

Шестеркина Анастасия Алексеевна

«Синтез и исследование железосодержащих катализаторов для селективного гидрирования тройных связей и нитро-групп»

Шифр специальности - 02.00.15 Кинетика и катализ

Химические науки

Шифр диссертационного совета Д 002.222.02

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского Российской академии наук

119991, Москва, Ленинский проспект, 47

Тел.:(499) 137-13-79

E-mail: sci-secr@ioc.ac.ru

Дата размещения полного текста диссертации на сайте Института

<http://zioc.ru/education/dissertations/d-00222202/2017/shesterkina-020015>

2 апреля 2018 года

Дата приема к защите

3 апреля 2018 года

Дата размещения автореферата на сайте ВАК vak2.ed.gov.ru

6 апреля 2018 года

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. Н.Д. ЗЕЛИНСКОГО
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК (ИОХ РАН)**

На правах рукописи



Шестеркина Анастасия Алексеевна

**Синтез и исследование железосодержащих катализаторов для
селективного гидрирования тройных связей и нитро-групп**

02.00.15 – Кинетика и катализ

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Москва – 2018

Работа выполнена в Лаборатории разработки и исследования полифункциональных катализаторов
Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН)

Научный руководитель: **Кустов Леонид Модестович**
доктор химических наук, профессор, зав. Лабораторией разработки и исследования полифункциональных катализаторов Института органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН

Официальные оппоненты: **Михаленко Ирина Ивановна**
доктор химических наук, профессор кафедры физической и коллоидной химии Российского Университета дружбы народов

Ростовщикова Татьяна Николаевна
доктор химических наук, ведущий научный сотрудник кафедры химической кинетики Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова

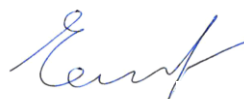
Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН.

Защита диссертации состоится «8» июня 2018 г. в 11⁰⁰ часов на заседании Диссертационного совета Д 002.222.02 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН) по адресу: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, 47.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОХ РАН и на сайте ИОХ РАН <http://zioc.ru/education/dissertations/d-00222202/2017/shesterkina-020015>

Автореферат разослан «6» апреля 2018 г.

Ученый секретарь
Диссертационного совета Д 002.222.02
Доктор химических наук



О. Л. Елисеев

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность проблемы. Реакции селективного гидрирования являются одним из наиболее важных типов химических превращений в синтетической органической химии. Согласно литературным данным, наиболее широко исследуются реакции гидрирования непредельных и нитросоединений. В первую очередь, это связано с разработкой новых катализаторов в качестве альтернативы традиционно используемым каталитическим системам, содержащим в качестве активных компонентов благородные металлы, такие как Pd, Pt, Rh, Ru.

Промышленные катализаторы данных процессов обладают рядом недостатков, среди которых можно отметить быструю дезактивацию, связанную с блокированием активной поверхности продуктами реакции и побочными продуктами, высокое содержание в катализаторах благородного металла, а, в некоторых случаях, токсичность используемых систем, в частности, палладиево-свинцового катализатора Линдлара, применяемого для производства синтетических витаминов А и Е.

В последнее время наметилась тенденция к снижению содержания благородных металлов в катализаторах селективного гидрирования и/или их полной замене на неблагородные металлы. С этой точки зрения особый интерес представляют наночастицы Fe и его оксиды, а также биметаллические системы на их основе. Прежде всего, это связано с низкой стоимостью Fe, его низкой токсичностью, а также способностью железосодержащих катализаторов проявлять магнитные свойства, способствующие отделению катализатора от реакционной смеси.

В настоящее время железосодержащие катализаторы успешно применяются в самых различных процессах, например, таких, как синтез Фишера-Тропша, Габера-Боша, в реакциях дегидрирования и дехлорирования хлорорганических соединений. В то же время, их каталитический потенциал применительно к реакциям селективного гидрирования непредельных и нитро-соединений практически не изучен.

Все более возрастающий интерес к замене благородных металлов (Pd, Pt, Rh) на более доступные и экологически безопасные металлы в составе катализаторов, в частности, Fe, вызывает необходимость в разработке новых подходов к получению эффективных железосодержащих каталитических систем, ничем не уступающих катализаторам на основе благородных металлов. Одним из наиболее перспективных направлений в синтезе железосодержащих катализаторов является получение Fe-содержащих наночастиц, стабилизированных в матрице носителя или на его поверхности.

В свете вышеизложенного, есть основание предполагать, что применение новых катализаторов на основе наночастиц Fe^0 и Fe_xO_y для процессов селективного гидрирования органических соединений, в частности, нитрогрупп, а также $C\equiv C$ связей в качестве перспективной альтернативы дорогостоящим катализаторам, содержащим благородные металлы, является актуальной задачей современного гетерогенного катализа.

Целью работы являлся синтез моно- и биметаллических железосодержащих каталитических систем и изучение их каталитических свойств в модельных реакциях селективного гидрирования молекулярным водородом, в таких как превращение фенилацетилена (ФА) в стирол, гидрирование диметилэтинилкарбинола (ДМЭК) с образованием соответствующего непредельного спирта, а также восстановление п-динитробензола (п-ДНБ) до п-фенилендиамина (п-ФДА) при проведении реакции в сравнительно мягких условиях.

Научная новизна и практическая значимость работы

Получены новые моно- и биметаллические железосодержащие катализаторы – Fe_xO_y/SiO_2 , Fe^0/SiO_2 , $Pd-Fe/SiO_2$, $Fe-Cu-O/SiO_2$, – которые показали высокую эффективность в следующих модельных реакциях селективного гидрирования молекулярным водородом: превращение фенилацетилена в стирол (Fe/SiO_2 , $Fe-Pd/SiO_2$, $Fe-Cu/SiO_2$), гидрирование диметилэтинилкарбинола с образованием диметилвинилкарбинола ($Fe-Pd/SiO_2$), восстановление нитрогрупп в п-динитробензоле с образованием п-фенилендиамина ($Fe-Cu/SiO_2$). С применением комплекса физико-химических методов изучен процесс формирования активных фаз в моно- и биметаллических железосодержащих катализаторах на носителях SiO_2 , имеющих различную природу. Выявлена зависимость морфологии и фазового состояния нанесенных металлсодержащих компонентов катализаторов от метода синтеза и условий термической обработки образцов.

Впервые выявлена способность нанесенных наночастиц оксидов железа проводить жидкофазное гидрирование молекулярным водородом $C\equiv C$ связи в фенилацетилене с образованием стирола в сравнительно мягких условиях реакции (1,3 МПа, 110 °С). Установлено, что модифицирование наночастиц оксидов железа небольшими добавками меди способствует повышению селективности образования стирола при полной конверсии фенилацетилена.

Впервые изучено влияние Fe на каталитические свойства палладиевых катализаторов в реакции селективного гидрирования $C\equiv C$ связи. Данные показали, что

полученные в настоящей работе биметаллические катализаторы Fe-Pd/SiO₂ для процессов селективного гидрирования непредельных соединений значительно превосходят по своим каталитическим свойствам монометаллические образцы сравнения Pd/SiO₂, а также являются хорошей альтернативой промышленному катализатору селективного гидрирования C≡C связи (катализатору Линдлара) при проведении реакции при 20 °C и атмосферном давлении H₂.

Получена новая каталитическая система Fe-Cu-O/SiO₂, не содержащая в своем составе благородных металлов, которая позволяет осуществлять гидрирование п-динитробензола молекулярным водородом в жидкой фазе с высокой селективностью по п-фенилендиамину (89%).

