

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ НАУКИ
ИНСТИТУТ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ им. Н. Д. ЗЕЛИНСКОГО
РОССИЙСКОЙ АКАДЕМИИ НАУК

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

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

д.х.н., проф. Кустов Леонид Модестович

Москва – 2018

«Характер исследователя в каждом из нас»

Haldor Topsoe

Содержание

ВВЕДЕНИЕ.....	6
Глава 1. Литературный обзор.....	10
1.1 Наночастицы железа в каталитических превращениях непредельных и нитросоединений	10
1.1.1 Железосодержащие катализаторы селективного гидрирования непредельных соединений.....	11
1.1.2 Железосодержащие катализаторы селективного гидрирования нитросоединений.....	16
1.2 Методы синтеза железосодержащих катализаторов	22
1.2.1 Получение свободных (ненанесенных) Fe и Fe-Me катализаторов.....	23
1.2.2 Получение нанесенных Fe и Fe-Me катализаторов	25
1.2.2.1 Адсорбционный метод	25
1.2.2.2 Метод пропитки носителя.....	26
1.2.2.3 Метод осаждения/соосаждения	31
Заключение.....	33
Глава 2. Экспериментальная часть	35
2.1 Синтез катализаторов	35
2.1.1 Синтез нанесенных монометаллических катализаторов	36
2.1.1.1 Нанесение железа методом пропитки по влагоемкости носителя.....	36
2.1.1.2 Нанесение железа осаждением мочевиной (DPU).....	36
2.1.1.3 Нанесение палладия методом пропитки носителя	38
2.1.1.4 Нанесение меди осаждением мочевиной (DPU).....	38
2.1.2 Синтез биметаллических железосодержащих катализаторов.....	39
2.1.2.1 Синтез биметаллических Fe-Pd/SiO ₂ катализаторов	39
2.1.2.2 Синтез биметаллических Fe-Cu/SiO ₂ катализаторов.....	40
2.1.2.2.1 Синтез Fe-Cu образцов методом последовательной пропитки по влагоемкости (ПП).....	40
2.1.2.2.2 Синтез Fe-Cu катализаторов методом совместной пропитки носителя с мочевиной (SDU).....	41
2.1.2.2.3 Синтез Fe-Cu образцов методом осаждения мочевиной (DPU)	42
2.2 Физико-химические методы исследования катализаторов	44
2.2.1 Рентгенофазовый анализ (РФА).....	44
2.2.2 Термогравиметрический анализ (ТГ-ДТА	44
2.2.3 Термопрограммированное восстановление водородом (ТПВ – H ₂).....	44
2.2.4 Инфракрасная спектроскопия диффузного отражения (DRIFTS-CO)	46
2.2.5 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС).....	46

2.2.6	Сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия	47
2.2.6.1	Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ, СЭМ-ЭДС).....	47
2.2.6.2	Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ)	47
2.3	Проведение каталитических испытаний	49
2.3.1	<i>Исследование каталитической активности Fe-Pd/SiO₂ катализаторов в реакциях жидкофазного гидрирования фенилацетилена и диметилэтинилкарбинола</i>	49
2.3.1.1	Схема установки и описание эксперимента.....	49
2.3.1.2	Селективное гидрирование фенилацетилена	49
2.3.1.3	Селективное гидрирование диметилэтинилкарбинола.....	50
2.3.2	<i>Исследование каталитической активности Fe/SiO₂ и Fe-Cu/SiO₂ катализаторов в реакциях жидкофазного гидрирования фенилацетилена и <i>n</i>-динитробензола</i>	50
2.3.2.1	Схема установки и описание эксперимента.....	50
2.3.2.2	Селективное гидрирование фенилацетилена	51
2.3.2.3	Селективное восстановление <i>n</i> -динитробензола	52
2.4	Анализ продуктов реакции	52
2.4.1	Анализ жидкой фазы продуктов реакции гидрирования фенилацетилена.....	52
2.4.2	Анализ продуктов димеризации	53
2.4.3	Анализ жидкой фазы продуктов реакции гидрирования диметилэтинилкарбинола.....	53
2.4.4	Анализ жидкой фазы продуктов реакции гидрирования <i>n</i> -динитробензола...54	
Глава 3.	Результаты и обсуждение	56
3.1	Физико-химические свойства железосодержащих катализаторов	56
3.1.1	Монометаллические катализаторы Fe/SiO ₂	56
3.1.2	Биметаллические образцы.....	62
3.1.2.1	Биметаллические Fe-Cu/SiO ₂ катализаторы.....	63
3.1.2.2	Биметаллические Fe-Pd/SiO ₂ катализаторы.....	78
3.2	Каталитические свойства железосодержащих катализаторов	90
3.2.1	Гидрирование непредельных соединений	90
3.2.1.1	Гидрирование фенилацетилена и диметилэтинилкарбинола на Fe-Pd/SiO ₂ катализаторах	90
3.2.1.2	Гидрирование фенилацетилена в стирол на катализаторах Fe/SiO ₂ и Fe-Cu/SiO ₂	100
3.2.2	Селективное гидрирование <i>p</i> -динитробензола.....	104
Заключение	111
Выводы	112
Список литературы	114
Приложение	137

Список используемых сокращений и условных обозначений.....	139
--	-----

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность проблемы

Реакции селективного гидрирования являются одним из наиболее важных типов превращений в синтетической органической химии. Согласно литературным данным, наиболее исследуемыми являются реакции гидрирования непредельных и нитросоединений. В первую очередь, это связано с поиском новых катализаторов в качестве альтернативы традиционно используемым системам на основе благородных металлов: Pd, Pt, Rh, Ru.

Промышленные катализаторы данных процессов обладают рядом недостатков, среди которых быстрая дезактивация из-за блокирования активной поверхности продуктами реакции, высокое содержание благородного металла, а также, в некоторых случаях, токсичность используемых систем (пример – палладиево-свинцовый катализатор Линдлара, который применяется для производства синтетических витаминов А и Е).

В последнее время наметилась тенденция к снижению содержания благородных металлов и/или их полной замене на неблагородные металлы в составе катализаторов селективного гидрирования. Особый интерес представляют наночастицы Fe и его оксиды, а также биметаллические частицы на их основе. Прежде всего, это связано с распространенностью Fe в земной коре, низкой стоимостью, нетоксичностью, кроме того, железосодержащие катализаторы способны проявлять магнитные свойства.

В настоящее время, железосодержащие катализаторы успешно применяются в различных процессах, таких как синтез Фишера-Тропша, Габера-Боша, реакциях дегидрирования и дехлорирования хлорорганических соединений. Однако их каталитический потенциал в реакциях селективного гидрирования непредельных и нитросоединений практически не изучен.

Возрастающий научный интерес к переходу от благородных (Pd, Pt, Rh) к доступным и экологически безопасным металлам в составе катализаторов, в частности Fe, вызывает острую необходимость в разработке новых подходов к получению эффективных железосодержащих каталитических систем. Одним из наиболее перспективных направлений является получение наноматериалов, стабилизированных в матрице или на поверхности носителя.

Таким образом, применение новых катализаторов на основе наночастиц Fe и Fe_xO_y для процессов селективного гидрирования нитрогрупп, а также C≡C связей в различных классах соединений как альтернатива дорогостоящим катализаторам на основе благородных металлов является актуальной задачей современного гетерогенного катализа.

Цель и задачи работы

Целью настоящего исследования являлся синтез моно- и биметаллических железосодержащих каталитических систем и исследование их каталитических свойств в модельных реакциях селективного жидкофазного гидрирования фенилацетилена (ФА) и диметилэтинилкарбинола (ДМЭК) с образованием соответствующих алкенов, а также п-динитробензола (п-ДНБ) до п-фенилендиамина (п-ФДА) с использованием молекулярного водорода в мягких условиях реакции.

Научная новизна и практическая значимость работы

Получены новые моно- и биметаллические железосодержащие системы: $\text{Fe}_x\text{O}_y/\text{SiO}_2$, Fe^0/SiO_2 , $\text{Pd}_x\text{Fe}_y/\text{SiO}_2$, $\text{Fe-Cu-O}/\text{SiO}_2$ которые показали высокую эффективность в модельных реакциях селективного гидрирования с использованием молекулярного водорода: фенилацетилена до стирола (Fe/SiO_2 , $\text{Fe-Pd}/\text{SiO}_2$, $\text{Fe-Cu}/\text{SiO}_2$), диметилэтинилкарбинола до диметилвинилкарбинола ($\text{Fe-Pd}/\text{SiO}_2$), п-динитробензола до п-фенилендиамина ($\text{Fe-Cu}/\text{SiO}_2$).

Впервые выявлены каталитические свойства нанесенных наночастиц оксидов железа, полученных путем термического разложения доступного прекурсора, в жидкофазном гидрировании $\text{C}\equiv\text{C}$ связи в фенилацетилена до стирола молекулярным водородом в сравнительно мягких условиях реакции (1.3 МПа, 110 °С).

Впервые исследовано влияние Fe на каталитические свойства палладиевых катализаторов в реакции селективного гидрирования $\text{C}\equiv\text{C}$ связи, селективность образования стирола в присутствии биметаллического Fe-Pd катализатора составила 90%, диметилвинилкарбинола – 93% при полной конверсии исходных субстратов. Полученные биметаллические Fe-Pd/SiO₂ катализаторы для процессов селективного гидрирования непредельных соединений значительно превосходят по каталитическим свойствам монометаллические Pd/SiO₂ образцы сравнения, а также промышленный катализатор селективного гидрирования $\text{C}\equiv\text{C}$ связи – катализатор Линдлара - при 20 °С и атмосферном давлении H₂.

Впервые установлено, что биметаллические Fe-Pd катализаторы с низким содержанием палладия (0.05-0.1 масс.%) являются активными в реакции гидрирования фенилацетилена и диметилэтинилкарбинола при комнатной температуре и атмосферном давлении, и по своим каталитическим свойствам они значительно превосходят монометаллические катализаторы с тем же содержанием палладия. Максимальная селективность по стиrolу составила 91% при конверсии фенилацетилена 98%, по диметилвинилкарбинолу – 95% при полной конверсии диметилэтинилкарбинола.

Впервые показано, что Fe-Cu оксидные наночастицы, нанесенные на SiO₂, катализируют гидрирование п-динитробензола в жидкой фазе с высокой селективностью по п-фенилендиамину (89%) при 150 °С и 1.3 МПа.

Личный вклад соискателя

Автор диссертации, Шестеркина А.А., принимала участие в постановке цели и задач диссертационной работы, 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. Также автором были подготовлены статьи к публикации в рецензируемых научных журналах.

Степень достоверности и апробация работы

Синтезированные серии катализаторов изучены комплексом современных физико-химических методов исследования (РФА, РФЭС, DRIFTS-CO, STEM, SEM+EDS, ТПВ-Н₂). Состав продуктов жидкофазного гидрирования установлен на основании результатов анализов реакционной смеси методом газожидкостной хроматографии с применением метода внутреннего стандарта.

По результатам работы опубликовано 6 статей в научных рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК (1 статья в журнале «Journal of Thermal Analysis and Calorimetry», 1 статья в журнале «Известия Академии наук. Серия химическая», 1 статья в «Журнале физической химии», 3 статьи в журнале Mendeleev Communications). Отдельные части работы были представлены в виде 13 докладов на конференциях: «CatDesign: From Molecular to Industrial Level» (20-23 may, 2018, Moscow), 4th Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry (28-31, august, 2017, Moldova); 2 доклада на Международной конференции «Нanomaterialы. Новые методы синтеза» (16-18 мая, 2017, Москва); XXIV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2017» (10-14 апреля, 2017, Москва); XXIV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов-2017» (Москва, 10-14 апреля, 2017), Научная конференция грантодержателей РФ «Фундаментальные химические исследования XXI-го века» (20-24 ноября, 2016, Москва); 3rd International Symposium «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); 2nd International symposium «Nanomaterials and environment» (June 22-23, 2015, Moscow); EuropaCat-XII (30 August - 4 September, 2015, Kazan); IV International school-conference on catalysis for young scientists "Catalyst design. From molecular to industrial level" (September 5-6, 2015, Kazan).

Объем и структура работы

Диссертация изложена на 140 страницах, состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, заключения, выводов, приложения, списка сокращений и условных обозначений и списка литературы. Библиография насчитывает 170 литературных источника.

Глава 1. Литературный обзор

1.1 Наночастицы железа в каталитических превращениях непредельных и нитросоединений

Наноразмерные материалы широко применяются в катализе из-за высокой степени использования поверхностных атомов, доступных для каталитических реакций. Разработка методов синтеза и применение экологически безопасных наночастиц, не содержащих благородных металлов, является актуальной и важной темой в современном катализе. Наночастицы железа и его оксиды представляют особый интерес, поскольку этот металл обладает низкой стоимостью, широко распространен в земной коре, и что важно железо нетоксично, а также обладает уникальными магнитными свойствами [1].

В работах последних 10 лет показано, что некоторые металлорганические комплексы железа проявляют каталитическую активность в реакциях гидрирования олефинов [2], карбонильных связей [3-7], в селективном гидрировании алкинов до алкенов [8, 9]. В работах [10-15] имеются данные по каталитической активности нестабилизированных лигандами свободных наночастиц Fe (нанесенных) и биметаллических Fe-Me частиц в реакциях гидрирования алкенов и алкинов. Однако, недостатком таких систем являются сравнительно низкая активность в данных процессах, образование в ходе реакции высокодисперсных наночастиц, трудно отделяемых от реакционной среды (даже магнитом), а также их высокая чувствительность к окислительной среде и влаге, что приводит к быстрой дезактивации катализатора.

Для стабилизации наночастиц железа либо его оксидов, увеличения их дисперсности, предотвращения быстрого спекания, а также легкого отделения катализатора от реакционной среды за счет уникальных магнитных свойств железа может быть использован прием нанесения наночастиц Fe_xO_y и Fe^0 на различные подложки (SiO_2 , TiO_2 , Al_2O_3 , ZnO) [16-18]. Наиболее известно применение нанесенных наночастиц Fe в качестве катализаторов процесса Фишера–Тропша для получения парафинов и частично для синтеза олефинов [19, 20], а также процесса Габера-Боша [21]. Также известно применение наночастиц железа, нанесенных на различные подложки, в селективном дехлорировании и гидродеchlorировании хлорорганических соединений [22, 23], дегидрирования [24].

Наибольший интерес представляет применение нанесенных наночастиц Fe в селективном гидрировании непредельных и нитросоединений, как альтернатива дорогостоящим катализаторам селективного гидрирования на основе благородных

металлов. Далее, в литературном обзоре, более подробно рассмотрим применение наночастиц Fe в реакциях жидкофазного гидрирования непредельных и нитросоединений.

1.1.1 Железосодержащие катализаторы селективного гидрирования непредельных соединений

Селективное каталитическое гидрирование различных классов алкинов с образованием целевого продукта алкена является одним из наиболее важных типов превращений в синтетической органической химии, в особенности, при синтезе новых химических веществ, фармацевтической продукции, биологически активных соединений, например, таких как витамины А и Е, линалоола, применяемого в парфюмерии и косметологии [25-27], а также при получении высокомолекулярных соединений [28-30].

Наиболее часто в качестве катализаторов гидрирования используют металлы платиновой группы – их каталитическая активность в процессах присоединения водорода к кратным связям очень велика. Катализатор Линдлара (Pd/CaCO₃, ингибированный комплексами свинца и хинолином) сыграл ключевую роль в селективном гидрировании алкинов на протяжении 60 лет [31]. Однако, из-за высокой токсичности свинца, образующегося при восстановлении адсорбированного диацетата свинца на катализаторе, применение данной каталитической системы в настоящее время кажется нецелесообразным в рамках подходов «зеленой» химии и экологического катализа.

