/2}	235.3	8	
Mo ⁶⁺	3d _{5/2}	233.0	42	65
	3d _{3/2}	236.1	23	
Mo—O	O1s	529.7	22	
Кислородные вакансии	O1s	530.9	27	
Mo—OH	O1s	532.1	51	
W ⁴⁺	4f _{7/2}	33.7	7	13
	4f _{5/2}	35.9	6	
W ⁵⁺	4f _{7/2}	34.4	6	11
	4f _{5/2}	36.6	5	
W ⁶⁺	4f _{7/2}	34.8	39	76
	4f _{5/2}	36.9	37	
W—O	O1s	530.0	39	
Кислородные вакансии	O1s	530.6	16	
W—OH	O1s	531.3	45	
Растворитель — этиленгликоль				
Mo ⁴⁺	3d _{5/2}	232.4	8	15
	3d _{3/2}	235.6	7	
Mo ⁵⁺	3d _{5/2}	234.0	6	9
	3d _{3/2}	237.1	3	
Mo ⁶⁺	3d _{5/2}	233.1	47	76
	3d _{3/2}	236.1	29	
Mo—O	O1s	530.8	21	
Кислородные вакансии	O1s	531.8	8	
Mo—OH	O1s	532.2	71	
W ⁴⁺	4f _{7/2}	33.5	7	13
	4f _{5/2}	35.7	6	
W ⁵⁺	4f _{7/2}	34.4	6	11
	4f _{5/2}	36.6	5	
W ⁶⁺	4f _{7/2}	34.6	41	76
	4f _{5/2}	36.7	35	
W—O	O1s	530.9	17	
Кислородные вакансии	O1s	531.4	5	
W—OH	O1s	532.1	78	

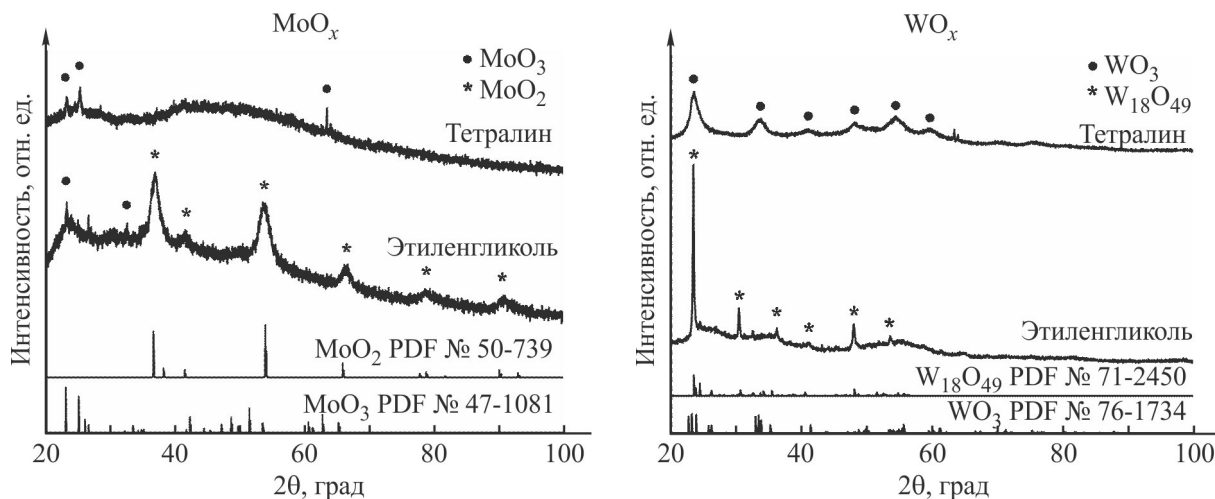


Рис. 1. Дифрактограммы MoO_x и WO_x , полученных *in situ* в тетралине и этиленгликоле.