Личный вклад соискателя. Автор диссертации, Шестеркина А.А., принимала участие в постановке цели и в планировании исследования, самостоятельно синтезировала образцы катализаторов, проводила каталитические тесты, обрабатывала полученные результаты, принимала участие в интерпретации полученных данных физико-химических методов анализа, представляла полученные результаты в форме устных и стендовых докладов на российских и международных конференциях. Наряду с указанным, автором были подготовлены статьи к публикации в рецензируемых научных журналах.

Апробация работы. Отдельные части работы были представлены в виде 13 докладов на международных и всероссийских конференциях: 4th Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry (28-31 August, 2017, Moldova); VII Молодежная конференция ИОХ РАН (17-18 мая, 2017, Москва); 2 доклада на Международной конференции «Наноматериалы. Новые методы синтеза» (16-18 мая, 2017, Москва); XXIV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2017» (10-14 апреля, 2017, Москва); Научная конференция грантодержателей РНФ «Фундаментальные химические исследования XXI-го века» (20-24 ноября, 2016, Москва); 2 доклада на 3-м Международном симпозиуме «Nanomaterials and the environment» (8-10 June, 2016, Moscow); V международная конференция – школа по химической технологии (16-20 мая, 2016, Волгоград); IV Всероссийская конференция по органической химии. Сборник тезисов (22–27 ноября, 2015, Москва); 2-ой Международный симпозиум «Nanomaterials and environment» (June 22-23, 2015, Moscow); EuropaCat-XII (30 August - 4 September, 2015, Kazan); 4-ая Международная школа-конференция по катализу для молодых ученых "Catalyst design. From molecular to industrial level" (September 5-6, 2015, Kazan).

Публикации. Основное содержание работы отражено в 6 статьях в ведущих научных журналах и в 13 тезисах докладов (устных и стендовых) на научных конференциях.

Объем и структура работы. Материал диссертация изложен на 140 страницах, состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, выводов, приложения и списка литературы. Библиография насчитывает 170 наименований литературных источников.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обоснована актуальность проблемы, сформулирована цель исследования, обсуждены научная и практическая значимость полученных результатов.

В **Главе 1** представлен обзор научной литературы по современному состоянию исследований в области селективного гидрирования непредельных и нитро-соединений. Показано, что железосодержащие катализаторы могут рассматриваться в качестве перспективных каталитических систем в данных процессах. Особое внимание в обзоре уделено наиболее эффективным методам синтеза катализаторов на основе наночастиц железа.

В **Главе 2** приведены методики приготовления нанесенных моно- и биметаллических катализаторов Fe-Me/SiO₂ и описаны методы исследования их физико-химических и каталитических свойств.

Физико-химическая характеристика синтезированных катализаторов была проведена с использованием следующих методов: порошковый рентгенофазовый анализ (РФА), термогравиметрический анализ (ТГ-ДТА), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), термопрограммируемое восстановление водородом (ТПВ-H₂), инфракрасная спектроскопия диффузного отражения (DRIFTS-CO) и методы электронной микроскопии (ПЭМ, СЭМ, СЭМ-ЭДС).

Исследование каталитических свойств катализаторов Fe-Pd/SiO₂ в реакции жидкофазного гидрирования C≡C до C=C связи проводили на установке периодического действия при атмосферном давлении и комнатной температуре. Каталитические свойства катализаторов Fe/SiO₂ и Fe-Cu/SiO₂ в жидкофазном гидрировании фенилацетилена и динитробензола изучали в автоклаве под давлением водорода 1,3 МПа в температурном интервале 80 – 170 °С с использованием внутреннего стандарта.

В **Главе 3** обобщены результаты исследований синтезированных катализаторов физико-химическими методами и их каталитических свойств в селективном гидрировании $C\equiv C$ связей и $-NO_2$ групп.

1. Селективное гидрирование непредельных соединений

Монометаллические катализаторы Fe/SiO₂

В настоящей работе в качестве катализаторов модельной реакции селективного гидрирования фенилацетилена (ФА) до стирола (Ст) впервые предложены нанесенные монометаллические катализаторы FeO_x/SiO_2 . Образцы катализаторов FeO_x/SiO_2 с содержанием железа 7 масс.% были получены путем термического разложения нанесенного прекурсора $(NH_4)_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ при температурах 250 – 500 °С. Выбор SiO_2 в качестве носителя был обусловлен его относительной инертностью, что позволяло исключить побочные реакции, катализируемые самим носителем.

Жидкофазное гидрирование ФА молекулярным водородом проводили в автоклаве (1,3 МПа) при относительно невысоких температурах 80 – 110 °С. Продуктами гидрирования ФА являлись стирол и этилбензол, в небольшом количестве наблюдались также продукты димеризации стирола. Гидрирования бензольного кольца не наблюдалось.

Согласно полученным данным монометаллические образцы FeO_x/SiO_2 значительно превосходят по активности нанесенную на носитель оксидную фазу $\alpha-Fe_2O_3$ (Рис. 1-2). В то же время, каталитические свойства монометаллических образцов, нанесенных на носители $SiO_2 - HS$ (300 м²/г) и $SiO_2 - MS$ (108 м²/г), носят различный характер, который зависит от условий термической обработки катализаторов. Так, повышение температуры прокаливания от 250 до 500 °С образцов, нанесенных на носитель HS с высокой удельной поверхностью (300 м²/г), приводит к резкому падению каталитической активности (Рис. 1). Напротив, повышение температуры термической обработки образцов, нанесенных на носитель MS (108 м²/г), способствует увеличению каталитической активности в 2 раза, и при этом достигается высокая селективность процесса (Рис. 2). В большинстве случаев, не удается получить суммарный баланс по углероду более 80% при проведении реакции при температуре 110 °С (Табл. 1). Основной причиной этого является образование димера стирола в ходе реакции, который был обнаружен с помощью метода ИК-спектроскопии. Снижение температуры процесса до 80 °С позволяет снизить скорость образования димера стирола, при этом баланс по углероду повышается до 95%, и вместе с тем растет селективность образования стирола (Рис. 2, Табл. 1).

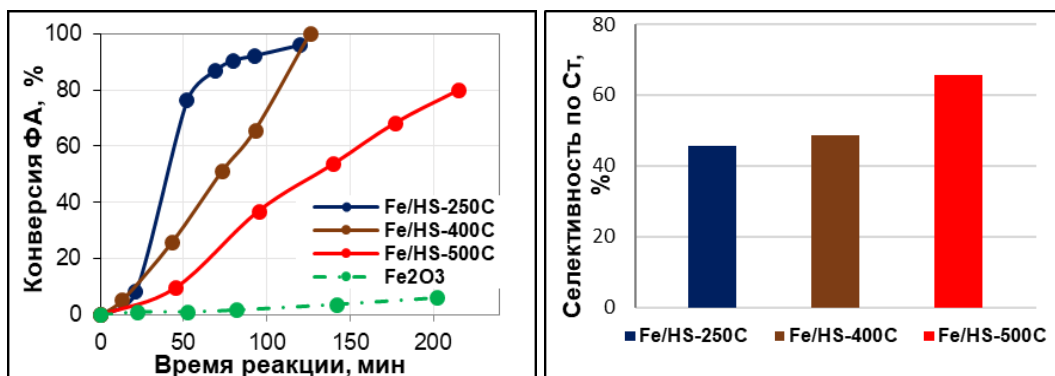


Рисунок 1. Влияние условий термообработки образцов 7%Fe/HS на активность и селективность образования стирола при полной конверсии ФА.