Селективное гидрирование алкинов на катализаторах, не содержащих примеси токсичных веществ, вызывает особый интерес. Большинство работ, опубликованных по данной тематике за последние 5-10 лет, сосредоточены на модифицировании палладийсодержащих катализаторов путем варьирования природы носителя, условий синтеза, состава образцов, а также на изучении явления синергизма биметаллических Pd-Me систем для процесса селективного гидрирования C≡C связей. Основные результаты представлены в Приложении 1.

Особое внимание уделяется разработкам альтернативных катализаторов селективного гидрирования непредельных соединений с ультранизким содержанием благородных металлов, а также систем, вовсе не содержащих в своем составе благородных металлов, в особенности, на основе наночастиц Fe, Cu, Ni. В настоящее время, предложено использовать комплексы железа в качестве катализаторов селективного гидрирования C≡C, C=C связей в различных ароматических соединениях, алифатических алкинах и олефинах [9, 32-33]. В мягких условиях реакции (20 - 65 °C, в качестве восстановителя применяют муравьиную кислоту, NaBH₄) достигаются высокие

скорости гидрирования производных фенилацетилена, гетероароматических соединений и алифатических алкинов с высокими выходами целевых продуктов. Однако, основными недостатками металлокомплексного катализа являются необходимость использования дорогостоящих лигандов и стабилизаторов для синтеза катализаторов, а также трудность отделения катализатора от продуктов реакции, в результате чего часть катализатора теряется безвозвратно, а продукт загрязняется им.

Таким образом, из-за сложностей практического использования металлокомплексов в катализе, внимание большинства исследователей сосредоточено на изучении гетерогенных катализаторов и применимости их в важных химических превращениях [10].

Еще в 1990 годах группа ученых [16] исследовала активность нанесенных наночастиц Fe^0 в реакции жидкофазного гидрирования фенилацетилена. Было показано, что активность и селективность образования стирола на монометаллических катализаторах Fe/SiO_2 увеличивается с увеличением дисперсности металла. С целью повышения дисперсности железа, а, следовательно, увеличения селективности и активности катализатора было исследовано влияние второго металла - меди - на каталитические свойства железного катализатора. Так, модифицирование монометаллического Fe/SiO_2 катализатора наночастицами Cu путем соосаждения прекурсоров обоих металлов карбонатом натрия на непористый носитель привело к значительному увеличению конверсии субстрата до 98% и селективности по стиrolу до 99%. Селективное гидрирование фенилацетилена проводили на биметаллическом $Fe-Cu/SiO_2$ катализаторе при температуре $60^\circ C$ и давлении H_2 1 МПа.

В последние годы, в ряде работ были сделаны попытки получения эффективных гетерогенных катализаторов на основе наночастиц железа для процессов селективного гидрирования непредельных соединений. Гидрирование олефинов и алкинов в присутствии ненанесенных наночастиц структуры «ядро – оболочка» $Fe@FeO$ (Табл. 1) изучалось в работе [15]. Магнитные наночастицы средним размером около 50 нм (44 нм – ядро Fe^0 , 6 – оболочка FeO), полученные восстановлением $FeSO_4$ в водно-метанольном растворе боргидридом натрия, стабильны в течение 8 циклов реакции гидрирования стирола с образованием этилбензола. За 24 часа проведения реакции при $80^\circ C$ и 4 МПа в этаноле (5 мол.% Fe , 1 ммоль субстрата, 17 мл этанола) была достигнута полная конверсия стирола. Авторы отмечают, что полученные данным способом наночастицы $Fe@FeO$ оказались стабильными по отношению к действию воды и кислорода воздуха. При проведении реакции гидрирования в водном этаноле (50:50) активность наночастиц сохранялась, однако за время проведения реакции (24 часа) была достигнута всего лишь

62%-ная конверсия стирола. Таким образом, авторы сообщают, что присутствие оксидной пленки на поверхности металлических частиц железа не препятствует протеканию реакции, а, напротив, обеспечивает защиту от окисления кислородом воздуха и воды.

Таблица 1. Гидрирование олефинов при катализе частицами Fe@FeOx [15].

№	Исходное соединение	Продукт	Конверсия, %
1	Стирол	Этилбензол	100
2	1-децен	декан	91
3	2-норборнен	норборнан	96
4	1-децин	Декан (82%) 1-децен (6%)	88

Условия реакции: 1 ммоль субстрата, Fe (5 моль %), растворитель – этанол, 80 °С, P (H₂) – 40 атм, 24 часа

Биметаллические коллоидные наночастицы Fe-Pd размером 2 нм оказались эффективными катализаторами селективного жидкофазного гидрирования фенилацетилена в стирол [10]. При проведении процесса (6 часов) в мягких условиях реакции (1 атм H₂, 50 °С) и высоком соотношении субстрат/катализатор 7450 г/г при полной конверсии фенилацетилена была достигнута селективность по целевому продукту 96,5%.

В работе [1] описан синтез наночастиц Fe⁰ путем разложения комплекса {Fe(N[Si(CH₃)₃]₂)₂}₂ под давлением водорода (0,3 МПа) при 150 °С в течение 12 часов. Авторы сообщают, что полученные наночастицы (среднего размера 1-2 нм) проявляли высокую каталитическую активность в реакциях селективного гидрирования 1-октина и фенилацетилена в мягких условиях реакции (1 ммоль субстрата, 2,4 мол.% катализатора, растворитель - мезитилен, pH₂ 0,1 МПа, 20 °С, 20 ч). Стоит отметить, что за время реакции протекало полное гидрирование фенилацетилена с образованием этилбензола с селективностью 89%, а гидрирование бензольного кольца не происходило.

Наночастицы нульвалентного железа, стабилизированные амфифильным полимером, показали высокую эффективность в реакциях гидрирования широкого ряда соединений (ароматических алкенов, алифатических алкенов и алкинов, а также связей C=C и C≡C в кетонах и нитрилах) при температуре 100 °С и давлении H₂ 4 МПа в потоке [36]. Авторы сообщают, что полученные наночастицы Fe⁰ устойчивы к окислению кислородом и в водной среде, что, в свою очередь, способствует продолжительной работе катализатора с сохранением высокой селективности по целевому продукту.

В работе группы Корма А. (Corma) [17] в качестве альтернативы дорогостоящим катализаторам на основе благородных металлов в селективном гидрировании алкинов предложены плоские оксидные наночастицы $Fe^{2,3+}$, нанесенные на слабокислотные носители (TiO_2 , ZrO_2 , ZnO). Гидрирование различных субстратов до соответствующих алкенов на полученных катализаторах проводили в автоклаве под давлением H_2 10 бар и температуре 100-150 °С в течение 20 часов в среде мезитилена. За время проведения реакции селективность образования стирола составила 67 % при полной конверсии фенилацетилена.

Другим перспективным направлением использования наночастиц железа, в частности магнитных частиц Fe_3O_4 , является их применение в качестве носителей при синтезе катализаторов. Так, в работе [37] предложены эффективные системы $1.2\%Pd/Fe_3O_4$ для селективного гидрирования алкинов, на примере 3-бутин-1-ола, в качестве альтернативы традиционно используемым катализаторам селективного восстановления – катализатору Линдлара и Pd/C . Осуществление процесса в сравнительно мягких условиях реакции ($P(H_2)$ 0.6 МПа, 75 °С) позволило получить селективность по кратной связи 100% при конверсиях исходного реагента до 90%. Сравнение катализаторов $1.2\%Pd/Fe_3O_4$ и Pd/C в одинаковых условиях показало, что активность образца, нанесенного на оксид железа, стабилизированного 3-меркаптопропилтриэтоксисиланом, превышает активность катализатора Pd/C почти в 2 раза, в то же время селективность образования 3-бутен-1-ола на образце Pd/C при конверсии 82% не превышала 36%. Таким образом, авторы отмечают, что применение оксидов железа в качестве носителей для синтеза палладийсодержащих катализаторов позволяет проводить гидрирование с высокой скоростью с высокой селективностью при конверсиях не выше 90%, а также решается проблема быстрого отделения катализатора от реакционной среды благодаря магнитным свойствам носителя.

Палладиевые наночастицы, нанесённые на ферромагнитный носитель (Fe_3O_4 , обработанный аминами), успешно катализируют не только реакции гидрирования алкинов и олефинов, но и органических азидов (Рис. 1). Выходы продуктов после выделения составили 85 - 99% при полной конверсии субстратов. В условиях реакции (1 атм H_2 , 0,25 - 1 час) ни карбонильные, ни карбоксильные группы не затрагивались [38]. Катализатор после реакции легко отделялся с использованием магнита.

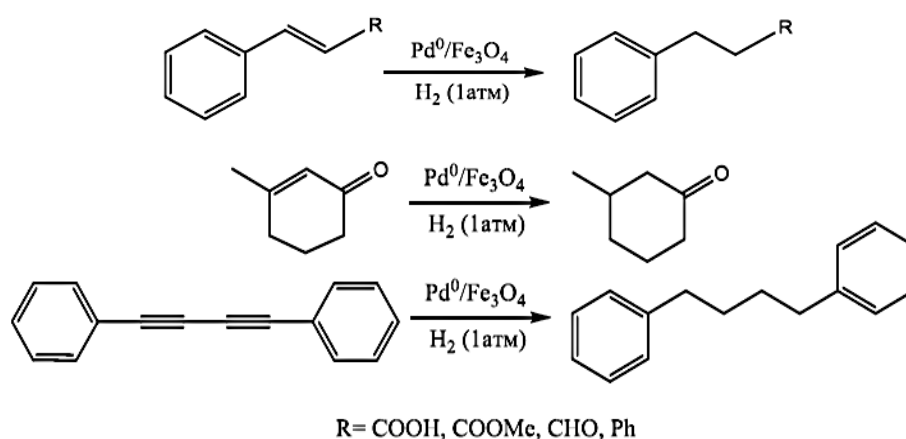


Рисунок 1. Гидрирование различных субстратов на катализаторе Pd⁰/Fe₃O₄ [38].

Интересные результаты были получены при каталитическом гидрировании наночастицами размером 2,5 нм, состоящими из железного ядра и платиновой оболочки, стабилизированными циклодекстринами, в гидрировании ненасыщенных спиртов при 20 °С и атмосферном давлении водорода (Рис. 2) [39]. Отличительной особенностью данной каталитической системы является возможность рециклизации с использованием ее ферромагнитных свойств.

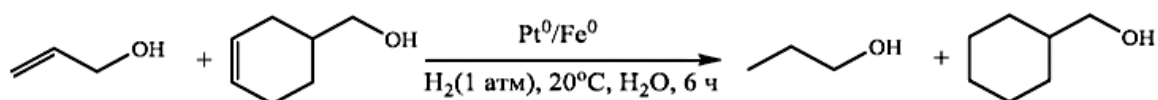


Рисунок 2. Гидрирование ненасыщенных спиртов на Pt⁰/Fe⁰ катализаторах [39].

1.1.2 Железосодержащие катализаторы селективного гидрирования нитросоединений

Восстановление нитрогрупп в ароматических моно-, динитросоединениях является ключевым методом получения аминов как в лабораторной практике, так и в промышленности. В свою очередь, ароматические амины широко используются в синтезе различных соединений тонкого органического синтеза, красителей, уретанов, а также фармацевтической промышленности [57, 58].

Процесс получения ароматических аминов из соответствующих нитросоединений осуществляется несколькими способами, такими как химическим (процесс Бехампа - взаимодействие нитроаренов со стехиометрическими количествами Fe в кислой среде) или каталитическим восстановлением. Недостатки первого способа вполне очевидны – это значительное количество сточных вод и отходов (неорганических солей), которые наносят существенный вред окружающей среде. Перспективным способом получения аминов является каталитическое восстановление соответствующих нитросоединений на гетерогенных катализаторах.

На основании анализа научной литературы можно заключить, что наиболее эффективными катализаторами для гидрирования моно- и динитросоединений являются системы на основе благородных металлов, в частности Pt [59, 60], Pd [61-63], Ru [64], а также Ni-содержащие катализаторы [65-68]. В Приложении 2 приведены основные результаты исследований по каталитическому восстановлению нитросоединений до соответствующих аминов на различных гетерогенных моно- и биметаллических катализаторах.

В большинстве опубликованных работ на гетерогенных катализаторах предполагается, что восстановление нитробензола до анилина протекает по механизму Габера (Haber) [69]. В соответствии с предполагаемым механизмом, анилин может образовываться по двум различным путям реакции (схема 1). Первый маршрут предполагает получение анилина через образование промежуточных соединений нитрозобензола (2) и N-фенилгидроксиламина (4). Второй - конденсацию нитрозобензола (2) и N-фенилгидроксиламина (4) с образованием азоксибензола (3), который затем гидрируется до азобензола (5) и гидразобензола (7). Помимо описанных маршрутов, может иметь место конденсация нитрозобензола (2) с анилином (6) с образованием азобензола (5), а также процесс диспропорционирования N-фенилгидроксиламина (4) до нитрозобензола (2) и анилина (4).

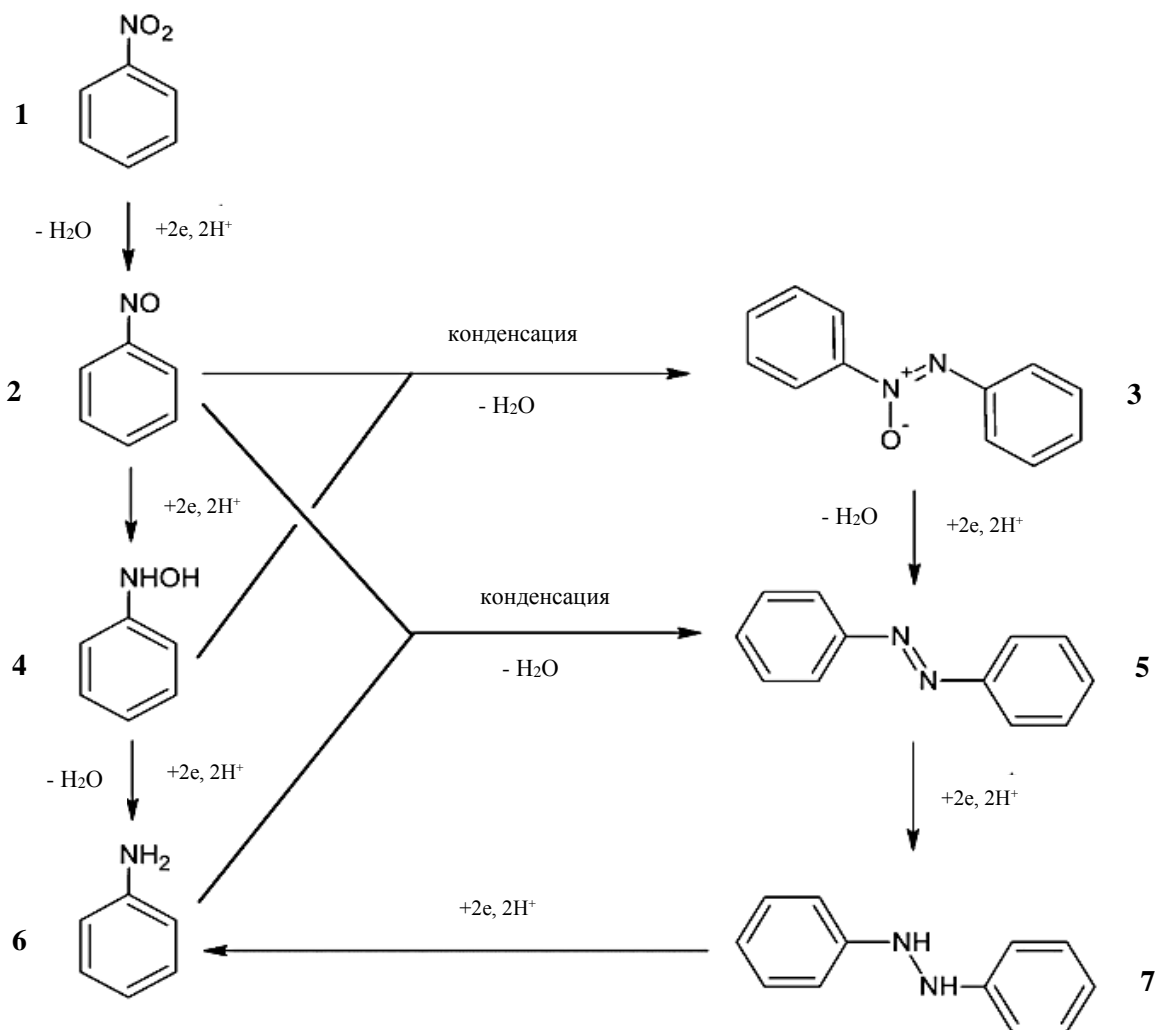


Схема 1. Возможная схема реакции гидрирования нитробензола до анилина, предложенный Габером [69] и дополненный сотрудниками Аугустина (Augustine) и Принса (Prins) [70, 71].

