

УДК 54.473

## СИНТЕЗ N-МЕТИЛАНИЛИНА НА МОЛЕКУЛЯРНО-СИТОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

© 2016 г. М. В. Белова<sup>1</sup>, О. А. Пономарева<sup>1,2</sup>, И. И. Иванова<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Московский Государственный Университет имени М.В. Ломоносова

<sup>2</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

E-mail: belova.msu@gmail.com

Поступила в редакцию 16.11.2015 г.

Исследовано получение N-метиланилина в двух различных процессах – алкилирования анилина метанолом и гидроалкилирования нитробензола метанолом на бифункциональных молекулярно-ситовых катализаторах, содержащих в качестве гидрирующего компонента металлическую медь и в качестве алкилирующего компонента цеолиты BEA, MOR, MFI, FAU (Y) и мезопористый материал MCM-41. Показано, что при модифицировании образцов нитратом меди увеличивается количество льюисовских кислотных центров и уменьшается количество бренstedовских кислотных центров, так как медь встраивается в катионообменные позиции. Установлено, что модифицирование катализатора медью приводит к увеличению активности катализатора и способствует росту селективности по N-алкилированным продуктам.

**Ключевые слова:** анилин, нитробензол, метанол, N-метиланилин, алкилирование, гидроалкилирование, цеолиты, молекулярные сита.

DOI: 10.7868/S0028242116030035

Цеолиты и мезопористые молекулярные сита являются перспективными гетерогенными катализаторами, которые сочетают в себе высокую экологичность, обладают уникальной пористой структурой, а также способностью к модифицированию, с помощью которого можно получать катализаторы с кислотными, основными или окислительно-восстановительными свойствами. На основе цеолитов путем введения металлов методами ионного обмена или пропитки синтезируют мультифункциональные системы, способные катализировать многостадийные реакции [1]. Благодаря многочисленным преимуществам перед гомогенными катализаторами молекулярно-ситовые катализаторы находят широкое применение в различных процессах нефтехимии и нефтепереработки. В частности, высокие показатели активности достигаются в процессах алкилирования ароматических соединений, таких как алкилирование бензола с получением этилбензола и кумола [2, 3], алкилирование фенола различными спиртами и алкенами [4–6], алкилирование анилина метанолом [7, 8].

Алкилирование анилина метанолом является промышленно важной реакцией благодаря широкому спектру применений замещенных анилинов: N-метиланилина (NMA), N,N-диметиланилина (NNDMA) и толуидинов (Т). N-алкилированные продукты являются ценным сырьем для синтеза ор-

ганических соединений, используются в качестве добавки при изготовлении красок, резин, синтетических каучуков, гербицидов и взрывчатых веществ [8, 9]. Реакция метилирования анилина была исследована на оксидных катализаторах [10], шпинелях  $\text{Cr}_x\text{Mn}_y\text{Fe}_2\text{O}_4$  [11] и  $\text{CuCr}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$  [12], алюмофосфатах  $\text{AlPO}_4$  [13], цеолитах различных структурных типов MFI [8, 14, 15], Y [14, 15], BEA [16], на мезопористых материалах MCM-41 [9] и SBA-15 [17].

Кроме того, было показано, что N-метиланилин может быть получен не только прямым алкилированием анилина, но и в одну стадию гидроалкилированием нитробензола метанолом [18], поскольку оба процесса могут идти в схожих каталитических системах и при близких условиях. Для одностадийного синтеза N-метиланилина необходимо, чтобы катализатор данного процесса был бифункциональным и сочетал в себе гидрирующую и алкилирующую функции. В качестве гидрирующего компонента используются металлы, а в качестве алкилирующего компонента возможно использование молекулярных сит. Известно, что металлическая медь, нанесенная на  $\text{SiO}_2$ , является промышленным катализатором гидрирования нитробензола [19], а помимо этого медьсодержащие катализаторы на основе оксидов различных металлов проявляют высокую активность в алкилировании анилина метанолом [10]. Поэтому можно предположить, что модифицирование молекулярных сит