Каталитическая активность *in situ* сформированных оксидов молибдена и вольфрама была исследована в гидропревращениях терефталевой кислоты. В своей структуре терефталевая кислота содержит ароматическое кольцо, благодаря чему может быть преобразована в ароматические углеводороды, такие как бензол, толуол и ксилолы, которые могут быть использованы в качестве растворителей, компонентов бензина, сырья для нефтехимии, органического синтеза и производства полимеров [12]. Образование ароматических углеводородов происходит в результате прямой деоксигенации или декарбоксилирования. В случае протекания реакции по второму пути происходит промежуточное образование *n*-метилбензойной и бензойной кислот.

Исследовано влияние катализатора и растворителей на конверсию терефталевой кислоты и селективность по продуктам полной и неполной деоксигенации (рис. 2). При использовании обеих

каталитических систем конверсия терефталевой кислоты превышает 85%. Наибольшая конверсия (99%) терефталевой кислоты достигнута с использованием WO_x в качестве катализатора и тетралина в качестве растворителя. Селективность по ароматическим углеводородам снижается при использовании растворителей в ряду додекан $\approx$ тетралин $>$ этиленгликоль $>$ вода. Такая зависимость может быть обусловлена тем, что присутствие в реакционной среде избытка кислородсодержащих соединений, в данном случае растворителей, способствует образованию кислородных вакансий в меньшей степени, так как для удаления с поверхности большего количества адсорбированных кислородсодержащих соединений требуется большее количество водорода.

Этиленгликоль является Н-донорным растворителем, а тетралин может быть как Н-донорным, так и Н-акцепторным растворителем, что также может влиять на протекание реакции. Методом хромато-

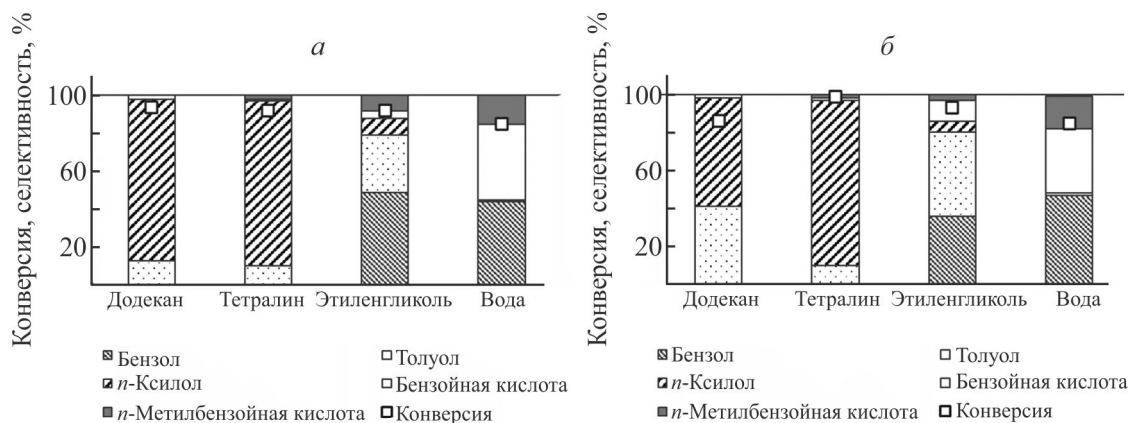


Рис. 2. Конверсия терефталевой кислоты и селективность по продуктам реакции в различных растворителях в присутствии: *a* — MoO_x , *б* — WO_x .