Однако, в работах последних лет показано, что возможность протекания промежуточных процессов конденсации и диспропорционирования зависит от природы активных центров, их концентрации на поверхности и способности металлов к адсорбции H_2 . В том случае, когда активность в адсорбции водорода высока, преимущественно протекают реакции восстановления и гидрогенолиза, а скорость реакции конденсации сравнительно ниже. Подобный механизм реакции характерен для палладийсодержащих катализаторов.

Так, в работе [72] для Pd/C катализатора показано, что начальным продуктом гидрирования нитрозобензола (3) является азоксибензол (7), а также, что образование анилина не происходит до тех пор, пока весь нитрозобензол (3) не будет превращен в азоксибензол (7) (схема 2). Однако, нитрозобензол (3) является очень реакционноспособным соединением, что позволяет легко его конвертировать в N-фенилгидроксиламин (4) и, соответственно, в анилин (6), что соответствует некоторым

стадиям механизма Габера (схема 1). В свою очередь, по мнению авторов, развитию гидрогенолиза $-N=N-$ группы в азобензоле (8) способствует участие высокоактивных катализаторов и использование температур выше, чем требуется для гидрирования N-фенилгидроксиламина (4) и нитрозобензола (3) (схема 2).

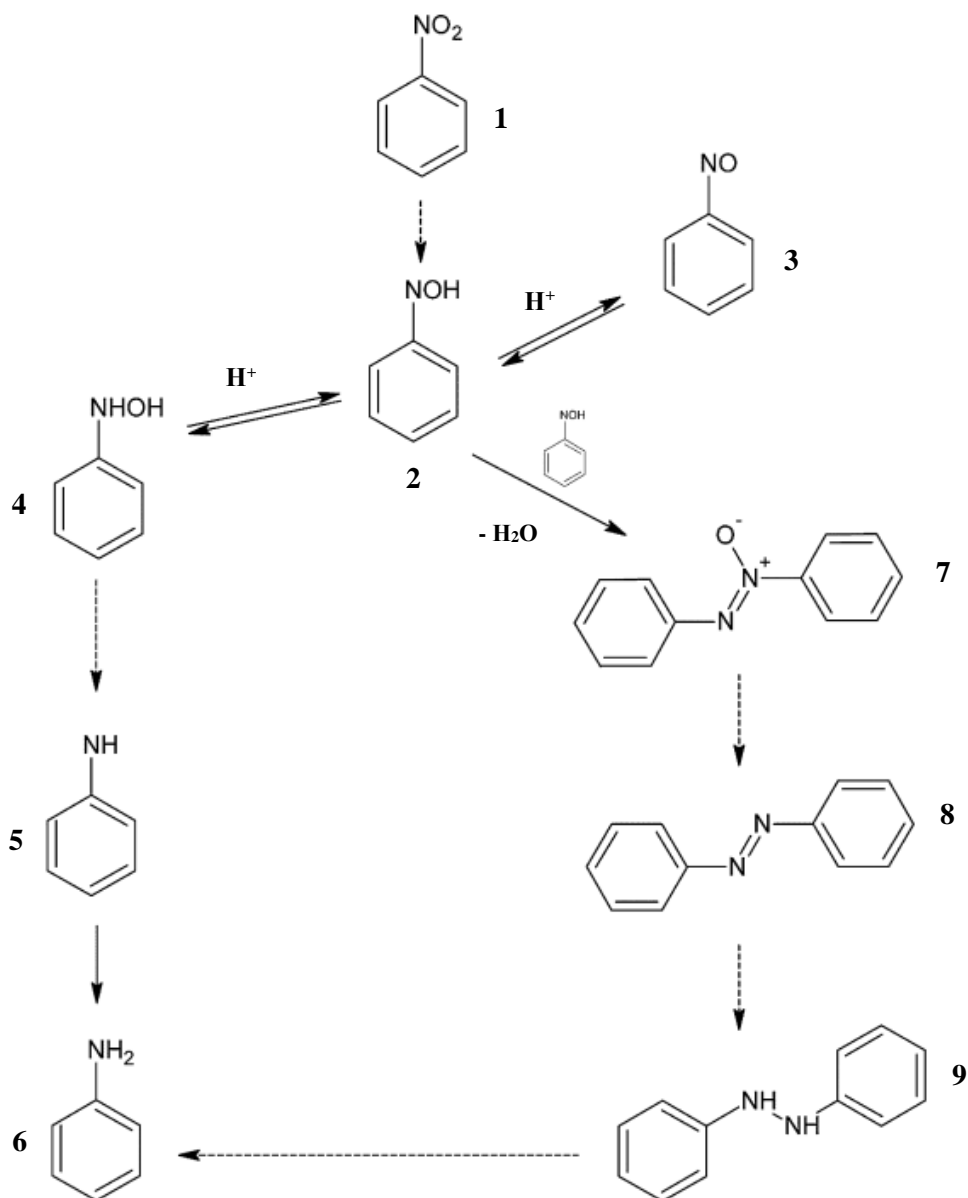


Схема 2. Возможный механизм реакции восстановления нитробензола, предложенный Гельдером (Gelder) [72].

Получение фенилендиаминов из соответствующих нитроаренов затрудняется из-за присутствия второй нитрогруппы в различных положениях. Большинство исследователей предполагают, что полное гидрирование динитробензолов до соответствующих фенилендиаминов протекает по последовательному механизму реакции, т. е. через образование промежуточного соединения – нитроанилина. Авторы [57, 73] отмечают, что скорость гидрирования первой нитрогруппы сравнительно выше скорости гидрирования

последующей и, в большинстве случаев, процесс гидрирования может останавливаться на получении нитроанилина. Обобщенная схема восстановления динитроаренов на примере м-динитробензола представлена на схеме 3.

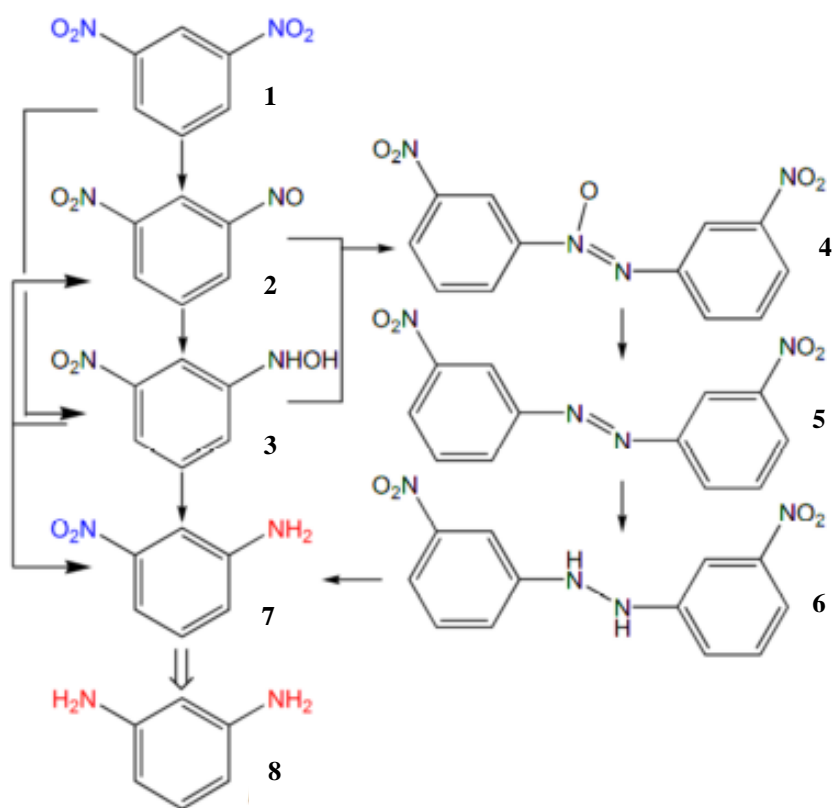


Схема 3. Возможная схема последовательного механизма восстановления м-динитробензола до м-фенилендиамина, м-динитробензол (1), м-нитро-нитрозобензол (2), м-нитро-фенилгидроксиламин (3), азоксибензол (4), азобензол (5), гидразобензол (6), м-нитроанилин (7), м-фенилендиамин (8) [57].

Однако, в работах Карденаса Ф. (Cardenas F.) [74, 75] не исключается возможность протекания реакции восстановления м-динитробензола до м-фенилендиамина по параллельному маршруту (Схема 4.).

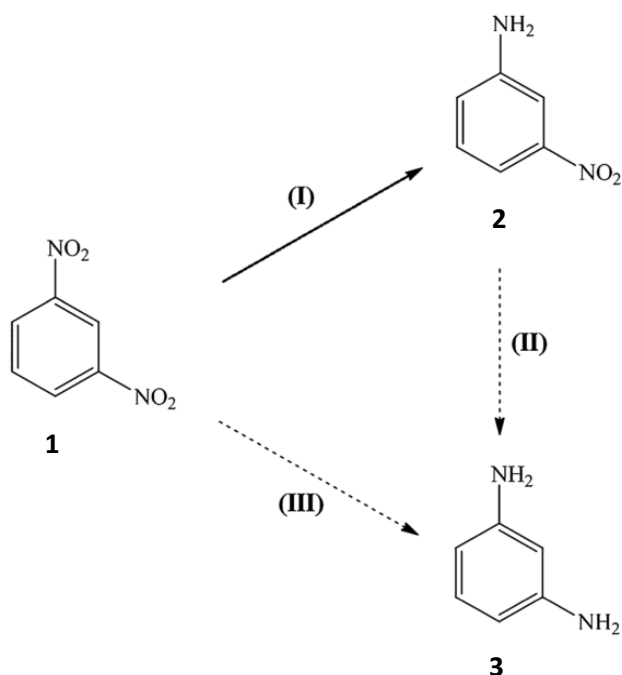


Схема 4. Схема восстановления м-динитробензола до м-фенилендиамина, 1 – м-динитробензол, 2 – м-нитроанилин, 3 – м-фенилендиамин [75].

Огромные усилия предприняты различными научными группами с целью оптимизации процесса селективного восстановления нитросоединений до соответствующих аминов. В первую очередь — разработка эффективных гетерогенных катализаторов, таких как Pt/C [76], Rh₃Ni₁ [77], Pd/C [78, 79], осуществление процессов каталитического восстановления в присутствии CO и H₂O [78], фотокаталитического восстановления [81], трансферного гидрирования на наночастицах Cu [82], Pd [83], Au [84], Ru [64] с применением гидразинов [85-88], силанов [89], боргидрида натрия [90-93] в качестве восстановительных агентов.

Несмотря на возрастающий интерес исследователей к применению железосодержащих катализаторов в селективном гидрировании различных классов соединений подобные системы практически не применялись в жидкофазном гидрировании нитробензолов и его производных. За период с 2006 по 2017 год опубликовано всего 2 работы, посвященных восстановлению нитросоединений до соответствующих аминов на наночастицах железа. Также, необходимо упомянуть, что для осуществления процесса в качестве источника водорода в этих исследованиях применяли гидразин – гидрат.

Так, в работе [67] описаны нанесенные катализаторы 8%Fe₂O₃/C для селективного восстановления нитробензола. В качестве источника водорода использовали гидразин – гидрат. При проведении реакций в мягких условиях (атмосферное давление и 60 °C) за

время реакции 90 минут получена 100% селективность образования анилина при 95% конверсии нитробензола.

В работе [94] применение в качестве катализатора металлического железа, иммобилизованного в ионной жидкости («ИммFe-ИЖ») в реакции трансферного гидрирования п-динитробензола позволило получить в качестве конечного продукта только п-нитроанилин с селективностью 99 % при конверсии п-ДНБ 88 %. Реакцию проводили при температуре 110 °С в этиленгликоле с добавлением гидразин – гидрата в течение 12 часов.

1.2 Методы синтеза железосодержащих катализаторов

Возрастающий научный интерес к переходу от благородных (Pd, Pt, Rh) к доступным и экологически безопасным металлам в составе катализаторов, в частности Fe, вызывает острую необходимость в разработке новых подходов к получению эффективных железосодержащих каталитических систем. Одним из наиболее перспективных направлений является получение наноструктурированных материалов, стабилизированных в матрице или на поверхности носителя.

Значительное количество научных работ посвящено приготовлению железосодержащих катализаторов, поскольку данные системы широко применяются в реакциях Фишера-Тропша, Габера-Боша, а также в реакциях дехлорирования и дегидрирования. В зависимости от используемых предшественников металлов, метода приготовления, а также условий термической обработки могут быть получены различные модификации железа – оксиды (вюстит (FeO), гематит (α -Fe₂O₃), маггемит (γ -Fe₂O₃), магнетит (Fe₃O₄)), оксид-гидроксид железа (стабильная модификация - α -FeO(OH)), а также Fe⁰.

В свою очередь, на каталитические свойства железосодержащих катализаторов оказывает влияние множество факторов, такие как морфология и размер получаемых частиц, образование твердых растворов с другими металлами (Cu, Pd, Ni), а также фазовое состояние металла в образцах.

Получение магнитных наночастиц Fe₃O₄ и Fe⁰, делает их уникальными катализаторами, поскольку легко решается проблема отделения катализатора от реакционной смеси, а также возможность рецикла без дополнительных процедур фильтрации и потери массы катализатора.

Для физико-химической характеристики железосодержащих систем наиболее часто применяют методы РФА, ТПВ-Н₂, Мёссбауэровской спектроскопии, электронной микроскопии (SEM, TEM).

Далее в обзоре будут подробно рассмотрены основные способы получения монометаллических Fe и биметаллических Fe – Me каталитических систем, исследования влияния природы носителя, а также условий термической обработки на физико – химические свойства катализаторов.

1.2.1 Получение свободных (ненанесенных) Fe и Fe-Ме катализаторов

Среди существующих свободных (ненанесенных) оксидов железа наиболее стабильными к окислению воздухом и в водной среде являются наночастицы α -Fe₂O₃, которые также по своей природе, в зависимости от морфологии, могут проявлять интересные магнитные свойства - от антиферромагнетиков до суперпарамагнетиков [110-112].

Наиболее оптимальным способом получения наночастиц α -Fe₂O₃ является термическое разложение солей железа при температурах 250 – 450 °С [113]. Выбранный прекурсор и условия термической обработки оказывают значительное влияние на морфологию получаемых частиц, а также на их фазовый состав (Табл. 2).