медью должно привести увеличению их активности как в процессе алкилирования анилина, так и в процессе гидроалкилирования нитробензола метанолом. В настоящей работе были изучены оба этих процесса на молекулярных ситах, модифицированных медью. Для сравнения были исследованы каталитическая активность H-форм этих молекулярно-ситовых катализаторов, а также влияние кислотных характеристик катализаторов и модифицирования медью на их физико-химические и каталитические свойства.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве цеолитного компонента катализатора использовали коммерчески доступные цеолиты фирмы Zeolyst: MFI ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 80$ ), BEA ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 75$ ), MOR ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 97$ ), FAU(Y) ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 60$ ). Мезопористый материал MCM-41 с отношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 50$  синтезировали согласно методике [20], затем подвергали трехкратному ионному обмену с нитратом аммония. Для получения H-формы цеолитов и MCM-41  $\text{NH}_4$ -формы образцов прокаливали в токе осушенного воздуха при температуре  $550^\circ\text{C}$  в течение 6 ч. Модифицирование катализаторов медью проводили методом пропитки по влагоемкости (из расчета 7.5 мас. % металла), используя водный раствор нитрата меди  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ . Полученные образцы сушили при  $100^\circ\text{C}$ , прокаливали в токе воздуха при  $400^\circ\text{C}$  в течение 6 ч и восстанавливали перед экспериментом *in situ* при  $300^\circ\text{C}$  в токе водорода 30 мин.

Изотермы низкотемпературной адсорбции азота получали на автоматическом сорбтометре ASAP2000 фирмы Micromeritics (США). Предварительно все образцы были вакуумированы при температуре  $350^\circ\text{C}$  до  $10^{-3}$  Па. Общий адсорбционный объем пор рассчитывали по количеству сорбированного азота при относительном давлении  $p/p_0 = 0.945$ . Площадь поверхности рассчитывалась методом БЭТ. Для определения объема микропор использовали метод t-графиков де Бюра и Липпенса. Объем мезопор определяли по методу ВЖН в порах размером 10–100 Å.

Кислотные свойства образцов изучали методом термопрограммированной десорбции аммиака (ТПД  $\text{NH}_3$ ) на сорбционном анализаторе УСГА-101 (“Унисит”). Образец прокаливали в токе осушенного гелия при  $550^\circ\text{C}$ , затем охлаждали до комнатной температуры. Адсорбцию аммиака проводили в течение 30 мин при  $60^\circ\text{C}$ , аммиак разбавляли азотом в соотношении 1 : 1. Физически сорбированный аммиак отдували в токе осушенного гелия при  $100^\circ\text{C}$  в течение 1 ч. Эксперименты по ТПД  $\text{NH}_3$  проводили в интервале температур от 60 до  $800^\circ\text{C}$  в токе осушенного гелия (скорость 30 мл/мин). Скорость нагрева составляла  $8^\circ/\text{мин}$ .

ИК-спектры регистрировали на спектрометре Nicolet Protege 380 с Фурье-преобразованием. Спектрометр был укомплектован МТС-детектором, съемка в области структурных колебаний производилась в интервале  $1700\text{--}400\text{ см}^{-1}$  с разрешением  $4\text{ см}^{-1}$ . Адсорбцию (Ру) проводили на вакуумной установке с рабочим вакуумом  $5 \times 10^{-4}$  Па, оснащенной датчиками абсолютного давления. Перед экспериментом образцы катализаторов вакуумировали, затем нагревали до  $450^\circ\text{C}$  со скоростью  $0.5\text{ град/мин}$  и прокаливали при этой температуре до достижения вакуума  $\leq 1 \times 10^{-3}$  Па. Адсорбцию Ру проводили при  $150^\circ\text{C}$  и давлении Ру 3 Торр с последующим вакуумированием при  $150^\circ\text{C}$  в течение 1 ч. Обработку полученных ИК-спектров проводили с помощью программного пакета OMNIC ESP 7.3.