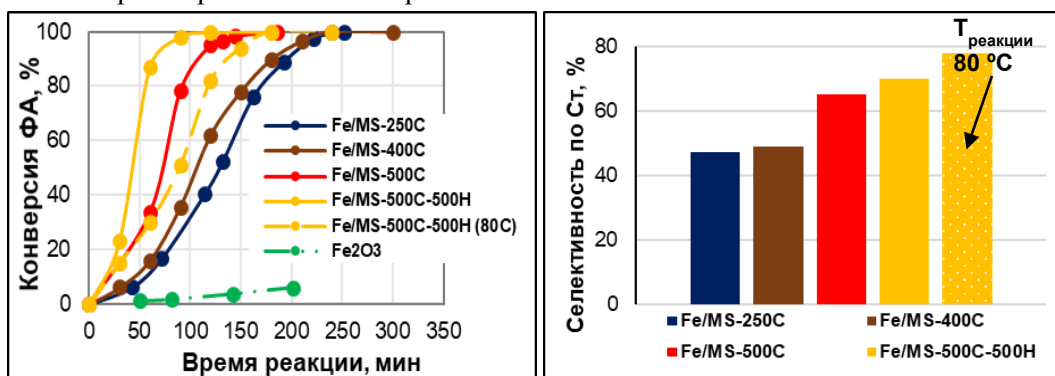


Рисунок 2. Влияние условий термообработки образцов 7%Fe/MS на активность и селективность образования стирола при полной конверсии ФА.

Методы РФЭС и DRIFTS-CO позволили установить, что в поверхностных слоях образцов, прокаленных при температуре 250 °С, присутствуют оксиды железа, главным образом FeO. Повышение температуры прокаливания способствует более глубокому окислению FeO до Fe₂O₃. При температуре полного разложения нанесенного прекурсора железа (NH₄)₃[Fe(C₂O₄)₃] (250 °С) на носителе, имеющем высокую удельную поверхность (HS), как показывают данные ПЭМ, образуются высокодисперсные наночастицы среднего размера 3 нм. Повышение температуры прокаливания способствует сильному взаимодействию наночастиц FeO_x с носителем, что, вероятно, приводит к образованию поверхностных силикатов железа, а вместе с тем, к снижению концентрации активных центров Feⁿ⁺, доступных для реакции. Согласно данным ПЭМ, в случае применения носителя MS, обладающего меньшей удельной поверхностью, повышение температуры прокаливания с 250 °С до 500 °С приводит к росту наночастиц среднего размера 15 нм, а также образованию агрегатов частиц. Таким образом, из результатов каталитического тестирования нанесенных наночастиц FeO_x можно предположить, что гидрирование связи C≡C предпочтительнее протекает на более крупных частицах, доступных для реакции.

Исходя из данных РФА, ПЭМ, РФЭС, можно заключить, что восстановление образца Fe/MS-500C в токе H₂ при температуре 500 °С приводит к образованию

наночастиц структуры «оболочка (FeO_x) – ядро (Fe^0)». Наночастицы такой структуры являются наиболее активными и селективными по сравнению с наночастицами FeO_x , полная конверсия фенилацетилена на данном образце достигалась всего за 90 мин проведения реакции, причем с селективностью по стиролу 70 % (рис. 2).

Биметаллические катализаторы Fe-Cu/SiO₂

С целью исследования влияния второго неблагородного металла – Cu – на гидрирующие свойства монометаллических $\text{FeO}_x/\text{SiO}_2$ катализаторов была приготовлена серия биметаллических Fe-Cu/MS образцов методом последовательной пропитки носителя, различающихся отношением Fe:Cu и условиями термической обработки.

Таблица 1. Результаты по жидкофазному гидрированию ФА на катализаторах 7Fe/MS и 7Fe-XCu/MS.

№	Катализатор	X _{Cu} , мол. %	Фазовый состав	t, мин	S ^a _{Ст} , %	S ^a _{ЭтБ} , %	Баланс по С, %
1	Fe-250C	0	Fe ²⁺	300	49	25	74
2	Fe-500C		Fe ³⁺	180	65	21	86
3	Fe-500C-500H		Fe ⁰	120	70	10	80
4	Fe-2.2Cu-300C	0.25	Fe ³⁺ , Cu ²⁺	450	17	39	56
5	Fe-1.7Cu-300C	0.20	Fe ³⁺ , Cu ²⁺	530	30	21	51
6	Fe-0.4Cu-300C	0.05	Fe ³⁺ , Cu ²⁺	370	57	16	73
7	Fe-0.4Cu-300C-350H		Fe ²⁺ , Cu ⁰	300	17	38	55
8	Fe-0.4Cu-500C		Fe ²⁺ , Cu ⁰	210	78	12	90

Условия реакции: m_{кат.} = 0.2 г, 0.13М (ФА), p (H₂) = 1.3МПа, T = 110 °С, вн. стандарт – ундекан;
Фазовый состав приведен по данным анализов ТПВ-H₂, DRIFTS-CO, РФЭС;
индекс 300С – температура прокаливания, 300Н – температура восстановления.

Повышение атомного содержания меди в образцах биметаллических Fe-Cu катализаторов приводит к увеличению содержания оксидной фазы CuO, что, по-видимому, и является причиной интенсификации процесса димеризации стирола и падению селективности по образованию C=C связи. Полученные данные указывают на очевидную связь между составом биметаллического катализатора и его каталитическими свойствами. Оптимальным биметаллическим железо-медным катализатором для гидрирования ФА в выбранных условиях реакции является образец состава 7Fe-0.4Cu/SiO₂, прокаленный на воздухе при 500 °С, селективность образования стирола на этом катализаторе составила 78 % при 90 % углеродном балансе.

Таким образом, модифицирование фазы оксидов железа небольшими добавками меди (0.4 масс. %) позволяет исключить стадию восстановления FeO_x до Fe^0 , проводимую в водороде при высоких температурах, и при этом сохранить высокую активность катализатора и селективность образования целевого продукта.

Биметаллические катализаторы Fe-Pd/SiO₂

В данной части работы было исследовано влияние железа на каталитические свойства нанесенных палладиевых катализаторов в селективном гидрировании тройной связи до двойной связи на примере модельных субстратов – фенилацетилена (ФА) и диметилэтинилкарбинола (ДМЭК).

Селективное гидрирование ацетиленовых спиртов, в том числе ДМЭК, является важной стадией процесса получения ценных компонентов парфюмерных композиций, а также синтетических витаминов А и Е.

Особое внимание было уделено каталитическим свойствам синтезированных биметаллических катализаторов Fe-Pd/SiO₂, в том числе с ультранизким содержанием благородного металла (0.05 – 0.1 масс.%). Было проведено сравнение полученных в работе биметаллических катализаторов с монометаллическими образцами Pd/SiO₂ и коммерческим катализатором селективного гидрирования $\text{C}\equiv\text{C}$ связи – катализатором Линдлара.

Биметаллические образцы Fe-Pd/SiO₂ катализаторов были синтезированы методом совместной пропитки по влагоемкости носителей SiO₂ (LS-30 м²/г и HS-300 м²/г) водными растворами прекурсоров активных металлов $(\text{NH}_4)_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ и $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ с последующими стадиями термической обработки полученных образцов (прокаливание на воздухе и восстановление в токе водорода).

Реакцию жидкофазного гидрирования $\text{C}\equiv\text{C}$ связи на катализаторах Fe-Pd/SiO₂ проводили в стеклянном реакторе периодического действия в среде растворителя при атмосферном давлении водорода, комнатной температуре и интенсивном перемешивании на шейкере реакционной среды (600 кач/мин) с использованием внутреннего стандарта. В качестве продуктов жидкофазного гидрирования фенилацетилена (ФА) были зафиксированы только стирол (Ст) и этилбензол (ЭтБ), гидрирования бензольного кольца не наблюдалось.