Таблица 2. Форма частиц и фазовый состав продуктов термического разложения различных прекурсоров оксидов железа [113]

Прекурсор	Форма	Сушка 160 °С	Прокаливание в аргоне при 250 °С	Прокаливание в аргоне при 450 °С	Прокаливание на воздухе при 450 °С	TG/DTA
FeSO ₄ •7H ₂ O	наностержни	α -FeOOH + Fe ₂ O ₃	α -Fe ₂ O ₃ + γ -Fe ₂ O ₃	α -Fe ₂ O ₃ + γ -Fe ₂ O ₃	α -Fe ₂ O ₃ + γ -Fe ₂ O ₃	α -Fe ₂ O ₃
FeC ₂ O ₄ •2H ₂ O	нанопленки	β -FeOOH	γ - Fe ₂ O ₃	α -Fe ₂ O ₃ + γ -Fe ₂ O ₃	α -Fe ₂ O ₃	α -Fe ₂ O ₃
FeCl ₃ •6H ₂ O	нанокубы	α -Fe ₂ O ₃	α -Fe ₂ O ₃	α -Fe ₂ O ₃ + γ - Fe ₂ O ₃	α -Fe ₂ O ₃ + γ -Fe ₂ O ₃	α -Fe ₂ O ₃
Fe(NO ₃) ₃ •9H ₂ O	нанокубы	α -Fe ₂ O ₃ + γ -Fe ₂ O ₃	α -Fe ₂ O ₃ + γ -Fe ₂ O ₃	α -Fe ₂ O ₃	α -Fe ₂ O ₃ + γ - Fe ₂ O ₃	α -Fe ₂ O ₃ + γ -Fe ₂ O ₃
[Fe(CO) ₅]	наоцветки	γ -Fe ₂ O ₃ + оксигидро ксиды	α -Fe ₂ O ₃ + γ - Fe ₂ O ₃	α -Fe ₂ O ₃ + γ - Fe ₂ O ₃	α -Fe ₂ O ₃ + γ - Fe ₂ O ₃	α -Fe ₂ O ₃ + γ - Fe ₂ O ₃

Так, образование кубических наночастиц α -Fe₂O₃ возможно при разложении соли хлорида железа при 160 °С, при этом средний размер частиц гематита составляет около 120 нм. В то же время, термическая обработка нитрата железа в этих же условиях приводит к образованию смешанных наночастиц гематита и маггемита средним размером 20 нм (Рис. 3). Также, можно отметить, что разложение прекурсоров FeC₂O₄•2H₂O и Fe(NO₃)₃•9H₂O при одинаковой температуре (450 °С) в разных средах позволяет получать как смесь оксидов α -Fe₂O₃ + γ -Fe₂O₃, так и индивидуальный оксид α -Fe₂O₃.

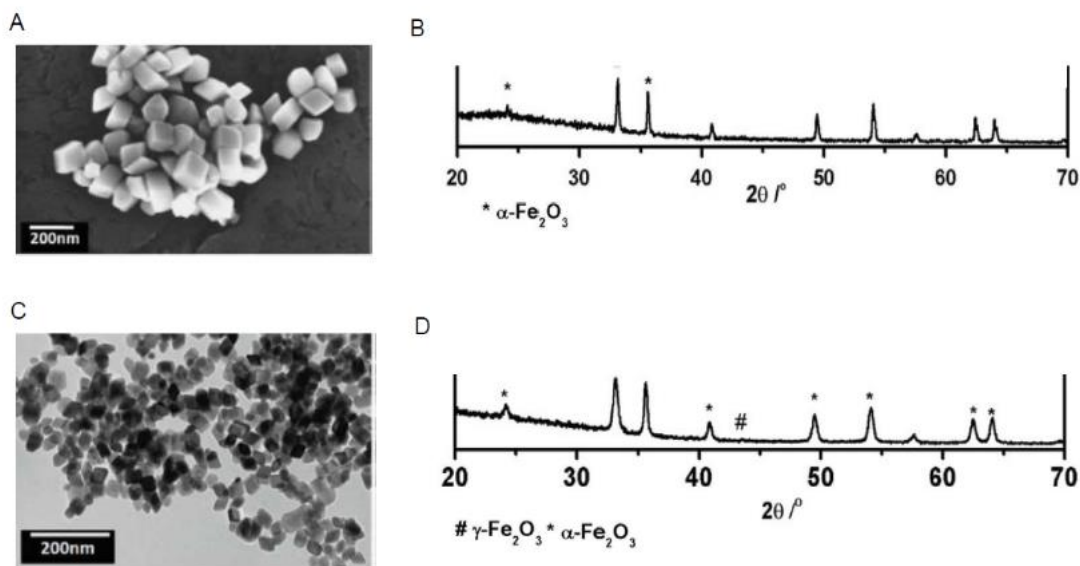


Рисунок 3. Характеризация $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ наночастиц. А и В – SEM и РФА наночастиц, полученных из хлорида железа, С и D – из нитрата железа [113].

В работе [114] предложен способ получения $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ путем разложения триоксалатоферрата аммония на воздухе при температурах от 90 °С до 600 °С. По данным термогравиметрического метода анализа разложение соли $(\text{NH}_4)_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в температурном диапазоне 0 – 320 °С сопровождается появлением эндотермических пиков при температурах 130 °С и 260 °С. Первый сигнал свидетельствует о протекании процесса дегидратации. Пик при 260 °С свидетельствует о разложении безводной соли $(\text{NH}_4)_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ до оксида железа (III). Мёссбауэровская спектроскопия прокаленных образцов при различных температурах показывает, что прокаливание при 300 °С приводит к получению суперпарамагнитных аморфных наночастиц оксида железа (III). Повышение температуры прокаливания до 400 °С приводит к появлению эффекта магнетизма оксида Fe_2O_3 , вероятно, за счет увеличения размеров частиц. Методом РФА в образцах, прокаленных при 400 °С и 600 °С, была обнаружена фаза $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$, в то время как для образцов, прокаленных при 280 – 300 °С, кристаллических фаз на рентгенограмме не обнаружено, что также свидетельствует об образовании микрокристаллитов или аморфных наночастиц оксидов железа (III).

Благодаря ярко выраженным магнитным свойствам Fe_3O_4 наиболее часто используется в качестве носителей для приготовления нанесенных катализаторов, а также как самостоятельные каталитически активные частицы. В большинстве случаев для получения магнетита применяют метод осаждения [115-117]. Однако, данный метод обладает рядом существенных недостатков, таких как сложность контроля размеров

наночастиц и их агрегация в ходе синтеза, а также применение дорогостоящих стабилизаторов (гидрогели, органические полимеры, ионные жидкости), поскольку частицы Fe_3O_4 являются чрезвычайно нестабильными к кислороду воздуха и водной среде [117].

Наночастицы нульвалентного железа рассматриваются как перспективные катализаторы селективного гидрирования алкинов и алкенов [15]. Основным способом получения свободных наночастиц Fe^0 все еще остается восстановление боргидридом натрия соли железа при комнатной температуре в водной среде с добавлением стабилизаторов [118-120]. Так были получены как монометаллические Fe , так и биметаллические Fe-Co , Fe-Cu наночастицы в виде аморфных порошков, содержащие значительные количества бора (20 масс.% и более). Особенностью наночастиц Fe^0 является высокая чувствительность к окислительной среде, в связи с чем ведется поиск эффективной стабилизации данных систем. Одним из таких подходов, не требующих применения дорогостоящих стабилизаторов, является получение структуры «ядро - оболочка», в которой Fe^0 инкапсулировано в оболочку Fe_xO_y [121-125]. Наночастицы такой структуры были получены путем восстановления FeSO_4 боргидридом натрия в водно - этанольной смеси. Авторы сообщают, что образование оксидной пленки размером 6 ± 2 нм вокруг ядра Fe^0 (44 ± 8 нм) не препятствует протеканию реакций гидрирования $\text{C}=\text{C}$ связи, а наоборот позволяет проводить процесс в этанольной или водно - этанольной среде с рециклом до 10 раз без резкой потери конверсии субстрата.

Несмотря на значительное количество публикаций по синтезу свободных наночастиц оксидов железа и Fe^0 , нерешенными задачами все также остаются стабилизация к окислительной среде, а также контроль за ростом частиц и их агрегацией.

1.2.2 Получение нанесенных Fe и Fe-Me катализаторов

Нанесение наночастиц Fe_xO_y и Fe^0 на внешнюю или внутреннюю поверхность носителя способствует увеличению числа активных центров, доступных для реакции, и стабилизации частиц к окислительной среде.

1.2.2.1 Адсорбционный метод

Одним из предложенных подходов к получению нанесенных наночастиц нульвалентного Fe является адсорбционный метод нанесения из солей железа в суспензии носителя с последующим восстановлением сухих образцов этанольным раствором боргидрида натрия [126]. В большинстве случаев в качестве предшественника железа

применяют соль $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. Средний размер наночастиц Fe^0 , полученных данным способом, составляет 40 – 60 нм.

Восстановление боргидридом натрия позволяет получать наночастицы металлов, в том числе и Fe^0 . Однако, в таком случае, частицы связаны с носителем преимущественно с помощью физической адсорбции, и при проведении реакций в жидкой фазе в присутствии данных систем весьма вероятен процесс вымывания активных компонентов в раствор.

1.2.2.2 Метод пропитки носителя

Анализ литературных данных по методам синтеза железосодержащих катализаторов показывает, что наиболее распространённым методом является метод пропитки по влагоемкости носителя растворами предшественника активного компонента.

Данный метод заключается в заполнении пор носителя раствором соединения-предшественника каталитически активного элемента с последующим удалением растворителя сушкой [127]. Следует иметь в виду, что в этом процессе важную роль играет взаимодействие растворенного прекурсора с поверхностью носителя, которое может быть использовано для эффективного распределения активного компонента по носителю.

В качестве носителей для получения нанесенных железосодержащих катализаторов наиболее часто применяются оксид кремния и оксид алюминия, которые имеют на своей поверхности гидроксильные группы различных типов, основные из которых представлены на рисунке 4. Гидроксильные группы играют важную роль в получении катализаторов, поскольку они являются центрами на поверхности, на которых прекурсор металла может адсорбироваться. Стоит отметить, что на поверхности кремнезема гидроксильные группы химически не различимы, в то время как химическая природа гидроксильных групп на поверхности оксида алюминия характеризуется большим разнообразием. Терминальные OH – группы на поверхности оксида алюминия имеют анионный (основной) характер, на что указывает возможность их замещения ионами галогенов типа Cl^- и F^- .



Рисунок 4. Примеры гидроксильных групп, присутствующих на поверхности силикагеля и оксида алюминия [127].

В воде поверхностные гидроксильные группы вступают в реакцию с протонами и OH^- - группами, что приводит к зарядке поверхности. Реакционное равновесие может быть описано следующими уравнениями:



На заряд поверхности большое влияние оказывают рН раствора и положение изоэлектрической точки оксида – того значения рН раствора, при котором поверхность является нейтральной. Поверхность несет отрицательный заряд при рН ниже изоэлектрической точки и положительный заряд – выше нее. Очевидно, что зарядовое состояние поверхности позволяет адсорбировать прекурсор активного компонента к ионному центру, несущему противоположный прекурсорному заряд [127].

Полученные сухие образцы подвергают дальнейшей термической обработке – прокаливанию в атмосфере кислорода или инертного газа с целью получения необходимой оксидной фазы металла, а также обработке в водороде с целью получения нульвалентной формы активного металла. Данный способ позволяет получать высокодисперсные частицы размером 5 – 15 нм, равномерно распределенные в объеме носителя.

При синтезе моно – и биметаллических Fe-Me катализаторов в качестве прекурсоров железа чаще всего используют растворимые соли - $(\text{NO}_3)_3$ и FeCl_3 . Восстановление железосодержащих катализаторов в большинстве случаев проводят молекулярным водородом в температурном диапазоне от 300 до 1000 °С.

Стоит отметить, что на фазовый состав конечных монометаллических железосодержащих катализаторов большое влияние оказывают условия термической

обработки образцов. В работе [128] методом ТПВ-Н₂ исследовали предварительно прокаленный при 620 °С монометаллический 0.5Fe/γ-Al₂O₃ образец, полученный из прекурсора Fe(NO₃)₃. Исследование показало присутствие широкого пика в диапазоне от 440 °С до 650 °С с максимумом при 580 °С и более выраженного пика в диапазоне 860 – 990 °С с максимумом при 922 °С. По мнению авторов, первый сигнал характеризует взаимодействие оксида железа с носителем и восстановление Fe₂O₃ до Fe₃O₄, в то время как сигнал при более высоких температурах относится к восстановлению Fe₂O₃ до FeO и Fe⁰.

Методом Мёссбауэровской спектроскопии образца 10%Fe/SiO₂, восстановленного *in situ* в Мёссбауэровской ячейке при 450 °С [129] показано, что в образце без предварительного прокаливания присутствуют высокодисперсные FeO и Fe⁰ частицы. Спектр восстановленного образца 10%Fe/SiO₂, предварительно прокаленного в токе 1%O₂/He при 375 °С, указывает на преобладающее количество наночастиц металлического железа, в то время как катионы Fe²⁺ также присутствовали в образце. Средний размер наночастиц в данном образце составлял 8 нм. Повышение температуры предварительного прокаливания до 450 °С позволяет получать при восстановлении в токе Н₂ преимущественно частицы Fe⁰ размером 10 – 12 нм. Необходимо отметить, что количество металла на поверхности носителя оказывает значительное влияние на степень восстановления наночастиц. Так, монометаллические Fe/SiO₂ образцы с содержанием Fe от 0,1 до 1 масс.% восстанавливаются труднее и преимущественно с образованием катионов Fe²⁺. Причиной этого, вероятно, является сильное взаимодействие между высокодисперсными частицами железа и носителем. С целью получения металлических наночастиц Fe⁰ необходимо, чтобы содержание металла в образце составляло более 3 масс.%. Однако степень восстановления также зависит от условий термической обработки: чем выше температура предварительного прокаливания образцов, а, следовательно, размер наночастиц (образование агломератов), тем выше степень восстановления металла до Fe⁰.

Влияние природы носителя SiO₂ (S_{уд} – 342 м²/г) и SBA-15 (S_{уд} – 899 м²/г) на размер получаемых частиц в монометаллических 8%Fe катализаторах изучали в работе [18]. Нанесенные образцы синтезировали методом пропитки по влагоемкости двух типов носителей водно-этанольным раствором соли железа Fe(NO₃)₃. Пропитанные образцы сушили под вакуумом при 40 °С в течение 24 часов, а затем подвергали термическому разложению в потоке смеси 1%NO/He при 450 °С в течение 4 часов. По мнению авторов, прокаливание в токе NO позволяет получать более дисперсные наночастицы с узким распределением частиц по размерам. Это объясняется тем, что NO является одним из

оксидов азота, образующихся при разложении нитратов, и, если дополнительно создается поток NO при прокаливании, разложение прекурсора металла будет происходить контролируемым образом без быстрого роста частиц.

Полученные системы были изучены методом ТЕМ (рис. 5). Как видно из рисунка 5, при нанесении железа на SBA-15 текстура носителя не изменяется, кроме того, можно увидеть формирование наноразмерных цилиндров оксидов железа в каналах SBA-15 (темные участки на фотографии Fe-SBA-15). Образец Fe-SiO₂ имеет неупорядоченную структуру, а также, наряду с мелкими наночастицами, в нем присутствуют крупные агломераты частиц размером 30 – 50 нм.

Методом БЭТ показано, что значение удельной поверхности и объема микропор нанесенного катализатора Fe-SBA-15 по сравнению с носителем SBA-15 уменьшается почти в 2 раза, что свидетельствует о заполнении микропор частицами FeO_x.