Исследование окислительно-восстановительных свойств катализаторов проводили с помощью метода термопрограммированного восстановления водородом (ТПВ  $\text{H}_2$ ) на сорбционном анализаторе УСГА-101 (“Унисит”). Навеску образца помещали в кварцевый реактор и подвергали предобработке, в течение которой образцы выдерживали 1 ч при  $375^\circ\text{C}$  в токе Ar, затем в токе Ar охлаждали до комнатной температуры и начинали пропускать через реактор поток смеси, содержащей 3.5% водорода в аргоне, со скоростью 10 мл/мин. Температуру поднимали до  $800^\circ\text{C}$  со скоростью  $8^\circ/\text{мин}$ . Изменение теплопроводности потока газа при поглощении образцом водорода регистрировали детектором по теплопроводности.

Каталитические эксперименты по алкилированию анилина и гидроалкилированию нитробензола метанолом проводили в проточном реакторе при атмосферном давлении. Перед экспериментом проводили активацию катализатора в токе водорода при  $300^\circ\text{C}$  в течение 30 мин. Каталитическую реакцию изучали в газо-жидкофазном режиме в токе водорода при температуре  $300^\circ\text{C}$ , соотношении реагентов анилин/нитробензол : метанол : водород = 1 : 3 : 4.5 (моль), в широком интервале массовых скоростей подачи сырья 5–100 г/г ч.

Продукты реакции анализировали методом газо-жидкостной хроматографии на хроматографе “Кристалл 2000М” с пламенно-ионизационным детектором с использованием кварцевой капиллярной колонки с нанесенной фазой SE-30 (30 м) и методом хроматомасс-спектрометрии на хроматомасс-спектрометре Thermo DSQ-II, совмещенном с газовым хроматографом Trace GC с кварцевой капиллярной колонкой с нанесенной фазой OV-101 длиной 50 м. Запись и обработку хроматограмм проводили при помощи программно-аппаратного комплекса фирмы Hewlett Packard. Каталитические свойства образцов характеризовали по конверсиям анилина и нитробензола, по на-

Таблица 1. Физико-химические характеристики катализаторов

Образец	SiO <sub>2</sub> /Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (мольн.)	V <sub>пор</sub> , см <sup>3</sup> /г	V <sub>микропор*</sub> , см <sup>3</sup> /г	Количество десорбированного NH <sub>3</sub> , мкмоль NH <sub>3</sub> /г
HFAU (Y)	60	0.45	0.24	357
HMOR	97	0.25	0.16	404
HMFI	80	0.23	0.14	564
HBEA	75	0.68	0.45	704
HMCM-41	50	0.88	1.32	417
Cu/FAU (Y)	60	0.40	0.21	664
Cu/MOR	97	0.20	0.13	826
Cu/MFI	80	0.19	0.10	893
Cu/BEA	75	0.55	0.15	871
Cu/MCM-41	50	0.75	1.03	936

\* Для образцов HMCM-41 и Cu/MCM-41 приведен объем мезопор, рассчитанный по методу ВН.

чальной скорости образования основных продуктов в области конверсий исходного сырья 0–20%.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Физико-химические свойства катализаторов

Физико-химические характеристики образцов, представляющих собой H-формы различных молекулярных сит и медьсодержащие молекулярные сита, полученные методом пропитки по влагеомкости, приведены в табл. 1. Из данных табл. 1 видно, что введение меди в количестве 7.5 мас. % приводит к снижению объема пор не более чем на 20%.