В работе был проведен широкий круг исследований, в частности, изучено влияние природы растворителя, используемого носителя, состава катализатора и условий термической обработки образцов на их каталитические свойства. В результате проведенных исследований было установлено, что применение этанола в качестве

растворителя ФА позволяет повысить скорость реакции гидрирования в 3 раза, при этом наблюдается повышение селективности образования Ст по сравнению с результатами, полученными в *изо*-пропиловом спирте.

Нанесение активных компонентов на носитель с высокой удельной поверхностью позволяет вести процесс селективного гидрирования с высокой скоростью, при этом сохраняется высокая селективность по С=С связи при полной конверсии исходного субстрата (Табл. 2). С помощью методов РФА и ПЭМ было установлено, что в данном образце средний размер нанесенных наночастиц составляет 8 нм, что сравнительно ниже, чем в образце, нанесенном на носитель с низкой удельной поверхностью (15 нм).

Варьирование условий термической обработки катализатора (прокаливание на воздухе при различных температурах и восстановление в токе Н₂) оказывает существенное влияние как на фазовый состав катализатора, так и на размер образующихся биметаллических частиц и электронное состояние металлов, что приводит к различию каталитических свойств полученных систем (Табл. 2).

Активность прокаленных биметаллических катализаторов Fe-Pd/SiO₂ сопоставима с активностью монометаллического восстановленного образца Pd/HS-400Н с тем же содержанием благородного металла и в 10 – 13 раз превышает активность промышленного катализатора селективного гидрирования - катализатора Линдлара (5%Pd/CaCO₃-Pb). Однако на биметаллическом образце достигается высокая селективность образования стирола 86 % по сравнению с монометаллическим палладиевым образцом. При этом важно отметить, что образец 8Fe-3Pd/HS-400С характеризуется высокой производительностью по стиrolу при полной конверсии ФА, превышающей производительность монометаллического образца с тем же содержанием палладия (Табл. 2, № 7).

Результаты исследований показывают, что восстановление в токе водорода как сухих, так и прокаленных образцов приводит к снижению их гидрирующей активности, но вместе с тем происходит повышение селективности образования стирола. Высокие значения селективности образования стирола, на уровне 90 %, были получены на восстановленном Fe-Pd/HS-250С-400Н образце, предварительно прошедшем термическую обработку на воздухе (табл. 2, № 5).

Исследования данного образца методами РФА, ТПВ-Н₂, DRIFTS-CO позволяют судить о сильном взаимодействии между частицами Pd⁰ и FeOx на стадии прокаливания образцов и об образовании биметаллических частиц Fe-Pd со структурой твердого раствора после восстановления катализатора в водороде при 400 °С.

Таблица 2. Состав образцов, условия их термической обработки и основные показатели их каталитической активности в гидрировании фенилацетилена до стирола.

№	Образец	Условия термической обработки	Фазовый состав	t ^a , мин	S ⁹⁹ _{стирол} , %	r _o ^b	Π _{Ст} ^B
1	Кат-р Линдлара 5Pd/CaCO ₃	Коммерческий		150	87	0.05	2
2	3Pd/HS	Воздух 60 °С; H ₂ , 400 °С	Pd ⁰	15	79	0.33	22
3	8Fe-3Pd/LS	Воздух 60 °С; H ₂ , 400 °С	Pd ⁰ , Fe ²⁺	60	81	0.06	8
4	8Fe-3Pd/HS	Воздух 60 °С; H ₂ , 400 °С	Pd ⁰ , Fe ²⁺	30	88	0.09	14
5		Воздух 250 °С; H ₂ , 400 °С	Pd ⁰ , Fe ⁰ , Pd-Fe	24	90	0.15	12
6		Воздух 250 °С; H ₂ , 400 °С (смесь ФА:стирол = 1:1)	Pd ⁰ , Fe ⁰ , Pd-Fe	19	95	0.27	29
7		Воздух, 400 °С	Pd ⁺ , Pd ⁰ , Fe ²⁺ , Fe ³⁺	12	86	0.31	31

Условия реакции: P(H₂) = 0.1 МПа; 23 °С; 0.130 М ФА в этаноле; m_{кат} = 30 мг, ФА:Pd = 300

^a время достижения полной конверсии фенилацетилена

^b начальная скорость гидрирования ФА (r_o, моль ФА/моль Pd*сек)

^B Π_{стирол} - Г*Г_{кат}⁻¹*Ч⁻¹

*рент.ам. - рентгеноаморфная фаза,

Фазовый состав приведен по данным анализов ТПВ-H₂, DRIFTS-CO, РФА.

Полученные нами зависимости концентрации исходного реагента и продуктов реакции на монометаллическом палладиевом и биметаллическом Fe-Pd/SiO₂ катализаторе с тем же содержанием палладия носят различный характер (Рис.3). В соответствии с механизмом, предложенным Бондом, можно предположить, что при проведении реакции в присутствии биметаллического катализатора 8Fe-3Pd/HS-250С-400Н скорость десорбции стирола с поверхности катализатора существенно превышает скорость его гидрирования, что исключает протекание реакции образования этилбензола до почти полной конверсии исходного ФА. В этом случае селективность процесса определяется конкурентной адсорбцией исходного ФА и образующегося в реакции стирола, т.е. термодинамическим фактором (по классификации Бонда). Это предположение хорошо согласуется с экспериментальными данными по гидрированию смеси ФА+стирол, полученными на данном образце (Табл. 2, № 6). Поскольку образование этилбензола на данном катализаторе наблюдалось только при конверсиях ФА выше 95%, можно предположить,

что на биметаллических центрах Fe-Pd предпочтительнее адсорбируется ФА, чем стирол, что объясняется высокой селективностью по С=С связи при полной конверсии исходного субстрата, по сравнению с монометаллическим палладиевым образцом.

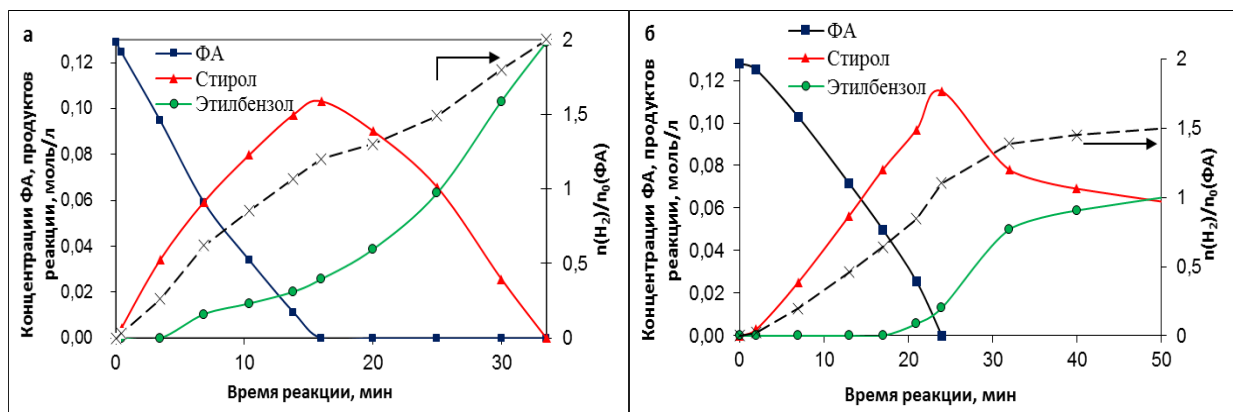


Рисунок 3. Зависимости состава реакционной смеси от времени реакции на катализаторах: а) 3Pd/HS-400H и б) 8Fe-3Pd/HS-250C-400H. ФА : Pd = 250:1.