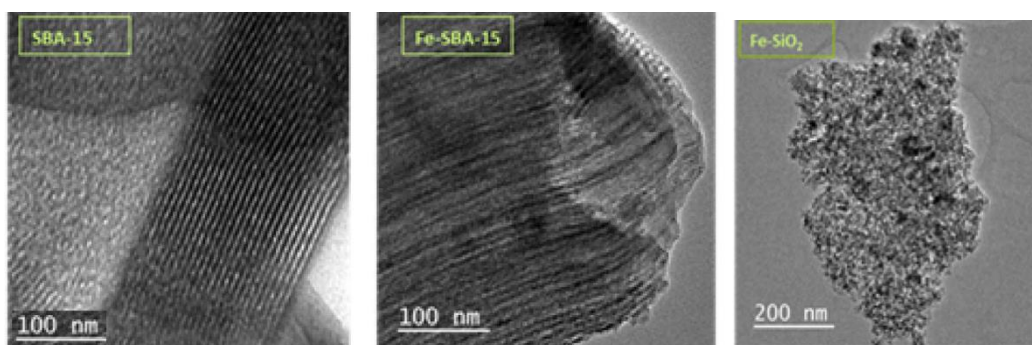


Рисунок 5. Микрофотографии ТЕМ носителя SBA-15 и железных катализаторов [18].

Комбинация двух видов металлов в катализаторах может приводить к образованию твердых растворов Fe-Me (Me - Ni, Pd, Pt, Ru) и, как следствие, к изменению каталитических свойств монометаллических железосодержащих катализаторов [18, 23, 131].

В работах [19, 23] показано, что добавление Pd к нанесенному монометаллическому Fe образцу способствует снижению температуры восстановления оксидных фаз железа водородом до 400 °C и образованию твердого раствора Pd_xFe_{1-x}. Соотношение металлов в Fe-Pd катализаторах оказывает существенное влияние на восстановительную способность образцов. Результаты Мёссбауэровской спектроскопии образца 2Fe-2Pd (масс.%) свидетельствуют о присутствии металлического α-Fe, сплава Pd_xFe и Fe²⁺ в образце, восстановленном при 400 °C. С увеличением мольного соотношения Fe:Pd до 5:1 увеличивается содержание металлических частиц железа. В то

же время, когда это соотношение составляет 1:1 увеличивается количество сплава Pd_xFe , и одновременно резко уменьшается количество центров Pd^+ [19].

В работе [23] методом ТПВ- H_2 исследовали образцы $Pd-Fe/SiO_2$ ($S_{уд.} = 291 \text{ м}^2/\text{г}$), полученные совместной пропиткой растворами H_2PdCl_4 и $Fe(NO_3)_3$ (рис. 6). Образцы предварительно прокаливали в атмосфере воздуха при $500 \text{ }^\circ\text{C}$. Методом ТПВ- H_2 показано, что восстановление монометаллического $5Pd/SiO_2$ образца происходит в две стадии в температурном диапазоне $50 - 150 \text{ }^\circ\text{C}$. Пик при $50 - 70 \text{ }^\circ\text{C}$ соотносится с десорбцией водорода из $\beta-PdH$, получаемом при восстановлении слабосвязанного с носителем оксида палладия. При $90 - 150 \text{ }^\circ\text{C}$ происходит восстановление PdO до Pd^0 . Монометаллический железный образец $8Fe/SiO_2$ восстанавливается в широком температурном диапазоне $300 - 500 \text{ }^\circ\text{C}$. Восстановление биметаллических образцов начинается при температуре $100 \text{ }^\circ\text{C}$ и заканчивается до $300 \text{ }^\circ\text{C}$, однако наблюдается сдвиг профиля восстановления PdO в область повышенных температур, что, вероятно, связано с восстановлением частиц Pd_xFe_yO . Для биметаллических образцов отсутствует пик, характерный для $\beta-PdH$. Методом РФЭС при исследовании биметаллических систем после восстановления показано, что для образцов с содержанием Fe выше $8 \text{ масс.}\%$ наблюдается образование сплава состава Pd_xFe_y , а также Fe^0 . РФА анализ подтверждает образование наночастиц Pd^0 во всех биметаллических системах, а также Fe^0 в образцах с содержанием Fe выше $8 \text{ масс.}\%$. Для восстановленного образца $5\%Pd-20\%Fe/SiO_2$ обнаружена также фаза Fe_3O_4 . Соотношение $Pd:Fe$ в образцах оказывает влияние на дисперсность и средний размер кристаллитов Pd , рассчитанных на основании данных по хемосорбции CO . Так, авторами было показано, что чем меньше соотношение металлов в образцах, тем больше размер кристаллитов палладия и ниже дисперсность.

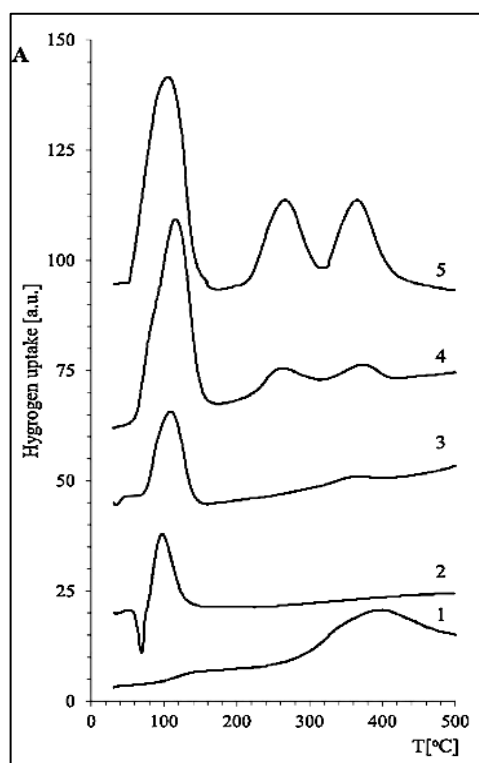


Рисунок 6. Кривые ТПВ- H_2 образцов прокаленных при $500 \text{ }^\circ\text{C}$: 1) $8Fe/SiO_2$, 2) $5\%Pd/SiO_2$, 3) $5\%Pd-1\%Fe/SiO_2$, 4) $5\%Pd-8\%Fe/SiO_2$, 5) $5\%Pd-20\%Fe/SiO_2$ [23].

1.2.2.3 Метод осаждения/соосаждения

Еще одним способом получения железосодержащих катализаторов является метод осаждения или совместного осаждения в случае получения биметаллических систем Fe-Pd [132], Fe-Cu [16]. В основе данного метода лежит осаждение гидроксидов или основных солей каталитически активного компонента в суспензии носителя с добавлением осаждающего агента преимущественно на внешней поверхности носителя. В качестве осаждающего агента чаще всего применяют гидроксиды аммония, щелочных металлов или их соли (карбонаты, гидрокарбонаты). Однако, данный метод применяется довольно редко, поскольку для получения равномерного распределения активного компонента по поверхности носителя необходимо поддерживать во время синтеза однородность суспензии и постоянство pH, в то время как продолжительность синтеза может длиться до нескольких суток.

В работе группы А. Корма (A. Corma) [17] предложен способ получения наночастиц FeO_x 2D- структуры, нанесенных на носители TiO₂, ZrO₂, ZnO. Синтез оксидных наночастиц Fe^{2,3+} 2D-структуры осуществляли методом осаждения солей железа (FeCl₂, FeSO₄·7H₂O) в водной суспензии носителя избытком NaBH₄ с применением стабилизирующего агента (поливинилпирролидона или лимонной кислоты). По мнению авторов, на первой стадии синтеза происходит образование нульвалентных частиц Fe, которые затем при взаимодействии с кислотными центрами носителя окисляются до FeO_x (Рис. 7).

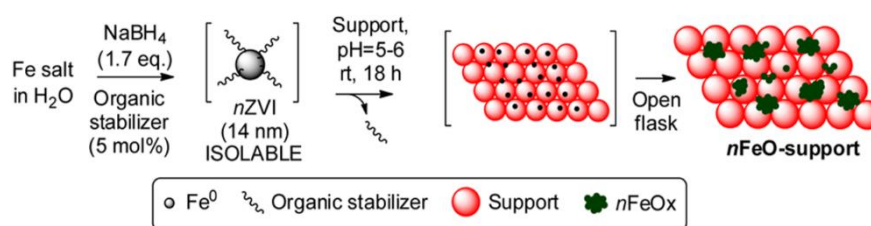


Рисунок 7. Основные стадии синтеза катализаторов FeO_x/носитель [17].

Один из примеров получения биметаллических Pd-Fe₂O₃/Al₂O₃ катализаторов методом соосаждения описан в работе [132]. Образцы синтезировали соосаждением водных растворов Pd(NO₃)₂ и Fe(NO₃)₃ карбонатом натрия в суспензии носителя Al₂O₃ с последующей фильтрацией и сушкой. Сухие образцы прокаливали в атмосфере воздуха при 400 °C, а затем восстанавливали в токе H₂ при температуре 100 °C. Исследование полученных образцов методом РФА показало присутствие пика Fe(OH)₃ в образце после сушки, термическая обработка на воздухе приводит к образованию преимущественно фазы α-Fe₂O₃. Дифракционные пики на рентгенограмме восстановленного образца

свидетельствуют о фазовом переходе и образовании маггемита $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Также, авторы наблюдали, что восстановление прокаленных образцов приводит к росту наночастиц от 2 до 9 нм, при этом снижается удельная поверхность катализатора, а дисперсность Pd частиц уменьшается от 48,9 % до 11,6 %.

Получение биметаллических Fe-Cu/SiO₂ катализаторов селективного гидрирования непредельных соединений описано в работах Нитта (Nitta) [16]. Синтез образцов проводили методом соосаждения активных металлов на непористый силикагель (Aerosil-300) из водных растворов солей сульфата железа (III) и сульфата меди (II). Осаждение проводили в присутствии Na₂CO₃ при температуре 20 °С, после чего промывали полученный осадок водой и сушили при 110 °С в течение 20 часов. Сухой образец-прекурсор восстанавливали в токе водорода при 500 °С в течение 1 часа. Термогравиметрические профили (DTG-H₂) биметаллических Fe-Cu образцов в температурном диапазоне до 600 °С свидетельствуют о восстановлении Cu²⁺ до Cu⁰, а также о разложении $\alpha\text{-FeOOH}$ до $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и дальнейшем восстановлении оксида до Fe⁰ при температурах до 300 °С. Восстановление монометаллического железного катализатора проходило в температурном диапазоне 450 – 570 °С. Авторы отмечают, что модифицирование железных катализаторов вторым металлом, в частности Cu, позволяет снизить температуры разложения $\alpha\text{-FeOOH}$ и восстановления оксида железа до Fe⁰ до 300 °С, и вместе с тем получать высокодисперсные металлические частицы Fe⁰.

Заключение

Анализ литературных данных по каталитическому гидрированию непредельных и нитросоединений позволяет заключить, что в настоящее время большинство работ сосредоточено на модифицировании палладийсодержащих каталитических систем, а также снижении содержания благородных металлов в составе образцов. В свою очередь, селективное гидрирование на наночастицах FeO_x и Fe^0 является перспективным направлением в современном катализе. Значительный прорыв по данной проблематике сделан в металлокомплексном катализе, в то время как гетерогенные системы на основе наночастиц железа в реакциях селективного гидрирования непредельных и нитросоединений практически не изучены. И, как следствие, разработка высокоэффективных в мягких условиях реакции, доступных и экологически безвредных каталитических систем, не требующих применения дорогостоящих и опасных стехиометрических восстановителей, остается на сегодняшний день ключевой задачей.

Таким образом, целью настоящего исследования являлся синтез моно- и биметаллических Fe-Me катализаторов и исследование их каталитических свойств в гидрировании молекулярным водородом в мягких условиях на примере модельных реакций селективного гидрирования фенилацетилена в стирол, диметилэтинилкарбинола в диметилвинилкарбинол, п-динитробензола до п-фенилендиамина.

При выполнении исследования были поставлены следующие задачи:

- 1) Синтез нанесенных моно- и биметаллические Fe-Me катализаторов с вариацией методик синтеза, содержания активных компонентов, условий термической обработки.
- 2) Исследование физико-химических свойств полученных каталитических систем набором современных физико-химических методов анализа (РФА, ТПВ- H_2 , ТЕМ, SEM+EDS, DRIFTS-CO, РФЭС).
- 3) Исследование каталитических свойств нанесенных монометаллических $\text{FeO}_x/\text{SiO}_2$ образцов в модельной реакции гидрирования фенилацетилена под давлением водорода, а также оценка влияния второго металла – меди – на каталитические свойства.
- 4) Изучение влияния состава образцов, условий термической обработки, влияние природы растворителя на каталитические свойства Fe-Pd систем в модельных реакциях гидрирования фенилацетилена и диметилэтинилкарбинола при атмосферном давлении водорода и комнатной температуре.

- 5) Исследование влияния метода синтеза, состава и условий термической обработки образцов на каталитические свойства биметаллических Fe-Cu катализаторов в модельной реакции жидкофазного гидрирования п-динитробензола.

Глава 2. Экспериментальная часть¹

2.1 Синтез катализаторов

Для создания активных нанесенных катализаторов весьма важным является подбор носителя с оптимальными физико – химическими свойствами, поскольку от таких факторов как пористая структура носителя, химический и фазовый состав, а также термостабильность сильно зависят физико-химические и каталитические свойства полученных катализаторов. Выбор SiO₂ в качестве носителя обусловлен его относительной инертностью, что позволило исключить побочные реакции, катализируемые самим носителем. Вместе с тем, SiO₂ обладает развитой удельной поверхностью, механической прочностью и термостабильностью. Характеристики выбранных носителей представлены в Таблице 1.

Таблица 1. Характеристики используемых типов носителей SiO₂ для синтеза катализаторов.

Условное обозначение SiO ₂ в диссертации	Марка	S уд, м ² /г	V, см ³ /г	D _{пор} , нм
HS	КСКГ Рязанский НПЗ	300	1.05	15
MS	КСКГ Химмед	108	1.05	26
LS	Рязанский НПЗ	32	1.08	>300

В качестве исходных соединений металлов при синтезе катализаторов были использованы следующие реактивы:

- (NH₄)₃Fe(C₂O₄)₃·3H₂O (98 %, Acros Organics),
- [Pd(NH₃)₄]Cl₂·H₂O (41.42 % Pd; Aurat),
- Cu(NO₃)₂·3H₂O (99 %, Acros Organics),
- FeSO₄ (Реахим, Россия)
- Fe(NO₃)₃·9H₂O (99+%, Acros Organics)

¹ В этой главе используется независимая нумерация рисунков, таблиц и схем.

2.1.1 Синтез нанесенных монометаллических катализаторов

2.1.1.1 Нанесение железа методом пропитки по влагоемкости носителя

Синтез монометаллических нанесенных железосодержащих катализаторов осуществляли методом пропитки по влагоемкости носителя по методике, описанной в работах [22, 133]. В качестве носителей для синтеза образцов были выбраны силикагель HS с удельной поверхностью $S_{уд} = 340 \text{ м}^2/\text{г}$ и силикагель марки MS с удельной поверхностью $S_{уд} = 108 \text{ м}^2/\text{г}$ (Табл. 1).

Предварительно вакуумированный носитель SiO_2 , растертый в тонкий порошок, пропитывали по каплям водным раствором прекурсора $(\text{NH}_4)_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ в бюксе с периодическим встряхиванием образца. Затем оставляли образец на 12 часов для равномерного распределения раствора прекурсора внутри пор носителя. Катализаторы – прекурсоры сушили при $60 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 8 часов, и, в некоторых случаях, прокачивали в атмосфере воздуха при температурах $250 - 500 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 4 часов для разложения прекурсора железа. Сухие и прокаленные образцы восстанавливали в токе H_2 при температурах $400 - 500 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 часов. Затем образцы охлаждали в токе H_2 и вносили ацетон для предотвращения процесса окисления восстановленных частиц железа. Образцы до каталитических испытаний хранили под слоем ацетона. Температуры прокаливания и восстановления выбирали в соответствии с данными термического анализа ТГ-ДТА и исследований методом термопрограммируемого восстановления водородом (ТПВ – H_2).