В работе были использованы цеолиты четырех структурных типов с близким отношением Si/Al: MOR, BEA, FAU (Y) и MFI. Первые три цеолита являются широкопористыми молекулярными ситами с диаметром каналов – 7.0 Å (MOR), 7.7 Å

(BEA) и 7.4 Å (FAU). Цеолит MOR имеет псевдоодномерную систему каналов, в которых входные окна главных каналов образованы 12-членными кольцами. Цеолиты BEA и FAU (Y) имеют трехмерную систему каналов, причем по каждому из трех направлений входные окна также образованы 12-членными кольцами, в фожазите также присутствуют “суперполости” размером 12Å. Цеолит MFI обладает трехмерной системой каналов с 10-членными входными окнами диаметром до 5.5 Å и относится к цеолитам со средним размером пор [21].

Все цеолиты характеризуются наличием двух пиков на кривых ТПД аммиака (рис. 1): низкотемпературного и высокотемпературного, которые соответствуют слабым центрам и физически адсорбированному NH<sub>3</sub> и сильным кислотным центрам, соответственно. Во всех цеолитах преобладает вклад сильных кислотных центров – более 50% от их общего количества. Температура максимума высокотемпературного пика для цеолитов находится в области 350–460°C, по ее значению исходные цеолиты можно расположить в следующий ряд по силе кислотных центров: FAU (Y) < BEA < MFI < MOR. Кривая ТПД аммиака для MCM-41 характеризуется наличием только одного размытого пика, который соответствует слабым кислотным центрам и кислотным центрам средней силы с T<sub>max</sub> в области температур 170–250°C.

Модифицирование молекулярно-ситовых катализаторов нитратом меди приводит к изменению кислотных характеристик образцов. На рис. 2 представлены кривые ТПД NH<sub>3</sub> для образцов HFAU (Y) и Cu/FAU (Y), для остальных катализаторов при модифицировании нитратом меди наблюдаются аналогичные закономерности. Введение меди в катализаторы приводит к увеличению общего количества десорбированного аммиака в экс-

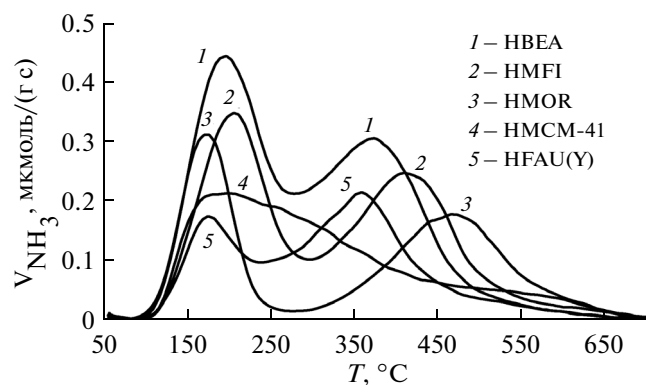


Рис. 1. Кривые ТПД NH<sub>3</sub> для цеолитов различных структурных типов и мезопористого материала MCM-41.

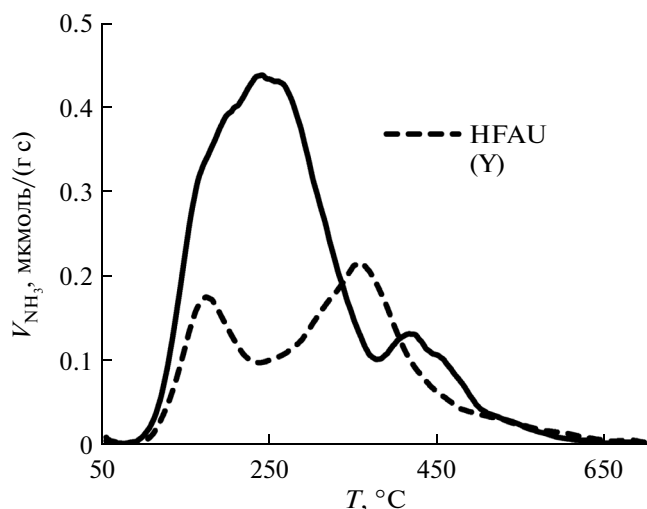


Рис. 2. Кривые ТПД NH<sub>3</sub> для образцов HFAU (Y) и Cu/FAU (Y).