Биметаллический катализатор 8Fe-3Pd/HS-250C-400H также проявил высокую каталитическую активность в реакции гидрирования ацетиленового спирта – диметилэтинилкарбинола (ДМЭК), одновременно демонстрируя высокую селективность по диметилвинилкарбинолу (93%) при полной конверсии исходного субстрата (Табл. 3).

Таблица 3. Состав образцов, условия их термической обработки и основные показатели их каталитической активности в гидрировании ДМЭК до ДМВК.

№	Образец	Условия термической обработки	t ^a , мин	S ⁹⁹ _{ДМВК} , %	r ₀ ^б	Π _{ДМВК} , Γ*Γ _{кат} ⁻¹ ч ⁻¹
1	Кат-р Линдлара 5Pd/CaCO ₃ (Pb)	Коммерческий	32	88	0.09	10
2	10Pd/C	Коммерческий	2	10	0.3	3,7
3	3Pd/HS	Воздух 60 °С; H ₂ , 400 °С	11	85	0.07	30
4	8Fe-3Pd/HS	Воздух 250 °С; H ₂ , 400 °С	6	93	0.13	62

Условия реакции: P(H₂)=0.1МПа; 23 °С; 0.130 М ДМЭК в этаноле; m_{кат} = 30 мг, ДМЭК:Pd = 300

^a время достижения полной конверсии ДМЭК

^б r₀ – начальная скорость гидрирования (r₀, моль ДМЭК/моль Pd*сек)

Большой интерес для процесса селективного гидрирования непредельных соединений представляют катализаторы с низким содержанием благородного металла, на уровне 0.05 – 0.1 %, которые в настоящее время мало изучены. Из приведенных данных по каталитической активности низкопроцентных образцов (Табл. 4) можно заметить, что

модифицирование монометаллического 0.1Pd-H образца железом (0.25 масс.%) позволяет повысить гидрирующую активность катализатора в 3 раза. Дальнейшее увеличение содержания железа, до 8 масс.%, позволяет повысить активность относительно монометаллического 0.1Pd-H образца и при этом существенно повысить селективность образования стирола. Максимальная селективность образования стирола - 93 % - была достигнута на образце, прокаленном при температуре 350 °С, причем с содержанием благородного металла всего лишь 0.05 масс.% и атомным соотношением Fe:Pd в 2 раза больше, чем в образце, содержащим палладии 3 масс.%, и восстановленном в водороде при 400 °С (Табл. 4, № 7).

Таблица 4. Основные показатели каталитической активности низкопроцентных Fe-Pd/HS катализаторов.

№	Катализатор	Условия термической обработки	Pd:Fe	r_0^b	t^a , мин	$S^{99}_{\text{стирол}}$, %
1	0.1Pd	Воздух, 60 °С; H ₂ , 400С	1:0	0.22	225	70
2	8Fe-0.1Pd	Воздух, 60 °С; H ₂ , 400С	0.007: 0.993	0.55	207	83
4	1Fe-0.1Pd	Воздух, 350 °С	0.05:0.95	2.9	50	71
5	0.25Fe-0.1Pd	Воздух, 350 °С	0.17:0.83	2.5	68	73
6		Воздух, 350 °С; H ₂ , 400 °С		0.77	150	75
7	0.25Fe-0.05Pd	Воздух, 350 °С	0.09:0.91	0.08	332	93
8		Воздух, 350 °С; H ₂ , 400 °С		3.85	170	77

Условия реакции: P(H₂) = 0.1МПа; 23 °С; 0.130 М ФА в этаноле; $m_{\text{кат}} = 30$ мг, ФА:Pd = 8000 - 14000

^a время достижения полной конверсии фенилацетилена

^b r_0 – начальная скорость гидрирования ФА (моль ФА/моль Pd*сек)

2. Гидрирование п-динитробензола на катализаторах Fe-Cu/SiO₂

Для селективного восстановления п-динитробензола (ДНБ) до п-фенилендиамина (ФДА) (схема 1) впервые были получены нанесенные биметаллические катализаторы Fe-Cu/SiO₂. Жидкофазное гидрирование ДНБ проводили в автоклаве под давлением водорода 1.3 МПа и температуре 170 °С в среде растворителя ТГФ (тетрагидрофуран) с использованием внутреннего стандарта - эйкозана. Для исследования каталитической активности моно- и биметаллических Fe-Cu/SiO₂ катализаторов были синтезированы 3 серии образцов, отличающихся методикой приготовления:

1) методом совместного осаждения прекурсоров меди и железа (Cu(NO₃)₂, Fe(NO₃)₃, FeSO₄) гидролизом мочевины как на внешнюю поверхность, так и в поры носителя (DPU);

2) нанесением прекурсоров меди и железа ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) преимущественно в поры носителя путем одновременной пропитки по влагоемкости носителя с мочевиной (**SDU**);

3) последовательной пропиткой на внешнюю поверхность носителя раствором прекурсора $(\text{NH}_4)_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, а затем прекурсором $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ с промежуточной сушкой железосодержащего образца (**ПП**).

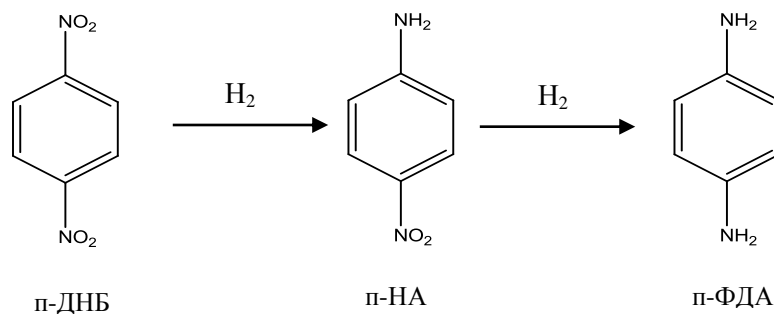


Схема 1. Гидрирование п-динитробензола до п-фенилендиамина.

Исследование катализаторов Fe-Cu/SiO_2 в модельной реакции гидрирования ДНБ показало, что для всех биметаллических образцов проявляется синергетический эффект взаимодействия Fe-Cu (Рис. 4). Прокаленные монометаллические образцы Fe-DPU и Cu-DPU оказались малоактивными: за 3 часа проведения реакции максимальная конверсия ДНБ составила 55 и 18 %, соответственно, при этом образования целевого продукта ФДА не наблюдалось. Все синтезированные биметаллические катализаторы Fe-Cu/SiO_2 демонстрировали высокую каталитическую активность, однако их гидрирующие свойства определялись способом получения образцов, и, следовательно, природой активных центров. Оптимальным по каталитическим свойствам показал себя образец, полученный методом соосаждения прекурсоров металлов гидролизом мочевины (**DPU**). Селективность образования целевого продукта – ФДА – при полной конверсии промежуточного продукта НА на данном катализаторе составила 89%.

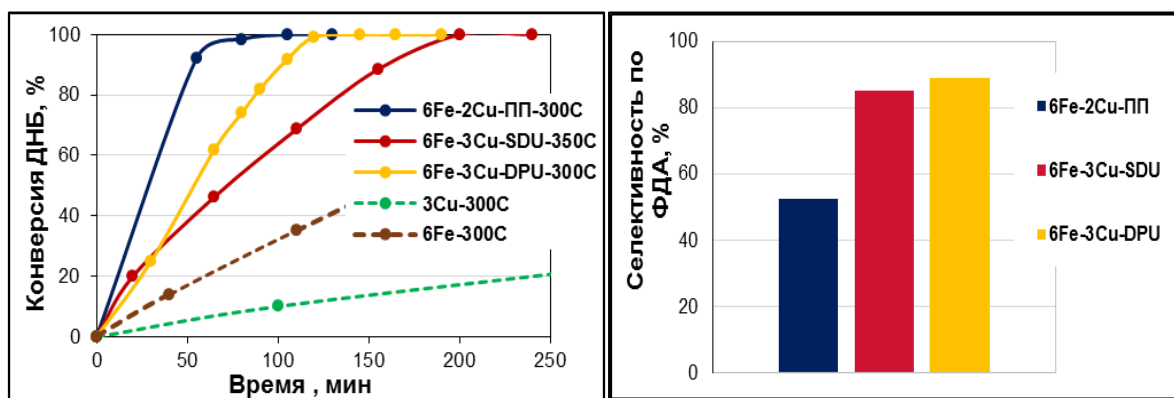


Рисунок 4. Конверсия п-ДНБ и селективность образования п-ФДА при полной конверсии НА на прокаленных Fe-Cu/SiO_2 катализаторах в зависимости от метода приготовления.