Массовое содержание железа составляло 7 масс.%, т.е. до максимально возможного при данном способе синтеза катализаторов, которое определяется растворимостью прекурсора металлов и влагоемкостью носителя. Синтезированные катализаторы были обозначены как $x\text{Fe-II-M}$, где x - массовое содержание Fe, II-метод синтеза образцов (пропитка), M - условия термической обработки (B – температура сушки, C - температура прокаливания, H – температура восстановления).

2.1.1.2 Нанесение железа осаждением мочевиной (DPU)

Синтез нанесенных монометаллических железосодержащих образцов также осуществляли методом осаждения мочевиной. В качестве прекурсора железа использовали $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (водный раствор). В качестве носителя был выбран силикагель MS с удельной поверхностью $S_{уд} = 108 \text{ м}^2/\text{г}$ (Табл. 1).

Реактор для синтеза образцов представлял собой стеклянную круглодонную колбу с дефлегматором, помещенную в водяную баню. Между стенками реактора и бани размещался термометр блока измерения температуры (контроллера) магнитной мешалки с регулируемой температурой. Реактор и перемешиватель магнитной мешалки предварительно мыли царской водкой с последующим ополаскиванием 1 % раствором HF.

Методика нанесения железа состояла в следующем. В реактор одновременно вносили 12 мл 0.205 М раствора прекурсора и 38 мл дистиллированной декарбонизированной воды. Затем к полученному раствору вносили 2 г предварительно вакуумированного носителя SiO₂ в виде порошка и проводили перемешивание в течение 15 минут с помощью магнитной мешалки. По истечении 15 минут к полученной суспензии добавляли 1.26 г мочевины и проводили нагрев суспензии до 90 °С. Далее суспензию термостатировали при постоянном перемешивании при 90 °С в течение 9 часов. Затем останавливали перемешивание и охлаждали систему до комнатной температуры. Осадок отделяли от маточного раствора центрифугированием (5000 об/мин, 15 мин), промывали 2 – 3 раза 40 мл декарбонизированной воды. После каждой промывки осадок отделяли центрифугированием. Полученный образец имел коричневый цвет. Далее образец сушили под вакуумом на роторном испарителе при 40 °С и давлении 60 мбар в течение 2 часов, а затем в сушильном шкафу при 110 °С в течение 4 ч. Сухой образец – прекурсор прокаливали в атмосфере воздуха при температуре 300 °С в течение 4 часов. Прокаленный образец восстанавливали в токе водорода в течение 3 часов при температуре 300 °С. Затем образцы охлаждали в токе H₂ и помещали в ацетон для предотвращения процесса окисления восстановленных частиц железа. Образцы также до каталитических испытаний хранили под слоем ацетона. Температура прокаливания и восстановления была выбрана в соответствии с данными термического анализа и ТПВ – H₂ восстановления.

Для определения полноты осаждения Fe на носитель во время синтеза отбирали пробу маточного раствора (2 мл), полученную путем центрифугирования суспензии при 10000 об/мин в течение 2 минут. Затем к полученному маточному раствору добавляли 2 – 3 капли 1М раствора NH₄OH. Отсутствие желто-коричневого окрашивания раствора свидетельствовало о высокой степени осаждения железа.

Содержание железа в образце составляло 6 масс.%. Синтезированные катализаторы были обозначены как 6Fe-DPU-M, где DPU – метод синтеза (осаждение), M - условия термической обработки (B – температура сушки, C - температура прокаливания, H – температура восстановления).

2.1.1.3 Нанесение палладия методом пропитки носителя

Синтез монометаллического нанесенного палладиевого катализатора осуществляли методом пропитки по влагоемкости носителя по методике, описанной в работах [22, 133]. В качестве носителя для синтеза образца был выбран силикагель NS с удельной поверхностью $S_{уд} = 300 \text{ м}^2/\text{г}$. Предварительно вакуумированный носитель SiO_2 (фракция 0.1-0.25 мм) пропитывали по каплям водным раствором прекурсора $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в бюксе с периодическим встряхиванием образца. Затем оставляли образец на 2 часа для равномерного распределения раствора прекурсора внутри пор носителя. Катализаторы – прекурсоры сушили при $60 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 8 часов, а затем восстанавливали в токе H_2 при температуре $400 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 3 часов. Перед прокаливанием и восстановлением образцы растирали в тонкий порошок в агатовой ступке. Температуры восстановления выбирали в соответствии с данными ТПВ- H_2 .

Массовое содержание палладия составляло 0.01 – 3 масс.%, т.е. до максимально возможного при данном способе синтеза катализаторов, которое определяется растворимостью прекурсора металла и влагоемкостью носителя. Синтезированные катализаторы были обозначены как $x\text{Pd-П-М}$, где x - массовое содержание Pd, П – способ синтеза (пропитка), М - условия термической обработки (В – температура сушки, С - температура прокалывания, Н – температура восстановления).

2.1.1.4 Нанесение меди осаждением мочевиной (DPU)

Синтез монометаллических нанесенных медных катализаторов осуществляли методом осаждения мочевиной. В качестве прекурсора меди использовали $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (водный раствор). В качестве носителя был выбран силикагель марки MS с удельной поверхностью ($S_{уд} = 108 \text{ м}^2/\text{г}$) (Табл. 1).

Реактор для синтеза представлял собой стеклянную круглодонную колбу с дефлегматором, помещенную в водяную баню. Между стенками реактора и бани размещался термометр блока измерения температуры (контроллера) магнитной мешалки с регулируемой температурой. Реактор и перемешиватель магнитной мешалки предварительно мыли царской водкой с последующим ополаскиванием в 1 % растворе HF.

Методика нанесения меди состояла в следующем. В реакторе готовили раствор требуемой концентрации прекурсора меди путем смешивания 6 мл 0.174 М раствора нитрата меди и 44 мл дистиллированной декарбонизированной воды. Затем навеску 2.00 г

предварительно вакуумированного носителя SiO_2 в виде порошка вносили в полученный раствор и проводили перемешивание в течение 15 мин с помощью магнитной мешалки. По истечении 15 минут к полученной суспензии добавляли 1.26 г мочевины и проводили нагрев системы до 92 °С. Далее суспензию термостатировали при постоянном перемешивании при 92 °С в течение 9 часов. Затем останавливали перемешивание и охлаждали суспензию до комнатной температуры. Осадок отделяли от маточного раствора центрифугированием (5000 об/мин, 15 мин), затем промывали 2-3 раза 40 мл декарбонизированной воды. После каждой промывки осадок отделяли центрифугированием. Полученный образец сушили под вакуумом на роторном испарителе при 40 °С и давлении 60 мбар в течение 1 часа, а затем в сушильном шкафу при 110 °С в течение 4 ч. Сухой образец – прекурсор прокаливали в атмосфере воздуха при температуре 300 °С в течение 4 часов. Температуру прокаливания выбирали в соответствии с данными термического анализа.

Для определения полноты осаждения Cu на носитель во время синтеза отбирали пробу маточного раствора (2 мл), полученную путем центрифугирования суспензии при 10000 об/мин в течение 2 минут. Затем к полученному маточному раствору добавляли 2-3 капли 1М раствора NH_4OH . Отсутствие синего окрашивания маточного раствора свидетельствовало о полном осаждении меди из раствора прекурсора.

Содержание меди в образце составляло 3 масс.%. Синтезированные катализаторы были обозначены как 3.3Cu-DPU-M, где DPU – метод синтеза (осаждение), М - условия термической обработки (В – температура сушки, С - температура прокаливания, Н – температура восстановления).

2.1.2 Синтез биметаллических железосодержащих катализаторов

2.1.2.1 Синтез биметаллических Fe-Pd/SiO₂ катализаторов

Синтез нанесенных биметаллических Fe-Pd катализаторов осуществляли методом совместной пропитки по влагоемкости носителя растворами солей активных металлов. В качестве прекурсоров металлов были выбраны триоксалатоферрат аммония $(\text{NH}_4)_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и дихлоротетраамминпалладий гидрат $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, соответственно. В качестве носителя был выбран HS с удельной поверхностью 300 м²/г и носитель LS с удельной поверхностью 30 м²/г (Табл. 1).

Синтез образцов осуществляли в бюксе следующим образом: предварительно готовили пропиточный раствор, содержащий прекурсоры обоих металлов. Температуру

раствора варьировали в пределах 23 – 80 °С в случае катализаторов с высокой концентрацией железа, чтобы избежать кристаллизации солей на внешней поверхности гранул носителя. К навеске предварительно вакуумированного и нагретого гранулированного носителя добавляли полученный пропиточный раствор. Затем оставляли образец на 12 часов для равномерного распределения раствора прекурсоров внутри пор носителя. Катализаторы – прекурсоры сушили при 60 °С в течение 8 часов чтобы удалить влагу без разложения прекурсора, а затем, в некоторых случаях, прокаливали в атмосфере воздуха в течение 4 часов при 240 - 400 °С. Температуры прокаливания образцов выбирали на основании термического анализа методом ТГ-ДТА. Перед прокаливанием и восстановлением образцы растирали в тонкий порошок в агатовой ступке. Сухие и прокаленные образцы восстанавливали в токе водорода в течение 3 часов при температуре 400 °С. Затем образцы охлаждали в токе H_2 и вносили в ацетон для предотвращения процесса окисления восстановленных частиц железа. Образцы до каталитических испытаний хранили под слоем ацетона.

Содержание железа в образцах варьировалось в пределах 0.25 – 8 масс.%, палладия - 0.05 – 3.2 масс.%, т.е. до максимально возможного при данном способе синтеза катализаторов, которое определяется растворимостью прекурсоров металлов и влагоемкостью носителя. Синтезированные катализаторы были обозначены как $xFe-yPd/H-M$, где x и y – массовое содержание Fe и Pd, соответственно, H-используемый носитель, M - условия термической обработки (B – температура сушки, C - температура прокаливания, H – температура восстановления).

2.1.2.2 Синтез биметаллических Fe-Cu/SiO₂ катализаторов

2.1.2.2.1 Синтез Fe-Cu образцов методом последовательной пропитки по влагоемкости (ПП)

Синтез нанесенных биметаллических железо-медных образцов осуществляли методом последовательной пропитки по влагоемкости носителя растворами солей активных металлов. Носителем для биметаллических образцов служил монометаллический железный катализатор, синтезированный по методике описанной в п. 2.1.1.1. В качестве предшественника меди использовали водный раствор меди - $Cu(NO_3)_2$.

Влагоемкость сухого монометаллического 6%Fe/SiO₂ образца определяли экспериментально, и она составила 0,29 см³/г. Навеску сухого носителя пропитывали необходимым объемом раствора предшественника второго металла требуемой

концентрации при комнатной температуре в течение 1 ч, периодически встряхивая образец. Пропитанные Fe-Cu образцы сушили в течение 5 часов в сушильном шкафу при 80 °С, а затем прокаливали в атмосфере воздуха в течение 3 часов при 300 °С. Температуру прокаливания образца выбирали на основании его термического анализа методом ТГ-ДТА. Прокаленные образцы восстанавливали в токе водорода в течение 3 ч при температуре 300 °С. Температуру восстановления выбирали на основании результатов исследования образцов прекурсоров после (или до) прокаливания на воздухе методом термопрограммированного восстановления водородом ТПВ-H₂.

Содержание меди в образце варьировалось от 0.4 до 2.5 масс.%. Синтезированные материалы были обозначены как xFe-yCu-ПП-М, где x и y – массовое содержание Fe и Cu, соответственно, ПП – способ синтеза (последовательная пропитка), а М – условия термической обработки (В – температура сушки, С – температура прокаливания, Н – температура восстановления).

2.1.2.2.2 Синтез Fe-Cu катализаторов методом совместной пропитки носителя с мочевиной (SDU)

Синтез нанесенных биметаллических Fe-Cu катализаторов с различным массовым содержанием железа и меди в образцах осуществляли методом нанесения активных компонентов путем совместной пропитки носителя по влагоемкости раствором, содержащим прекурсоры металлов и мочевины. В качестве прекурсоров металлов были выбраны нитраты Cu(NO₃)₂ и Fe(NO₃)₃. В качестве носителя использовали силикагель MS (Табл. 1)

Образцы готовили следующим образом: в пробирку вносили необходимые объемы растворов прекурсоров меди и железа, в полученный раствор добавляли навеску мочевины. Затем полученную суспензию перемешивали до полного растворения мочевины при температуре 90 °С.

Далее полученный пропиточный раствор объема, необходимого для полной пропитки навески носителя по влагоемкости, добавляли к навеске предварительно вакуумированного носителя (фракция 0.1-0.25 мм). Затем образцы, периодически встряхивая, выдерживали в закрытом бюксе в течение 1 часа при комнатной температуре.

Полученные пропитанные образцы сушили при 60 °С в течение 4 часов, а затем прокаливали в атмосфере воздуха в течение 3 часов при 350 °С. Температуру прокаливания образца выбирали на основании его термического анализа методом ТГ-ДТА.

Содержание меди в образцах варьировалось от 1.8 до 3 масс.%, а железа – 3.7 и 6 масс.%. Синтезированные материалы были обозначены как xFe-yCu-SDU-M, где x и y – массовое содержание Fe и Cu, соответственно, SDU - способ синтеза (пропитка с мочевиной), M - условия термической обработки (B – температура сушки, C - температура прокаливания, H – температура восстановления).

2.1.2.2.3 Синтез Fe-Cu образцов методом осаждения мочевиной (DPU)

Синтез биметаллических нанесенных железо-медных катализаторов осуществляли методом соосаждения прекурсоров обоих металлов на пористый носитель (силикагель) с помощью термического гидролиза мочевины. В качестве исходных соединений железа были использованы нитрат и сульфат железа (II), меди – нитрат меди. В качестве носителя для синтеза образцов использовали силикагель MS (Табл. 1).

Реактор для синтеза катализатора представлял собой стеклянную круглодонную колбу с дефлегматором, помещенную в водяную баню. Между стенками реактора и бани размещался термометр блока измерения температуры (контроллера) магнитной мешалки с регулируемой температурой. Реактор и перемешиватель магнитной мешалки предварительно мыли царской водкой с последующим ополаскиванием 1 % раствором HF.

Методика синтеза биметаллических образцов состояла в следующем. В реактор одновременно вносили необходимые объемы водных растворов $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ требуемых концентраций, а также необходимый объем дистиллированной декарбонизированной воды. В случае использования в качестве исходного соединения железа сульфата железа (II), предварительно готовили раствор соли железа путем растворения кристаллической соли $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в дистиллированной декарбонизированной воде.

В полученный раствор исходных соединений металлов вносили навеску предварительно вакуумированного носителя SiO_2 в виде тонкого порошка и проводили перемешивание в течение 15 мин с помощью магнитной мешалки. По истечении 15 минут к полученной суспензии добавляли навеску мочевины и проводили нагрев системы до 92 °С. Далее суспензию термостатировали при постоянном перемешивании при 92 °С в течение 9 часов. Полученные образцы сушили под вакуумом на роторном испарителе при 40 °С и давлении 60 – 90 мбар в течение 2 часов, а затем в сушильном шкафу при 110 °С в течение 4 часов. Сухие образцы – прекурсоры прокачивали на воздухе при 300 °С в течение 4 часов. Температуру прокаливания выбирали на основании результатов термического анализа образцов. Прокаленные образцы восстанавливали при 300 °С в

течение 2 часов в токе водорода. Температуру восстановления выбирали на основании результатов термопрограммированного восстановления водородом (ТПВ-Н₂).