периментах ТПД NH<sub>3</sub> для всех образцов, при этом распределение кислотных центров по силе изменяется по сравнению с исходными H-формами. Вклад низкотемпературного пика значительно возрастает, что говорит об увеличении количества слабых кислотных центров и кислотных центров средней силы, в то время как в области 450°C для всех образцов наблюдается высокотемпературный пик низкой интенсивности. Снижение количества сильных кислотных центров для цеолитных катализаторов может быть объяснено тем, что в процессе пропитки происходит ионный обмен протонов цеолита на катионы меди. На

кривых ТПД NH<sub>3</sub> всех образцов также было замечено появление дополнительного пика десорбции аммиака в области температур 320–350°C, который относится к разложению аммонийных комплексов меди [22].

Природу кислотных центров изучали методом ИК-спектроскопии адсорбированного пиридина (Py). На рис. 3 представлены ИК-спектры пиридина, адсорбированного при 150°C на образцах исходных цеолитов BEA и MOR, а также модифицированных медью, спектры для других цеолитов имеют аналогичный вид. По данным ИКС Py при пропитке нитратом меди осуществляется обмен части протонов цеолита на катионы Cu<sup>+</sup>, что подтверждается практически полным исчезновением полос пиридина, связанного с Бренстедовскими кислотными центрами (1637 и 1547 см<sup>-1</sup>). При этом интенсивность характеристической полосы пиридина, адсорбированного на Льюисовских кислотных центрах (1622 и 1454 см<sup>-1</sup>), увеличивается на Cu-содержащих образцах и сдвигается в низкочастотную область [23]. Таким образом, часть введенной методом пропитки по влагоемкости меди встраивается в катионообменные позиции, а часть остается в виде оксида меди, который восстанавливается до металлической меди при обработке водородом при температуре 300°C, что подтверждается данными термопрограммированного восстановления водородом (в статье не приводятся). С другой стороны, восстановление обмененных ионов Cu<sup>+</sup> до Cu<sup>0</sup> не происходит при обработке водородом *in situ* при температуре 300°C, полоса при 1547 см<sup>-1</sup> не появляется в спектре восстановленного образца Cu/BEA (рис. 3б).