Наблюдаемые различия в каталитической активности прокаленных катализаторов Fe-Cu/SiO₂ в зависимости от метода синтеза можно объяснить, исходя из результатов их физико-химических исследований. Согласно данным методов ТПВ-H₂ и СЭМ-ЭДС, получение образцов методом **ПП** приводит к слабому взаимодействию оксидных частиц железа и меди, в то время как получение образцов методом **ДПУ** позволяет получать смешанные биметаллические оксидные фазы Fe-Cu-O.

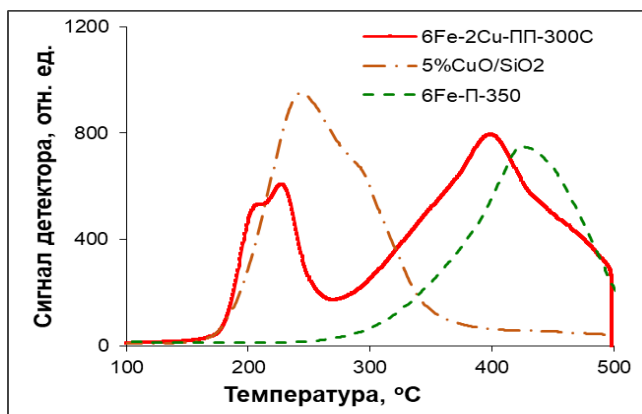


Рисунок 5. Кривые ТПВ-H₂ прокаленного биметаллического образца 6Fe-2Cu-ПП-300С и монометаллических образцов сравнения.

На кривой ТПВ образца 6Fe-2Cu-ПП-300С (Рис. 5), полученного методом **ПП**, наблюдаются два ярко выраженных сигнала: первый (дублет) – в области 150 – 250 °С, второй – в области 300 – 450 °С. Начальный профиль первого сигнала совпадает с профилем восстановления наночастиц оксида меди в нанесенном монометаллическом образце сравнения 5%CuO/SiO₂. Форма и положение второго пика в области 270 – 500 °С соответствует профилю частичного восстановления нанесенных на SiO₂ наночастиц Fe₂O₃, что также было получено для монометаллического образца 6Fe-П-350С, синтезированного тем же способом. Таким образом, анализ данных ТПВ позволяет заключить, что Cu и Fe в образце присутствуют преимущественно в виде индивидуальных оксидов. Это предположение также согласуется с микрофотографиями СЭМ-ЭДС данного образца, из которых видно, что распределение меди на поверхности носителя является неравномерным (рис. 6).

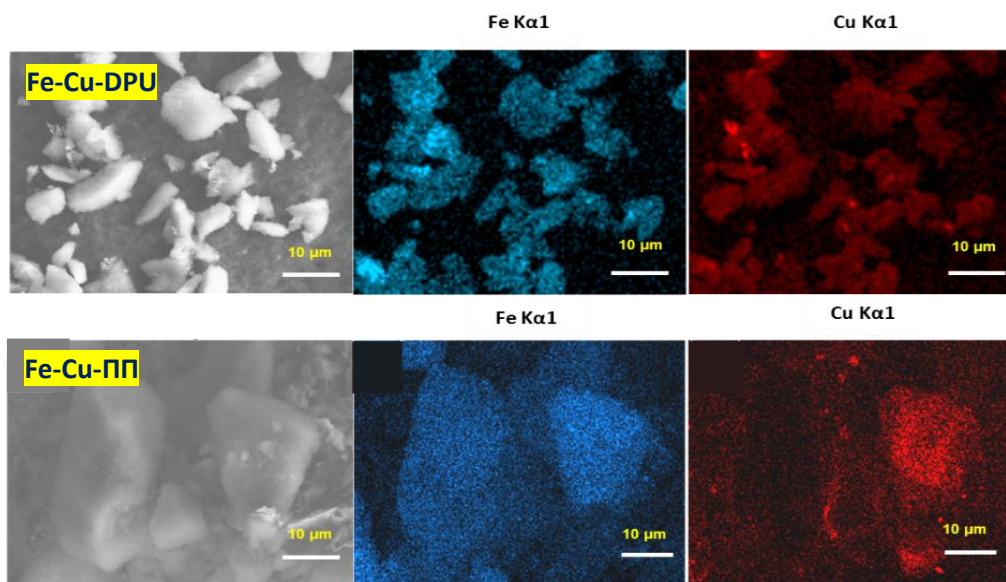


Рисунок 6. Распределение элементов в образцах, полученных разными способами на основании исследований СЭМ-ЭДС.

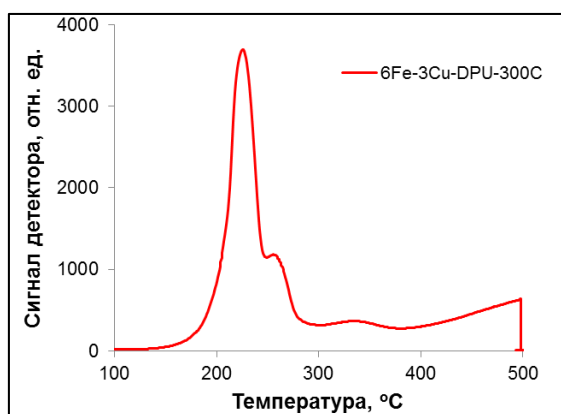


Рисунок 7. Кривая ТПВ-Н₂ прокаленного образца 6Fe-3Cu-DPU-300С.

Профиль ТПВ биметаллического образца, полученного методом **DPU**, характеризуется единичным узким пиком с плечом со стороны повышенных температур (рис. 7). Принимая во внимание значительное количество поглощенного водорода в температурном диапазоне до 300 °С и смещение пиков восстановления в область низких температур для образца 6Fe-3Cu-DPU-300С, начальный пик можно отнести к восстановлению как Cu^{2+} , так и Fe^{3+} содержащих фаз со структурой шпинели CuFe_2O_4 . Второй пик (плечо от первого сигнала) предположительно является результатом восстановления отдельных частиц CuO , имеющих на поверхности носителя. Поглощение водорода в температурном диапазоне 300 – 500 °С можно отнести к восстановлению частиц оксидов железа и частиц гидросиликатов меди, структура которых подобна структуре минерала хризоколла $\text{Cu}_8(\text{OH})_{12} \cdot (\text{Si}_4\text{O}_{10})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, присутствие которых наблюдали при исследовании образца методом ТГ-ДТА и ПЭМ (рис. 8).

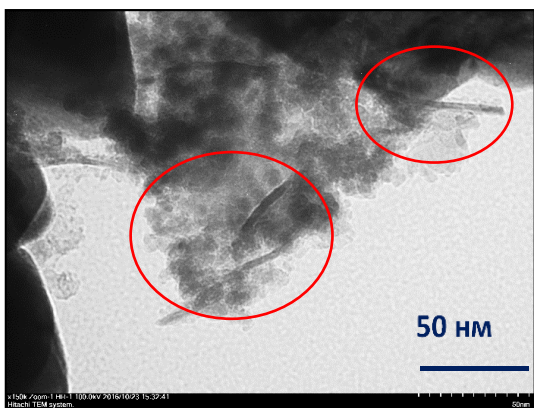


Рисунок 8. Микрофотографии ПЭМ образца 6Fe-3Cu-DPU-300С.