Для определения полноты осаждения Cu и Fe на носитель во время синтеза отбирали 1,5 мл маточного раствора из реактора и проводили центрифугирование при 10000 об/мин в течение 2 минут. Отсутствие желто-коричневого окрашивания маточного раствора свидетельствовало о высокой степени осаждения железа. Затем к полученному маточному раствору добавляли 2 – 3 капли 1 М раствора NH₄OH. Отсутствие синего окрашивания маточного раствора и осадка говорило о полном осаждении как меди, так и железа из раствора прекурсора. Далее осадок отделяли от маточного раствора центрифугированием (5000 об/мин, 15 мин), промывали 2 – 3 раза 40 мл декарбонизированной воды. После каждой промывки осадок отделяли центрифугированием.

Содержание меди в образцах составляло 0.88 - 3 масс.%, железа - 6 масс.%. Синтезированные материалы были обозначены как xFe-yCu-DPU-M, где x и y – массовое содержание Fe и Cu, соответственно, DPU - способ синтеза (осаждение гидролизом мочевины), M - условия термической обработки (B – температура сушки, C - температура прокаливания, H – температура восстановления).

2.2 Физико-химические методы исследования катализаторов

2.2.1 Рентгенофазовый анализ (РФА)

Фазовый состав образцов и размер первичных кристаллов нанесенных частиц металла определяли методом РФА. Рентгенограммы регистрировали на дифрактометре «DRON-2» в Ni-фильтрованном Cu-K α -излучении ($\lambda = 0.1542$ нм) в ступенчатом режиме с шагом 0.02° в интервале $2\theta = 10^\circ - 60^\circ$. Этот режим обеспечивает обнаружение всех основных отражений железа и его оксидов (при их наличии). Идентификацию фазового состава осуществляли соотношением позиции и интенсивности линий на рентгенограмме с данными ICDD (Международного центра данных по дифракции рентгеновского излучения). Средний размер наночастиц рассчитывали по уширению рентгеновских дифракционных линий в соответствии с уравнением Дебая-Шерера:

$$d = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}$$

где d – средний размер кристаллитов, λ – длина волны использованного излучения λ (CuK α) = 0,1542 нм, β – ширина пика на половине высоты, θ – дифракционный угол, $k = 1$.

Пирофорные образцы предварительно измельчали под слоем ацетона, избыток которого удаляли испарением. Чтобы убедиться, что образец не окисляется при РФА, анализ проводили сначала в области $2\theta = 40-50^\circ$, а затем в области $2\theta = 10-60^\circ$ и далее сравнивали основное отражение Fe⁰. Для исследованных образцов интенсивность и вид данного пика не изменялись.

2.2.2 Термогравиметрический анализ (ТГ-ДТА)

Термический анализ образцов осуществляли совмещенным методом ТГ-ДТА на приборе Derivatograph-C (фирма MOM, Венгрия). Образец массой 20 мг помещали в платиновый тигель и проводили гравиметрическую съемку в режиме линейного нагрева на воздухе от 20 до 400 или 600 °C со скоростью 10 °C/мин. В качестве образца сравнения при записи кривой ДТА использовали α -Al₂O₃.

2.2.3 Термопрограммированное восстановление водородом (ТПВ – H₂)

Исследование образцов методом термопрограммированного восстановления водородом (ТПВ-H₂) осуществляли в лабораторной проточной системе, состоящей из

блока очистки и подачи газов, кварцевого реактора U-образной формы, ловушки паров воды и детектора теплопроводности (ТПД), подсоединенного к блоку сбора и обработки результатов. Ловушка паров воды охлаждалась до $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ жидким азотом. ТПВ образцов проводили в потоке (30 мл/мин) газовой смеси $4,6\%\text{H}_2$ в Ar. Детектор калибровали по восстановлению образца CuO (Aldrich-Chemie GmbH, 99%), обработанного в токе Ar при $300\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Образцы Fe-Cu/SiO₂ (200 – 450 мг) помещали в кварцевый реактор и предварительно обрабатывали в потоке аргона при $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 60 мин, а затем охлаждали в этом потоке до $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$. Для Fe-Pd/SiO₂ катализаторов температурная обработка в токе аргона проводилась при $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 30 мин. Далее, для Fe-Cu образцов, реактор продували смесью с водородом $4.6\%\text{H}_2/\text{Ar}$ (30 мл/мин) и нагревали со скоростью $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ до $500\text{ }^{\circ}\text{C}$. Эта температура была выбрана на основании литературных данных [134], в которых была показана возможность получения Cu-Fe/SiO₂ катализаторов, активных в реакции гидрирования. Образцы Fe-Pd нагревали и термостатировали при $400\text{ }^{\circ}\text{C}$. При этой температуре выдерживали образец до прекращения поглощения водорода. Охлаждение восстановленного образца до комнатной температуры проводили в потоке водород-содержащего газа.

Для оценки стабильности восстановленных образцов к окислению проводили их обработку при комнатной температуре в потоке (30 мл/мин) газовой смеси $5\%\text{O}_2$ в He в течение 1 часа (молярное соотношение $\text{O}_2:\text{Fe} = 24$), не извлекая из системы ТПВ, и оставляли в этой среде в реакторе на ночь (молярное соотношение $\text{O}_2:\text{Fe} = 0,2$). Реокисленные таким образом образцы восстанавливали в системе ТПВ аналогично исходным образцам, как описано выше. Стабильность оценивали, как отношение количества водорода, пошедшего на восстановление реокисленного и исходного образцов.

Результаты ТПВ экспериментов представлены в виде зависимости сигнала детектора от температуры, а также от времени, что позволило проанализировать как наличие восстанавливаемых фаз и их природу, так и рассчитать количество поглощенного водорода на основании площади сигналов в координатах «ТПД сигнал – время». Представленные профили в координатах «ТПД сигнал – температура» нормализованы на 1 г образца с целью корректного сравнения интенсивности сигналов на рисунках.

2.2.4 Инфракрасная спектроскопия диффузного отражения (DRIFTS-CO)

ИК-спектры диффузного отражения (DRIFTS) регистрировали при комнатной температуре на спектрометре NICOLET “Protege 460” в интервале $6000 - 400 \text{ см}^{-1}$ с разрешением 4 см^{-1} . Для увеличения соотношения сигнал/шум регистрацию спектров проводили с накоплением 500 спектров для каждого эксперимента. Фон в геометрии DRIFTS измеряли относительно дегидратированного в вакууме и запаянного в ампулу порошка CaF_2 . В качестве молекулы – теста для определения электронного состояния нанесенного компонента (Pd, Cu, Fe) использовали монооксид углерода. Адсорбцию CO проводили при комнатной температуре при равновесном давлении 12–15 Торр. Образец в виде фракции с размером частиц 0.10-0.25 мм помещали в стеклянную ампулу, снабженную боковым отводом с окном из фторида кальция. Перед измерением спектров образец располагали в нижней части ампулы и подвергали вакуумной обработке в интервале температур 23 - 350 °C (скорость нагрева 3.5 °C/мин) в течение 2 - 17 часов. Десорбцию CO проводили при 20 °C и 100 °C в вакууме. Измерение спектров проводили в диапазоне от 6000 до 400 см^{-1} с шагом 4 см^{-1} .

2.2.5 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС)

Рентгеновские фотоэлектронные спектры регистрировали на спектрометре ES-2403, снабженном анализатором RHOIBOS 100 MCD. Предварительно спектрометр калибровали по энергии связи (В.Е.) уровней $\text{Au } 4f_{7/2} = 84.0 \text{ эВ}$ и $\text{Ni } 2p_{3/2} = 852.7 \text{ эВ}$. В качестве источника рентгеновского излучения использовали $K\alpha$ излучение Mg анода (1253.6 эВ) при мощности 10 Кв x 20 мА.

Обзорные спектры регистрировали в интервале 20 и 1250 эВ с шагом 1.0 эВ. РФЭС-спектры C 1s, Fe 2p, Si 2p, Cu 2p, Pd 3d, N 1s и Cl 2p электронов записывали с шагом 0.1 эВ. Линию C 1s электронов с энергией связи ($E_{\text{св}}$) = 285.0 эВ использовали в качестве внешнего стандарта, а линию Si 2p электронов с $E_{\text{св}} = 103.2 \text{ эВ}$ - внутреннего стандарта. Для предотвращения возможного восстановления катионов меди спектры катализаторов, содержащих медь, регистрировали при температуре -50°C.

Атомное соотношение элементов (с точностью $\pm 10\%$ отн.) в поверхностных слоях, доступных РФЭС анализу (20-30 Å), рассчитывали из интегральной интенсивности линии с поправкой на сечение фотоионизации Scofield [135], глубину свободной утечки фотоэлектронов и энергетической зависимости коэффициента пропускания анализатора.

Порошковые образцы катализаторов закрепляли на держателе с помощью специальной двухсторонней клейкой ленты и помещали в камеру предварительной обработки. Затем камеру вакуумировали и продвигали шток с держателем в рабочую камеру спектрометра. Давление остаточных газов в рабочей камере спектрометра во время измерения спектров оставляло около 10^{-9} Торр.

Сбор данных осуществляли с помощью программы SpecsLab2, а обработку экспериментальных данных проводили по программе CasaXPS.

2.2.6 Сканирующая и просвечивающая электронная микроскопия

2.2.6.1 Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ, СЭМ-ЭДС)

Оптимизация аналитических измерений проведена в рамках описанного ранее подхода [136]. Перед съемкой образцы помещали на поверхность алюминиевого столика диаметром 25 мм, фиксировали при помощи углеродной липкой ленты, и напыляли на них проводящий слой углерода толщиной 9 нм при помощи метода, описанного ранее [137]. Микроструктуру и морфологические характеристики образцов изучали методом сканирующей электронной микроскопии с полевой эмиссией (FE-SEM) на электронном микроскопе Hitachi SU8000. Съемку изображений вели в режиме регистрации вторичных электронов при ускоряющем напряжении 2 – 30 кВ и рабочем расстоянии 4 – 5 и 8 – 10 мм. Морфология образцов исследовалась с учетом поправки на поверхностные эффекты напыления проводящего слоя. Исследование образцов методом рентгеновского микроанализа (СЭМ-ЭДС) проводили с использованием энергодисперсионного рентгеновского спектрометра Oxford Instruments X-max 80 при ускоряющем напряжении 20 кВ и рабочем расстоянии 15 мм.

2.2.6.2 Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ)

Перед съемкой порошкообразные образцы помещали на медные сетки диаметром 3 мм, которые закрепляли в специальном держателе. Микроструктуру образцов изучали методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на электронном микроскопе Hitachi HT7700. Съемку изображений вели в режиме регистрации прошедших электронов (режим светлого поля) при ускоряющем напряжении 100 кВ. Оптимизация аналитических измерений проведена в рамках описанного ранее подхода [136].

Расчет среднего размера нанесенных наночастиц и распределение наночастиц по размерам проводили на основании анализа 5 – 10 микрофотографий с выборкой 250 – 350 наночастиц для каждого образца катализатора. Средний размер частиц рассчитывали по формуле:

$$d_{нч} = \sum \frac{n_i d_i}{n}$$

где $d_{нч}$ – средний диаметр наночастиц, n_i – число частиц с диаметром d_i , n – общее число частиц, равное 250 – 350 в зависимости от образца.

2.3 Проведение каталитических испытаний

2.3.1 Исследование каталитической активности Fe-Pd/SiO₂ катализаторов в реакциях жидкофазного гидрирования фенилацетилена и диметилэтинилкарбинола

2.3.1.1 Схема установки и описание эксперимента

Реакции гидрирования фенилацетилена и диметилэтинилкарбинола на биметаллических Fe-Pd катализаторах проводили при комнатной температуре, атмосферном давлении водорода и интенсивном перемешивании (600 кач/мин) в среде растворителя в стеклянном реакторе, схема которого представлена на рисунке 1. В ходе реакции измеряли объем поглощенного водорода (по бюретке), а также отбирали и анализировали пробы реакционной смеси. За поглощением водорода в процессе гидрирования следили по уровню жидкости в бюретке 4. Для хроматографического анализа через пробоотборник 2 отбирали пробу 50 мкм.

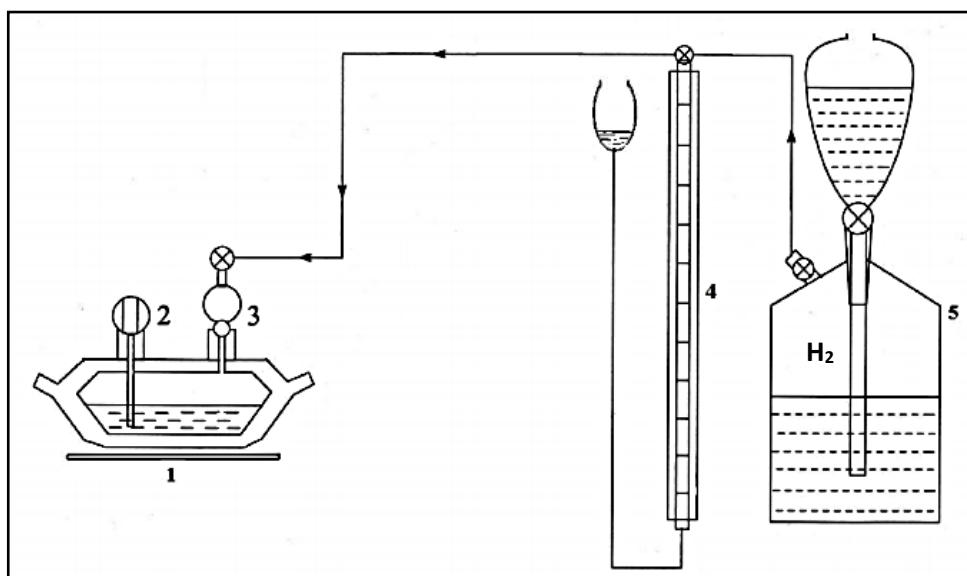


Рисунок 1. Лабораторная установка для проведения реакций гидрирования. 1 – двухгорлый стеклянный реактор, закрепленный на шейкере, 2 – пробоотборник, 3 – кран для подачи газообразного водорода, 4 – бюретка, 5 – газометр с водородом.

2.3.1.2 Селективное гидрирование фенилацетилена

Реакцию жидкофазного гидрирования фенилацетилена (ФА) проводили в реакторе 1 (Рис. 1). Предварительно перед проведением испытаний навеску катализатора растирали в тонкий порошок в агатовой ступке. В реактор вносили катализатор в количестве $0.030 \pm$

0.002 г и добавляли 16 мл растворителя. В качестве растворителя для ФА использовали этиловый и изопропиловый спирты. Перед испытанием проводили насыщение катализатора водородом в течение 30 мин (до прекращения поглощения водорода). Затем в реактор через пробоотборник **2** вносили реакционную смесь, содержащую ФА (0.250 г), внутренний стандарт – ундекан (0,385 г) и 3 мл растворителя. Концентрация ФА в растворе составляла 0.130 М. Мольное соотношение ФА : Pd составляло 300 – 9000 : 1, ФА : вн. стандарт – 1:1.

В случае испытания образцов на стабильность, после каждого цикла реакции, катализатор отфильтровывали от реакционной среды с помощью центрифуги, далее без промежуточного отмывания образцов вносили свежую порцию исходной смеси и проводили испытания.

2.3.1.3 Селективное гидрирование диметилэтинилкарбинола

Реакцию жидкофазного гидрирования диметилэтинилкарбинола (ДМЭК) проводили в реакторе **1** (Рис. 1). Предварительно перед проведением испытаний навеску катализатора растирали в тонкий порошок в агатовой ступке. В реактор вносили катализатор в количестве 0.030 ± 0.002 г и добавляли 16 мл растворителя. В качестве растворителя для ДМЭК использовали этиловый спирт. Перед испытанием проводили насыщение катализатора водородом в течение 30 мин (до прекращения поглощения водорода). Затем в реактор через пробоотборник **2** вносили реакционную смесь, содержащую ДМЭК (0.200 г), внутренний стандарт – *изо*-амиловый спирт (0.215 г) и 3 мл растворителя. Концентрация ДМЭК в растворе составляла 0.125 М. Мольное соотношение ДМЭК:Pd составляло 240 – 8500 : 1, ДМЭК : вн. стандарт – 1:1.