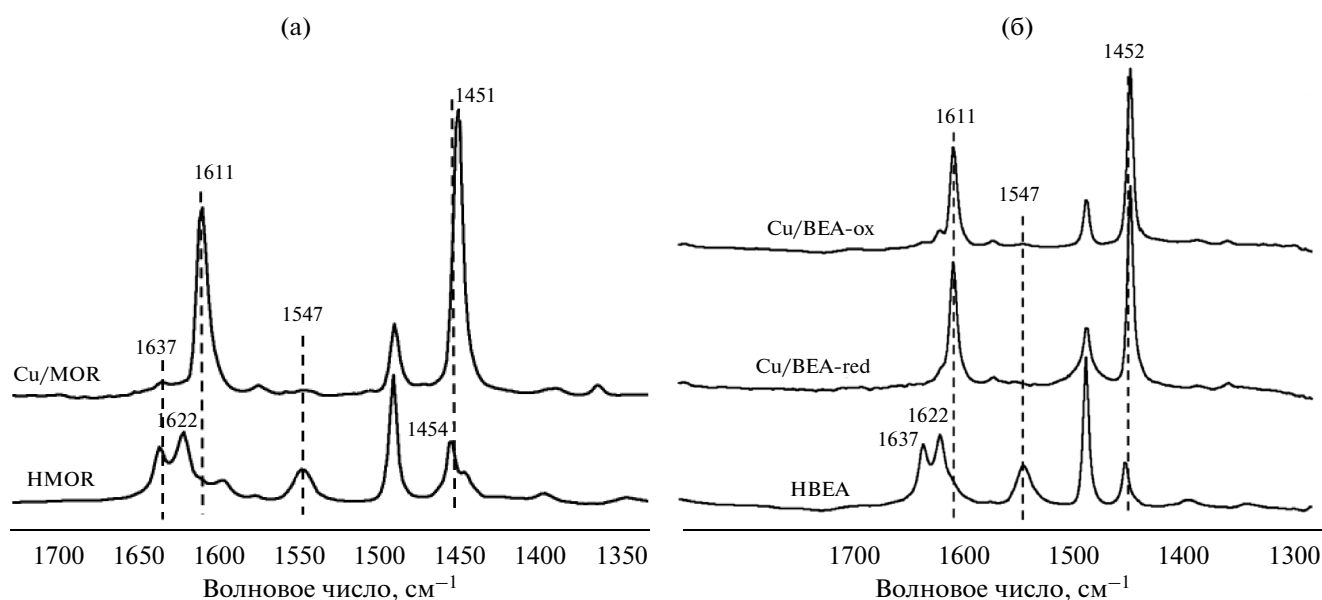


Рис. 3. ИК-спектры пиридина, адсорбированного при 150°C на: а – HMOR и Cu/MOR, б – HBEA и Cu/BEA.

**Таблица 2.** Начальные скорости образования продуктов алкилирования анилина метанолом при 300°C, 5–100 г/г ч, анилин : CH<sub>3</sub>OH = 1 : 3 (моль)

Катализатор	Начальная скорость, моль × 10 <sup>-9</sup> /г с		
	NMA	NNDMA	T
HFAU (Y)	4.8	2.1	0.9
HMOR	4.2	1.5	0.3
HMFI	5.2	2.3	0.7
HBEA	4.5	1.8	0.2
HMCM-41	8.8	10.9	0.2
Cu/FAU (Y)	47.3	5.7	7.0
Cu/MOR	20.6	0.9	0.2
Cu/MFI	99.0	11.2	0.0
Cu/BEA	37.3	7.3	7.8
Cu/MCM-41	317.4	137.9	8.6

#### Алкилирование анилина метанолом

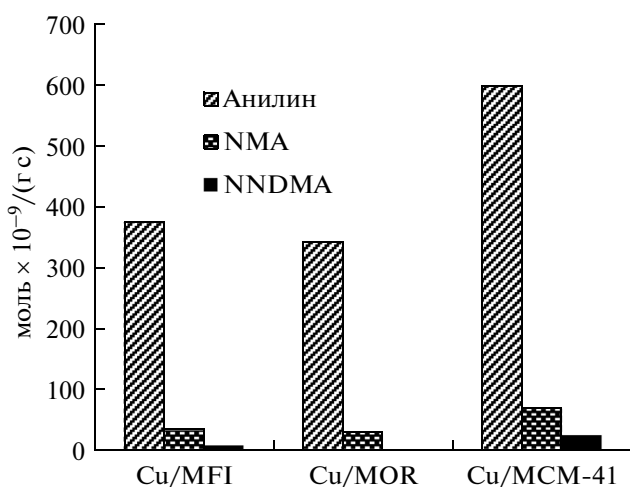
Реакцию алкилирования анилина метанолом изучали на различных молекулярных ситах – цеолитах BEA, FAU (Y), MFI и мезопористом материале MCM-41, а также на образцах, модифицированных 7.5 мас. % меди. Сравнение каталитических свойств проводили по начальным скоростям образования основных продуктов в области конверсий анилина 0–20%. Относительная погрешность определения начальных скоростей не превышала 15%. В качестве продуктов при низких конверсиях были получены только N-метиланилин (NMA), N,N-диметиланилин (NNDMA) и пара-толуидин (T). H-формы молекулярных сит продемонстрировали довольно низкую активность в алкилировании при 300°C, начальные скорости образования продуктов на цеолитных катализаторах были

близки (табл. 2). На мезопористом материале MCM-41 начальная скорость образования целевого продукта была в два раза выше, однако селективность по целевому N-метиланилину значительно ниже; преобладающим продуктом был N,N-диметиланилин. Образование большого количества диалкилированного продукта на MCM-41 может быть связано с большим размером пор на этом материале.