масс-спектрометрии подтверждено образование ацетальдегида из этиленгликоля, а также нафталина из тетралина в процессе гидропревращений терефталевой кислоты, что свидетельствует об образовании дополнительного количества водорода при использовании данных растворителей. Помимо нафталина из тетралина также образуется декалин, но в значительно меньших количествах, из чего можно сделать вывод, что в условиях гидропревращений терефталевой кислоты тетралин выступает в качестве Н-донорного растворителя. Конверсии и селективности по продуктам в додекане и тетралине при использовании MoO_x в качестве катализатора сопоставимы. Сравнение продуктов реакции в системах, содержащих WO_x , показывает, что в тетралине преобладающим продуктом реакции является *n*-ксилол, в то время как в додекане продуктами, образующимися с наибольшими селективностями, являются как *n*-ксилол, так и толуол. Таким образом, в присутствии меньшего количества водорода протекает не только прямая деоксигенация, но и декарбоксилирование. Потребление водорода в реакциях гидропревращений карбоновых кислот увеличивается в следующем порядке: декарбоксилирование > декарбонилирование > прямая деоксигенация [13]. Сравнение селективности по продуктам декарбоксилирования в этиленгликоле и воде также показывает более высокую селективность в этиленгликоле при использовании обоих катализаторов. Кроме того, в воде наблюдается наименьшая конверсия терефталевой кислоты, наименьшая селективность по ароматическим углеводородам и наибольшая селективность по таким кислородсодержащим соединениям, как бензойная и *n*-метилбензойная кислоты. Это может быть связано с дезактивацией катализатора в водной среде за счет образования кокса на его поверхности [14].

Использование MoO_x в неполярных растворителях в большей степени способствует протеканию прямой деоксигенации с образованием *n*-ксилола, в то время как в системах, содержащих WO_x , протекает как прямая деоксигенация, так и декарбоксилирование. Более высокое содержание кислородных вакансий на поверхности MoO_x катализатора свидетельствует о доступности активных центров деоксигенации, благодаря чему *n*-ксилол является основным продуктом гидропревращений терефталевой кислоты в присутствии MoO_x и образуется в значительных количествах. Использование полярных растворителей приводит к тому, что число образующихся кислородных вакансий на поверхности катализаторов снижается по сравнению с использованием неполярных растворителей, в результате чего декарбоксилирование явля-

ется преобладающим маршрутом гидропревращений терефталевой кислоты.

Выводы

Использование карбониллов молибдена и вольфрама *in situ* в ходе гидропревращений терефталевой кислоты способствует образованию кристаллических оксидов молибдена и вольфрама при 350°C и начальном давлении водорода 5 МПа. Сформированные катализаторы позволяют селективно получать смесь ароматических углеводородов (бензол, толуол, *n*-ксилол). Использование неполярных растворителей способствует преимущественному протеканию прямой деоксигенации с образованием *n*-ксилола. Использование полярных растворителей — протеканию декарбоксилирования или протеканию как прямой деоксигенации, так и декарбоксилирования. Варьируя растворитель, можно получать селективно те или иные ароматические углеводороды. Несмотря на то что вода является более желательным с точки зрения экологии растворителем, достичь высокой селективности по ароматическим углеводородам не удается. В случае использования воды из терефталевой кислоты образуется бензойная кислота с селективностью до 40% в каталитической системе, содержащей MoO_x , поэтому данную систему можно рассмотреть в дальнейшем для селективного получения бензойной кислоты (промежуточного соединения для органического и нефтехимического синтеза), используя более мягкие условия реакции.

Благодарности

Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП «Аналитический центр проблем глубокой переработки нефти и нефтехимии ИНХС РАН». Авторы выражают благодарность к.х.н. в.н.с. ИНХС РАН А. В. Чистякову за предоставление тетралина и м.н.с. ИНХС РАН П. А. Михайлову за предоставление терефталевой кислоты.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания ИНХС РАН (тема 5).

Конфликт интересов

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

Информация об авторах

Мухтарова Мариям

ORCID <https://orcid.org/0000-0003-1215-6136>

Голубева Мария Андреевна, к.х.н.