Очевидно, образование биметаллических оксидных частиц Fe-Cu и возникающее в них сильное взаимодействие, доказанное методом ТПВ-Н₂, являются теми факторами, которые могут обуславливать более высокую селективность и активность биметаллических катализаторов, полученных методом **DPU** по сравнению с монометаллическими катализаторами, полученными тем же способом, и биметаллическими образцами, полученными по другим методикам.

В ходе исследования было установлено, что условия термической обработки оказывают существенное влияние на активность и селективность образования целевого продукта. Восстановление в водороде прокаленного образца 6Fe3Cu-DPU-300С приводит к резкому снижению активности данного катализатора (Табл. 5). Для восстановленного образца 6Fe-2Cu-ПП-300Н наблюдается не только снижение активности в 2 раза, но и значительное снижение селективности образования целевого продукта. Согласно данным методов ТПВ – Н₂, РФЭС, DRIFTS-CO, при исследовании биметаллических Fe-Cu образцов (Табл. 5), восстановление водородом при 300 °С прокаленных образцов приводит к полному восстановлению частиц медь-содержащих оксидных фаз. Сопоставление физико-химических данных с результатами по каталитической активности в реакции гидрирования п-ДНБ до п-ФДА дает основание считать, что восстановление оксидов меди до Cu⁰ оказывает отрицательный эффект на гидрирующую способность катализатора.

Таблица 5. Влияние метода синтеза и условий термической обработки образцов на каталитические свойства Fe-Cu образцов в гидрировании ДНБ.

Катализатор	Метод синтеза	Условия термической обработки	Фазовый состав	$t_{\text{ДНБ}}^{\text{99}}$, мин	$S_{\text{ФДА}}^{\text{99}}$, мин	$t_{\text{НА}}^{\text{99}}$, мин	$S_{\text{ФДА}}^{\text{99}}$, мин
6Fe-3Cu-DPU	Соосаждение гидролизом мочевины	Прокаливание при 300 °С	Fe ³⁺ , Cu ²⁺ Структура хризоколла	140	11	460	89
		Восстановление в H ₂ при 300 °С	Структура хризоколла Cu ⁰ , Fe ⁰	400	5	-	-
6Fe-2Cu-ПП	Последовательная пропитка	Прокаливание при 300 °С	Fe ³⁺ , Cu ²⁺	105	53	130	55
		Восстановление в H ₂ при 300 °С	Fe ²⁺ , Cu ⁰	240	2	600	25

Условия реакции: $m_{\text{кат.}} = 0.2$ г, 0.08М (ДНБ в 30 мл ТГФ), $p(\text{H}_2) = 1.3$ МПа, $T = 170$ °С, вн. стандарт – эйкозан;

Фазовый состав представлен по данным ТПВ-H₂, DRIFTS-CO, РФЭС

Таким образом, наиболее активными фазами полного гидрирования нитро-групп являются высокодисперсные наночастицы оксида меди, имеющие развитую область контакта с наночастицами оксида железа или ионы меди, стабилизированные в фазах системы Cu-Fe-O.

ВЫВОДЫ

1. Проведен синтез серии нанесенных на SiO_2 разной природы монометаллических и биметаллических катализаторов, содержащих наночастицы Fe или FeO_x . С применением комплекса физико-химических методов (РФА, DRIFTS-CO, РФЭС, ТПВ- H_2 , ТГ-ДТА, ПЭМ, СЭМ) изучен процесс формирования моно- и биметаллических железосодержащих катализаторов на носителях SiO_2 . Установлена зависимость морфологии и фазового состояния нанесенных металлов от метода синтеза и условий термической обработки образцов.

2. Впервые экспериментально продемонстрирована высокая каталитическая активность нанесенных наночастиц оксидов железа в жидкофазном гидрировании молекулярным водородом $\text{C}\equiv\text{C}$ связи в фенилацетилене с образованием стирола, проводимом в сравнительно мягких условиях реакции (1.3 МПа, 110 °С). Показано, что среди синтезированных в работе монометаллических железосодержащих образцов наиболее высокой селективностью по стиrolу (до 70%) обладает образец, в котором железо находится преимущественно в металлическом состоянии.

3. Установлено, что модифицирование наночастиц оксидов железа небольшими добавками меди способствует повышению селективности гидрирования фенилацетилена в стирол. Согласно полученным данным, использование биметаллической системы Fe-Cu-O/ SiO_2 позволяет исключить стадию восстановления монометаллического образца, и при этом полностью сохранить высокую селективность по стиrolу.

4. Впервые исследовано влияние наночастиц Fe на каталитические свойства палладиевых катализаторов в селективном гидрировании молекулярным водородом тройной связи $\text{C}\equiv\text{C}$ с образованием двойной связи $\text{C}=\text{C}$, проводимом в мягких условиях реакции (25 °С и 1 атм H_2) на примере модельных реакций - жидкофазного гидрирования фенилацетилена и диметилэтинилкарбинола с образованием соответствующих соединений с двойной связью. Из полученных данных следует, что нанесенные биметаллические Fe-Pd катализаторы по своей селективности образования $\text{C}=\text{C}$ связи превосходят монометаллический палладиевый катализатор.

5. Впервые установлено, что биметаллические Fe-Pd катализаторы с ультранизким содержанием палладия (0.05-0.1 масс.%) по своим гидрирующим свойствам существенно превосходят монометаллические аналоги с тем же содержанием Pd в реакциях гидрирования фенилацетилена и диметилэтинилкарбинола молекулярным водородом. Для гидрирования фенилацетилена максимальная селективность по стиrolу

составила 91% при конверсии фенилацетилена 98%, а для гидрирования диметилэтинилкарбинола селективность по диметилвинилкарбинолу достигала 95% при полной конверсии исходного диметилэтинилкарбинола.

6. Полученные в работе биметаллические системы Fe-Cu/SiO₂ были впервые использованы в жидкофазном гидрировании п-динитробензола до п-фенилендиамина. Наиболее эффективными оказались образцы, полученные методом соосаждения прекурсоров металлов гидролизом мочевины. Предполагается, что протеканию процесса гидрирования п-динитробензола в п-фенилендиамина с высокой селективностью, на уровне 89 %, способствует сильное взаимодействие образующихся в катализаторе наночастиц Fe и Cu, обусловленное методом синтеза указанной каталитической системы.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Shesterkina A. A. Liquid-phase hydrogenation of phenylacetylene to styrene on silica-supported Pd-Fe nanoparticles / **A.A. Shesterkina**, O.A. Kirichenko, L.M. Kozlova, G.I. Kapustin, I.V. Mishin, A.A. Strelkova, L.M. Kustov // *Mendeleev Commun.* - **2016.** – V.26. – P. 228-230.
2. Шестеркина А.А. Влияние условий термообработки и состава биметаллических катализаторов Fe-Pd/SiO₂ на каталитические свойства в гидрировании фенилацетилена / **А. А. Шестеркина**, Л.М. Козлова, О.А. Кириченко, Г.И. Капустин, И.В. Мишин, Л.М. Кустов // *Изв. АН. Сер. хим.* – **2016.** – № 2 – С. 432-439.
3. Шестеркина А. А. Применение Fe-Cu наночастиц, нанесенных на силикагель, в реакции селективного гидрирования п-динитробензола до п-фенилендиамина/ **А. А. Шестеркина**, Е.В. Шувалова, О.А. Кириченко, А.А. Стрелкова, В.Д. Ниссенбаум, Г.И. Капустин, Л.М. Кустов // *Журн. физ. хим.* – **2017.** – Т. 91. - № 2. – P. 201-204.
4. Shesterkina A. A. Silica-supported iron oxide nanoparticles: unexpected catalytic activity in hydrogenation of phenylacetylene / **A. A. Shesterkina**, E.V. Shuvalova, E. A. Redina, O. A. Kirichenko, O. P. Tkachenko, I. V. Mishin, L. M. Kustov // *Mendeleev Commun.* – **2017.** – V. 27. – P. 512–514.
5. Ananikov V.P. Organic and hybrid systems: from science to practice / D. B. Eremin, S.A. Yakukhnov, A. D. Dilman, V. V. Levin, M. P. Egorov, S.S. Karlov, L. M. Kustov, A. L. Tarasov, A. A. Greish, **A. A. Shesterkina**, A. M. Sakharov, Z. N. Nysenko, A. B. Sheremetev, A.Yu. Stakheev, I. S. Mashkovsky, A. Yu. Sukhorukov, S. L. Ioffe, A. O. Terent'ev, V. A. Vil', Y. V. Tomilov, R. A. Novikov, S. G. Zlotin, A. S. Kucherenko, N. Ustyuzhanina, V. B. Krylov,