Модифицирование молекулярно-ситовых катализаторов введением 7.5 мас. % меди привело к увеличению активности алкилирования на 1–2 порядка. Этот результат может быть связан с увеличением общей кислотности образцов, а также с изменением типа центров – ростом вклада Льюисовских кислотных центров средней силы. Также можно отметить снижение вклада *n*-толуидина как продукта C-алкилирования на Cu-содержащих катализаторах, что может быть связано со снижением количества сильных Бренстедовских кислотных центров. Данные выводы хорошо согласуются с результатами физико-химических исследований – ТПД NH<sub>3</sub> и ИКС адсорбированного пиридина. Наиболее высокую активность продемонстрировал катализатор Cu/MCM-41, начальная скорость образования N-метиланилина на этом катализаторе была на порядок выше по сравнению с цеолитными медьсодержащими катализаторами. Цеолитные катализаторы можно расположить в следующий ряд по алкилирующей активности Cu/MOR < Cu/BEA < Cu/FAU (Y) < Cu/MFI. Образцы Cu/MFI и Cu/MOR отличаются более высокой селективностью по N-метиланилину.

#### Гидроалкилирование нитробензола метанолом

Для проведения каталитических экспериментов по гидроалкилированию нитробензола метанолом были выбраны три молекулярно-ситовых катализатора, модифицированных медью, продемонстрировавшие наибольшую активность и/или селективность в процессе алкилирования анилина. Данные по начальным скоростям образования основных продуктов – анилина, N-метиланилина и N,N-диметиланилина – приведены на рис. 4. Лучшие каталитические результаты были получены на образце Cu/MCM-41, что находится в хорошем соответствии с количеством активных центров. Показатели реакции гидроалкилирования нитробензола метанолом на Cu/MFI и Cu/MOR довольно близки, они проявили одинаковую активность в гидроалкилировании, однако наиболее высокую селективность по N-метиланилину (97%) среди продуктов алкилирования продемонстрировал образец Cu/MOR. Образование наибольшего количества N,N-диметиланилина (25%) наблюдали на катализаторе Cu/MCM-41, что может быть связано с большим размером пор этого образца.



**Рис. 4.** Начальные скорости образования продуктов гидроалкилирования нитробензола метанолом при 300°C на различных катализаторах.

Также было проведено сравнение каталитических свойств Cu/MFI, Cu/MOR и Cu/MCM-41 в одинаковых условиях: при температуре 300°C и скорости подачи сырья 5.8 г/г час. На всех образцах конверсия нитробензола составила 74.1–99.9%, при этом основным продуктом был анилин, продукт гидрирования нитробензола, тогда как селективность образования целевого продукта N-метиланилина составила 7.4–13.4 мольн.%. Наименьшее количество побочных продуктов алкилирования было зафиксировано на катализаторе Cu/MOR. Результаты экспериментов показывают, что Cu-содержащие молекулярные сита являются перспективными катализаторами для одностадийного синтеза N-метиланилина.