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-3741-7833>

Список литературы

- [1] *Luttrell W. E., Hester R. L.* Terephthalic acid // *J. Chem. Health Saf.* 2016. V. 23. P. 49–52.
<https://doi.org/10.1016/j.jchas.2016.09.005>
- [2] *Nisticò R.* Polyethylene terephthalate (PET) in the packaging industry // *Polym. Test.* 2020. V. 90. ID 106707.
<https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2020.106707>
- [3] *Wang N., Liu J., Liu S., Liu G.* Hydrodeoxygenation of oxygen-containing aromatic plastic wastes into cycloalkanes and aromatics // *ChemPlusChem.* 2024. V. 89. ID e202400190.
<https://doi.org/10.1002/cplu.202400190>
- [4] *Golubeva M. A., Maximov A. L.* Transition metal compounds in the hydrodeoxygenation of biomass derivatives // *Renewable Sustainable Energy Rev.* 2025. V. 210. ID 115153.
<https://doi.org/10.1016/j.rser.2024.115153>
- [5] *Yan Z., Fan J., Zuo Z., Li Z., Zhang J.* NH₃ adsorption on the Lewis and Bronsted acid sites of MoO₃ (010) surface: A cluster DFT study // *Appl. Surf. Sci.* 2014. V. 288. P. 690–694.
<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.10.105>
- [6] *Jiang S., Ji N., Diao X., Li H., Rong Y., Lei Y., Yu Z.* Vacancy engineering in transition metal sulfide and oxide catalysts for hydrodeoxygenation of lignin-derived oxygenates // *ChemSusChem.* 2021. V. 14. P. 4377–4396. <https://doi.org/10.1002/cssc.202101362>
- [7] *Zhang X., Tang J., Zhang Q., Liu Q., Li Y., Chen L., Wang C., Ma L.* Hydrodeoxygenation of lignin-derived phenolic compounds into aromatic hydrocarbons under low hydrogen pressure using molybdenum oxide as catalyst // *Catal. Today.* 2019. V. 319. P. 41–47.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.03.068>
- [8] *Mukhtarova M., Golubeva M., Sadovnikov A., Maximov A.* Guaiacol to aromatics: Efficient transformation over in situ-generated molybdenum and tungsten oxides // *Catalysts.* 2023. V. 13. ID 263.
<https://doi.org/10.3390/catal13020263>
- [9] *Mukhtarova M., Golubeva M. A., Sadovnikov A. A., Maximov A. L.* Selective hydroprocessing of diphenyl ether into benzene over in situ generated MoO_x and WO_x // *Appl. Catal. B.* 2024. V. 351. ID 123999.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2024.123999>
- [10] *Choi J. G., Thompson L. T.* XPS study of as-prepared and reduced molybdenum oxides // *Appl. Surf. Sci.* 1996. V. 93. P. 143–149.
[https://doi.org/10.1016/0169-4332\(95\)00317-7](https://doi.org/10.1016/0169-4332(95)00317-7)
- [11] *Zhang X., Tang J., Zhang Q., Liu Q., Li Y., Chen L., Wang C., Ma L.* Hydrodeoxygenation of lignin-derived phenolic compounds into aromatic hydrocarbons under low hydrogen pressure using molybdenum oxide as catalyst // *Catal. Today.* 2019. V. 319. P. 41–47.
<https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.03.068>
- [12] *Tan T., Wang W., Zhang K., Zhan Z., Deng W., Zhang Q., Wang Y.* Upcycling plastic wastes into value-added products by heterogeneous catalysis // *ChemSusChem.* 2022. V. 15. ID e202200522.
<https://doi.org/10.1002/cssc.202200522>
- [13] *Xin H., Guo K., Yang H., Hu C.* Production of high-grade diesel from palmitic acid over activated carbon-supported nickel phosphide catalysts // *Appl. Catal. B.* 2016. V. 187. P. 375–385.
<https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.01.051>
- [14] *Moodley D. J., Van Schalkwyk C., Spamer A., Botha J. M., Datye A. K.* Coke formation on WO₃/SiO₂ metathesis catalysts // *Appl. Catal. A.* 2007. V. 318. P. 155–159.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.10.053>