- Y. E. Tsvetkov, M. L. Gening, N. E. Nifantiev // *Mendeleev Commun.* – **2017.** – V. 27. – P. 425–438.
6. Kirichenko O. A. Thermal decomposition and reducibility of silica-supported precursors of Cu, Fe and Cu–Fe nanoparticles / O.A. Kirichenko, G. I. Kapustin, V. D. Nissenbaum, A. A. Strelkova, E. V. Shuvalova, A. A. **Shesterkina**, L. M. Kustov // *J. Therm. Anal. Calorim.* – **2018.** - <https://doi.org/10.1007/s10973-018-7122-1>.
7. Шестеркина А.А. Получение стирола селективным гидрированием фенилацетилена на Fe-Pd/SiO₂ катализаторах / **А.А. Шестеркина**, О.А. Кириченко, А.А. Стрелкова, Л.М. Кустов. // Сборник тезисов *IV Всероссийская конференция по органической химии*. Сборник тезисов, Москва – **2015.** – С. 289.
8. Shesterkina A.A. Effect of preparation conditions on hydrogenation of phenylacetylene over the Pd-Fe/SiO₂ catalysts / **Shesterkina A.A.**, Kirichenko O.A., Kustov L.M. // Book of abstracts of *IV International school-conference on catalysis for young scientists "Catalyst design. From molecular to industrial level"*, Kazan – **2015.** – P. 120.
9. Kirichenko O.A. Selective Hydrogenation of Phenylacetylene to Styrene over Pd-Fe/SiO₂. Effect of catalyst preparation / Kirichenko O.A., **Shesterkina A.A.**, Kozlova L.M., Mishin I.V., Kapustin G.I., Kustov L.M.// Book of abstracts of *EuropaCat-XII*, Kazan. – **2015.** - P. 354.
10. Shesterkina A.A. Application of SiO₂ – supported Fe-Pd nanoparticles as catalysts for the selective hydrogenation of phenylacetylene to styrene / **Shesterkina A.A.**, Kirichenko O.A. // Book of abstracts of *2nd International symposium «Nanomaterials and environment»*, Moscow. – **2015.** - P. 56.
11. Шестеркина А.А. Селективное гидрирование на биметаллических катализаторах, содержащих наночастицы железа / **Шестеркина А.А.**, Кириченко О.А., Шувалова Е.В., Капустин Г.И., Мишин И.В., Ниссенбаум В.Д., Стрелкова А.А., Кустов Л.М. // Сборник тезисов *Научная конференция грантодержателей РНФ «Фундаментальные химические исследования XXI-го века»*, Москва – **2016.** – С. 584.
12. Shesterkina A. Application of SiO₂-supported Fe-Cu nanoparticles as catalysts for the selective hydrogenation of p-dinitrobenzene to p-fenilendiamine / O. Kirichenko, A. Strelkova, E. Shuvalova, **A. Shesterkina**, L. Kustov, // Book of abstracts of *3rd International Symposium «nanomaterials and the environment»*, Moscow – **2016.** – P. 20.
13. Shesterkina A. Nanoscale Fe₂O₃-based catalysts for hydrogenation of phenylacetylene to styrene/ **A. Shesterkina**, E. Shuvalova, O. Kirichenko, E. Redina, O. Tkachenko, V. Nissenbaum, G. Kapustin L. Kustov // Book of abstracts of *3rd International Symposium «nanomaterials and the environment»*, Moscow – **2016.** - P. 53.

14. Шестеркина А.А. Селективное гидрирование фенилацетилена до стирола на Fe-Pd/SiO₂ катализаторах / **Шестеркина А.А.**, Кириченко О.А., Кустов Л.М // Сборник тезисов *V международная конференция – школа по химической технологии*, Волгоград – **2016.** – С. 635.
15. О. Kirichenko / О. Kirichenko, G. Kapustin, V. Nissenbaum, A. Strelkova, E. Shuvalova, **A. Shesterkina**, L. Kustov // Book of abstracts of *4th Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry*, Moldova – **2017.** – P.338.
16. Шестеркина А.А. Селективное гидрирование фенилацетилена до стирола на катализаторах, содержащих наночастицы железа / **Шестеркина А.А.**, Стрелкова А.А // Сборник тезисов *XXIV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»*, Москва – **2017.** – С. 338.
17. Шестеркина А.А. Получение п-фенилендиамина селективным гидрированием п-динитробензола на Fe-Cu катализаторах / **Шестеркина А.А.**, Е.В. Шувалова, О.А. Кириченко, А.А. Стрелкова, Л.М. Кустов // Сборник тезисов *VII Молодежная конференция ИОХ РАН*, Москва. – **2017.** – С. 170.
18. Стрелкова А.А. Синтез биметаллических Fe-Pd/SiO₂ катализаторов для селективного гидрирования диметилэтинилкарбинола / А.А.Стрелкова, О.А. Кириченко, Л.М. Козлова, **А.А. Шестеркина**, Г.И. Капустин, И.В. Мишин // Сборник тезисов *Наноматериалы: Новые методы синтеза*. Москва. – **2017.** – С. 71-72.
19. Шестеркина А.А. Синтез наночастиц железа и их свойства в реакции гидрирования непредельных соединений / **А.А. Шестеркина**, О.А Кириченко, Е.В. Шувалова, Л.М. Козлова, А.А.Стрелкова, О.П. Ткаченко, И.В. Мишин // Сборник тезисов *Наноматериалы: Новые методы синтеза*. Москва. – **2017.** – С. 49-50.

Благодарность

Выражаю искреннюю благодарность своему научному руководителю д.х.н., проф. Кустову Леониду Модестовичу за предоставленную интересную тему для исследований, обсуждение полученных результатов и поддержку, оказанную в процессе подготовки диссертационной работы. Выражаю особую признательность к.х.н. Кириченко Ольге Алексеевне за ценные советы, рекомендации и бесценный переданный опыт по синтезу катализаторов. Благодарю весь коллектив лаборатории № 14 ИОХ РАН за ценные советы и помощь в исследовании катализаторов физико–химическими методами и обсуждении полученных результатов.

Выражаю благодарность датской компании Haldor Topsøe A/S за предоставление гранта в рамках программы поддержки российских аспирантов, специализирующихся в области гетерогенного катализа.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда (грант № 14-50-00126).