### ВЫВОДЫ

В работе исследованы реакции алкилирования анилина и гидроалкилирования нитробензола метанолом на медьсодержащих молекулярных ситах. В ходе изучения процесса алкилирования анилина метанолом показано, что модифицирование медью приводит к росту алкилирующей способности катализаторов на основе молекулярных сит, начальные скорости образования целевого продукта N-метиланилина увеличились на 1–2 порядка. Продемонстрировано, что Cu-содержащие молекулярные сита являются эффективными катализаторами как алкилирования анилина, так и одностадийного синтеза N-метиланилина из нитробензола и метанола. Наибольшую активность в гидроалкилировании нитробензола продемонстрировал катализатор Cu/MCM-41, в то время как наиболее высокая селективность среди продуктов алкилирования по целевому продукту (97 мольн. %) была достигнута на образце Cu/MOR.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №14-23-00094).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Martínez C., Corma A.* // *Coord. Chem. Rev.* 2011. V. 255. P. 1558.
2. *Perego C., Ingallina P.* // *Catalysis Today.* 2002. V. 73. P. 3.
3. *Odedairo T., Al-Khattaf S.* // *Catalysis Today.* 2013. V. 204. P. 73.
4. *Xu W., Miller S.J., Agrawal P.K., Joneset C.W.* // *Applied Catalysis A: General.* 2013. V. 459. P. 114.
5. *Бородина И.Б., Помахина Е.Б., Рамишвили Ц.М., Пономарева О.А., Ребров А.И., Иванова И.И.* // *Журн. физ. химии.* 2006. Т. 80. № 6. С. 1022.
6. *Sad M.E., Duarte H.A., Padró C.L., Apesteguía C.R.* // *Applied Catalysis A: General.* 2014. V. 486. P. 77.
7. *Ivanova I.I., Ponomoreva O.A., Pomakhina E.B., Kn-yazeva E.E., Yuschenko V.V., Hunger M., Weitkamp J.* // *Studies in Surface Science and Catalysis.* 2002. V. 142. P. 659.
8. *Niphadkar P.S., Joshi P.N., Gurav H.R., Deshpande S.S., Bokade V.V.* // *Catalysis Letters.* 2009. V. 133. P. 175.
9. *Luque, R., Campelo, J.M., Luna, D., Marinas, J.M., Romero, A.A.* // *J. Mol. Catalysis A: Chemical.* 2007. V. 269. P. 190.
10. *Стыценок В. Д., Хью Т. Д., Винокуров В. А.* // *Кинетика и Катализ.* 2005. Т. 46. № 3. С. 402.
11. *Nishamol K., Rahna K. S., Sugunan S.* // *J. Mol. Catalysis A: Chemical.* 2004. V. 209. P. 89.
12. *George R., George K., Sugunan S.* // *Bulletin of Chemical Reaction Engineering & Catalysis.* 2014. V. 9. № 1. P. 39.
13. *Bautista F.M., Campelo J.M., Garcia A., Luna D., Marinas J.M., Romero A.A.* // *Applied Catalysis A: General.* 1998. V. 166. P. 39.
14. *Mordi R.C., Dwyer J., Fields R.* // *J. Catalysis.* 1993. V. 143. P. 627.
15. *Shaikh R.A., Singh P.S., Bandyopadhyay R., Kavedia C.V., Mirajkar S.P., Rao B.S.* // *Studies in Surface Science and Catalysis.* 1998. V. 113. P. 637.
16. *Rao P.R.H.P., Massiani P., Barthomeuf D.* // *Studies in Surface Science and Catalysis.* 1995. V. 98. P. 287.
17. *Gracia-Trujillo M.J., Jurado-Pescuez M.J., Gracia-Serrano M.D., Campelo J.M., Luna D., Marinas J.M., Romero A.A.* // *Studies in Surface Science and Catalysis.* 2008. V. 174. P. 1331.
18. *Белова М.В., Пономарева О.А., Иванова И.И.* // *Нефтехимия.* 2014. Т. 54. № 6. С. 448. / *Petrol. Chemistry.* 2014. V. 54. № 6. P. 438.
19. *Handbook of Heterogeneous Catalytic Hydrogenation for Organic Synthesis.* ed. S. Nishimura. Weinheim. Wiley-VCH. 2001. P. 332.
20. *Kresge C., Leonowicz M., Roth W., Vartuli J., Beck J.* // *Nature.* 1992. V. 359. № 6397. P. 710.
21. *Baerlocher C., McCusker L.B.* // *Database of Zeolite Structures.* <http://www.izastructure.org/databases/>.
22. *Putluru S.S.R., Riisager A., Fehrmann R.* // *Applied Catalysis B: Environmental.* 2011. V. 101. P. 183.
23. *Engeldinger J., Domke C., Richter M., Bentrup U.* // *Applied Catalysis A: General.* 2010. V. 382. P. 303.