2.3.2 Исследование каталитической активности Fe/SiO₂ и Fe-Cu/SiO₂ катализаторов в реакциях жидкофазного гидрирования фенилацетилена и *n*-динитробензола

2.3.2.1 Схема установки и описание эксперимента

Эксперименты по изучению реакций селективного гидрирования фенилацетилена (ФА) до стирола (Ст) и *n*-динитробензола (ДНБ) до *n*-фенилендиамина (ФДА) проводили в жидкой фазе на лабораторной установке, схема которой приведена на рисунке 2. В качестве реактора использовали стальной автоклав объемом 100 мл с возможностью отбора проб в ходе реакции.

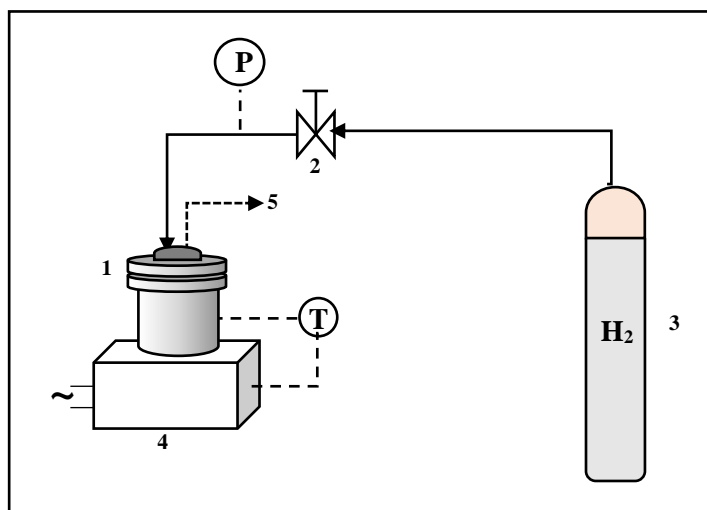


Рисунок 2. Схема универсальной установки для жидкофазного гидрирования ФА и ДНБ под давлением. **1** - автоклав, **2** – вентиль тонкой регулировки, **3** - баллон с H_2 , **4** – магнитная мешалка с подогревом, **5** – отбор проб, **T** – термоконтроллер, **P** – манометр.

2.3.2.2 Селективное гидрирование фенилацетилена

Реакцию жидкофазного гидрирования фенилацетилена (ФА) проводили в реакторе **1** (Рис. 2). Предварительно перед проведением испытаний навеску катализатора 0.2 ± 0.02 г растирали в тонкий порошок в агатовой ступке. Затем помещали растертый катализатор в реактор с магнитной мешалкой, добавляли 0.260 г ФА ($C_{ФА} = 0.130$ М в этаноле), 0.28 г ундекана («для хроматографии») в качестве внутреннего стандарта и приливали 20 мл этилового спирта. При этом мольное соотношение ФА к нанесенному металлу составляло 5 – 15 : 1, мольное соотношение ФА:вн. стандарт – 1:1. Затем автоклав закрывали, заполняли водородом с предварительной продувкой системы в течение 3 раз и помещали на печь **4**.

Реакцию проводили при исходном давлении водорода 0.6 - 2 МПа в интервале температур 60 – 110 °С при интенсивном перемешивании на магнитной мешалке **4**, оснащенной контроллером температуры **T**, позволяющим измерять и регулировать температуру печи с точностью ± 5 °С. Время проведения реакции составляло 1.5 – 12 часов. Во время протекания реакции отбирали пробы реакционной смеси для анализа жидких продуктов реакции.

После окончания эксперимента автоклав охлаждали и отбирали конечную пробу для анализа продуктов реакции.

2.3.2.3 Селективное восстановление *n*-динитробензола

Реакцию жидкофазного гидрирования *n*-динитробензола (ДНБ) проводили в реакторе **1** (Рис. 2). Предварительно перед проведением испытаний навеску катализатора 0.20 ± 0.02 г растирали в тонкий порошок в агатовой ступке.

Затем помещали растертый катализатор в реактор с магнитной мешалкой, добавляли 0.40 г *n*-ДНБ ($C_{п-днб} = 0.08M$ в ТГФ), 0.100 г эйкозана ($C_{20}H_{42}$) в качестве внутреннего стандарта и приливали 30 мл тетрагидрофурана (ТГФ) в качестве растворителя. При этом мольное соотношение *n*-ДНБ к общему количеству нанесенного металла составляло 6 – 23: 1. Затем автоклав закрывали, заполняли водородом с предварительной продувкой системы в течение 3 раз и помещали на печь **4**.

Реакцию проводили при давлении водорода 0,5 - 2 МПа в интервале температур 140 - 180 °С при интенсивном перемешивании на магнитной мешалке **4**, оснащенной контроллером температуры **Т**. Время проведения реакции составляло 1 – 6 часов. Во время протекания реакции отбирали пробы для анализа продуктов реакции объемом 1 мл.

После окончания эксперимента автоклав охлаждали и отбирали конечную пробу для анализа продуктов реакции.

2.4 Анализ продуктов реакции

2.4.1 Анализ жидкой фазы продуктов реакции гидрирования фенилацетилена

Ход реакции и концентрацию исходного и полученных веществ оценивали на хроматографе Кристалюкс-4000-М с капиллярной колонкой Supelco длиной 30 м (неподвижная фаза OV-1, диаметр 0,25 мм) и пламенно-ионизационным детектором (ПИД). В качестве газа-носителя использовали азот при расходе $40 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$, деление в инжекторе 1:100. Температура испарителя и детектора составляла 240°С, температура колонки 150 С. Объем анализируемой пробы 1 мкл.

В работе использовали метод ГЖХ с внутренним стандартом. В качестве внутреннего стандарта использовали ундекан ($C_{11}H_{24}$), как инертное вещество с подходящим временем удерживания, хорошо разделяющееся со всеми продуктами реакции. В каждую реакцию вводили точное количество внутреннего стандарта и отбирали исходную пробу перед началом реакции. Отношение площадей пиков анализируемого вещества и стандарта служило в качестве аналитического параметра при

расчете конверсии фенилацетилена (ФА), а также селективности по фиксируемым продуктам гидрирования.

Каталитические свойства образцов характеризовали по селективности образования стирола при 50% и полной конверсии исходного ФА. Конверсию (X) исходного соединения определяли по соотношению площадей пиков субстрата и стандарта. Селективность образования стирола (S_{Cm}) определяли по формуле:

$$S_{Cm} = \frac{S_{\text{пСт}}}{[S_{\text{пСт}2} \cdot \frac{S_{\text{пФА1}}}{S_{\text{пСт1}}} \cdot X]}$$

где $S_{\text{пСт}}$ и $S_{\text{пСт}2}$ – площади пиков стирола и стандарта в анализируемой пробе, соответственно, $S_{\text{пФА1}}$ и $S_{\text{пСт1}}$ – площади пиков ФА и стандарта в исходной смеси, соответственно, X – конверсия ФА в анализируемой смеси.

Каталитические свойства образцов характеризовали также по начальным скоростям поглощения водорода и превращения фенилацетилена. Сравнивали также время достижения полной конверсии ФА и производительность катализаторов по стиrolу. Начальные скорости гидрирования r_0 (моль субстрата · моль⁻¹ Pd · сек⁻¹) рассчитывали, как по ФА, так и по поглощенному во время реакции водороду при конверсии ФА до 15 %. Производительность катализаторов по стиrolу η ($r_{Cm} \cdot \Gamma_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$) рассчитывали, как отношение массы полученного стирола при полной конверсии ФА к массе катализатора в час.

2.4.2 Анализ продуктов димеризации

Анализ реакционной смеси гидрирования ФА на присутствие побочных продуктов димеризации – димера стирола – проводили методом ИК-спектроскопии с Фурье-преобразованием. Спектры снимались на ИК-Фурье спектрометре фирмы Nicolet iS50, разрешение 4 см⁻¹. Число сканирований 32.

2.4.3 Анализ жидкой фазы продуктов реакции гидрирования диметилэтинилкарбинола

Анализ проб реакционной смеси проводили методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ) с внутренним стандартом *изо* - амиловым спиртом (ч, ГОСТ 5830-70, Реахим) на хроматографе «Модель 3700» (ИТТ, Новосибирск) с использованием капиллярной колонки SE-54 (20 м × 0.25 мм) и пламенно-ионизационным детектором (ПИД). Температура колонки составляла 35°C. Данные измерений обрабатывали в

программе «Z-Lab». В качестве продуктов реакции были обнаружены только диметилвинилкарбинол (ДМВК) и 2-метилбутанол – 2 (МБ).

Каталитические свойства образцов характеризовали по начальным скоростям поглощения водорода и превращения ДМЭК, а также по селективности образования ДМВК при определенной конверсии ДМЭК (50%, 99%). Сравнивали также время достижения полной конверсии ДМЭК и производительность катализаторов по ДМВК. Начальные скорости гидрирования r_0 (моль субстрата · моль⁻¹ Pd · сек⁻¹) рассчитывали как по ДМЭК, так и по поглощенному во время реакции водороду при конверсии ДМЭК до 15 %. Селективность процесса определяли как отношение концентрации продуктов гидрирования в реакционной смеси:

$$S = \frac{C_{\text{ДМВК}}}{C_{\text{ДМВК}} + C_{\text{МБ}}}$$

при конверсии ДМЭК 99%. Производительность катализаторов по ДМВК ($\Gamma_{\text{ДМВК}} \cdot \Gamma_{\text{кат}}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$) рассчитывали, как отношение массы полученного ДМВК при полной конверсии ДМЭК к массе катализатора в час.

2.4.4 Анализ жидкой фазы продуктов реакции гидрирования *n*-динитробензола

Ход реакции и концентрацию исходного и полученных веществ оценивали на хроматографе Кристалюкс-4000-М с капиллярной колонкой Supelco длиной 30 м (неподвижная фаза OV-1, диаметр 0,25 мм) и пламенно-ионизационным детектором (ПИД). В качестве газа-носителя использовали азот при расходе 40 мл·мин⁻¹, деление в инжекторе 1:100. Температура испарителя и детектора составляла 240 °С. Температура колонки 230 °С. Объем анализируемой пробы 1 мкл.

В работе использовали метод ГЖХ с внутренним стандартом. В качестве внутреннего стандарта использовали эйкозан (C₂₀H₄₂), как инертное вещество с подходящим временем удерживания, хорошо разделяющееся со всеми продуктами реакции. В каждую реакционную смесь вводили точное количество внутреннего стандарта (100 мг с точностью до 0.1 мг) и отбирали исходную пробу перед началом реакции. Отношение площадей пиков анализируемого вещества и стандарта служило в качестве аналитического параметра при расчете конверсии *n*-ДНБ, а также селективности по фиксируемым продуктам гидрирования.

Каталитические свойства образцов характеризовали по селективности образования *n* – фенилендиамина (ФДА) при полной конверсии исходного *n*-ДНБ, а также при полной

конверсии промежуточного продукта *n* – нитроанилина (НА). Конверсию (*X*) исходного и промежуточного соединения определяли по соотношению площадей пиков субстрата и стандарта. Селективность образования *n*-ФДА ($S_{ФДА}$) определяли по формуле:

$$S_{ФДА} = \frac{S_{ПФДА}}{[S_{Пст2} \cdot \frac{S_{ПДНБ1}}{S_{Пст1}} \cdot X]}$$

где $S_{ПФДА}$ и $S_{Пст2}$ – площади пиков *n*-ФДА и стандарта в анализируемой пробе, соответственно, $S_{ПДНБ1}$ и $S_{Пст1}$ – площади пиков *n*-ДНБ и стандарта в исходной смеси, соответственно, *X* – конверсия ДНБ или НА в анализируемой смеси.

Глава 3. Результаты и обсуждение²

Каталитические свойства полученных моно- и биметаллических катализаторов в значительной степени определялись их составом, природой используемого носителя, размером нанесенных наночастиц, что во многом зависело от методики приготовления катализаторов и условий их термической обработки. Получить цельное представление о природе активных центров невозможно без привлечения комплекса физико-химических методов анализа.

В настоящей работе физико-химическая характеристика катализаторов была проведена с использованием следующих методов: порошковый рентгенофазовый анализ, термический анализ, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, термопрограммируемое восстановление водородом, инфракрасная спектроскопия диффузного отражения и электронная микроскопия.

С привлечением комплекса современных физико-химических методов анализа были определены фазовый и поверхностный составы синтезированных образцов, а также дисперсность и морфологические характеристики нанесенных наночастиц.

Каталитическая активность синтезированных железосодержащих образцов была исследована в модельных реакциях селективного гидрирования молекулярным водородом фенилацетилена и диметилэтинилкарбинола до соответствующих алкенов и *n*-динитробензола до диамина.

3.1 Физико-химические свойства железосодержащих катализаторов

3.1.1 Монометаллические катализаторы Fe/SiO₂

Из литературного обзора известно, что фазовый состав железосодержащих катализаторов преимущественно зависит от массового содержания металла в образцах, используемого прекурсора и условий термической обработки. Получение необходимой фазы Fe_xO_y путем термического разложения в окислительной среде прекурсоров железа, нанесенных на носитель, возможно при варьировании температуры прокаливания от 200 °С до 500 °С.

В настоящем исследовании синтез образцов FeO_x/SiO₂ на носителях HS ($S_{уд} = 300 \text{ м}^2/\text{г}$) и MS ($S_{уд} = 108 \text{ м}^2/\text{г}$) с массовым содержанием железа 7%, обозначенные далее, как

² В этой главе используется независимая нумерация рисунков, таблиц и схем

Fe/H-M (где H – используемый тип носителя, M – условия термообработки), осуществляли путем пропитки носителя прекурсором железа $(\text{NH}_4)_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, а затем разложением соли на воздухе при температурах 250 – 500 °С.

Было проведено исследование монометаллических железосодержащих катализаторов методами DRIFTS-CO, РФЭС, РФА и методами электронной микроскопии для изучения фазового состава, морфологических характеристик и электронного состояния нанесенных частиц в катализаторах.

В спектрах DRIFT-CO образцов, прокаленных при 250 и 350 °С, после адсорбции CO в течение 10 минут появляется одна полоса при 2165 см^{-1} , интенсивность которой значительно выше для образца Fe/HS-250С (Рис. 1). Выдержка образцов в течение 17 ч не приводила ни к увеличению интенсивности, ни к изменению положения этой полосы, ни к появлению других полос (Приложение 3, Рис. 1, 2). Эта полоса исчезает из спектров после 30 минут вакуумирования при комнатной температуре. Данная полоса может быть отнесена к линейной форме адсорбции CO на двухвалентных катионах железа (Fe^{2+} -CO) [138]. Очень слабая интенсивность полосы при 2165 см^{-1} указывает на малое количество Fe^{2+} в образцах Fe/HS и Fe/MS после прокаливания на воздухе при 400 °С и 500 °С на воздухе, соответственно, и свидетельствует о высокой степени окисления до Fe_2O_3 . В спектре образца Fe/HS-400С наблюдается появление еще одной полосы при 2353 см^{-1} , относящейся к колебаниям CO_2 , интенсивность которой значительно увеличивалась после адсорбции CO в течение 17 часов (Рис. 1; Приложение 3, Рис. 3). Появление полосы адсорбированного CO_2 указывает на окисление CO на центрах Fe^{3+} , которые при этом восстанавливаются до Fe^{2+} .

Восстановление прокаленного Fe/MS-500С образца в водороде при 500 °С приводит к появлению в спектре DRIFT-CO полосы при 2090 см^{-1} , которую можно отнести к карбонилу железа на электроно-дефицитных или металлических частицах железа $\text{Fe}^{\delta+}$.

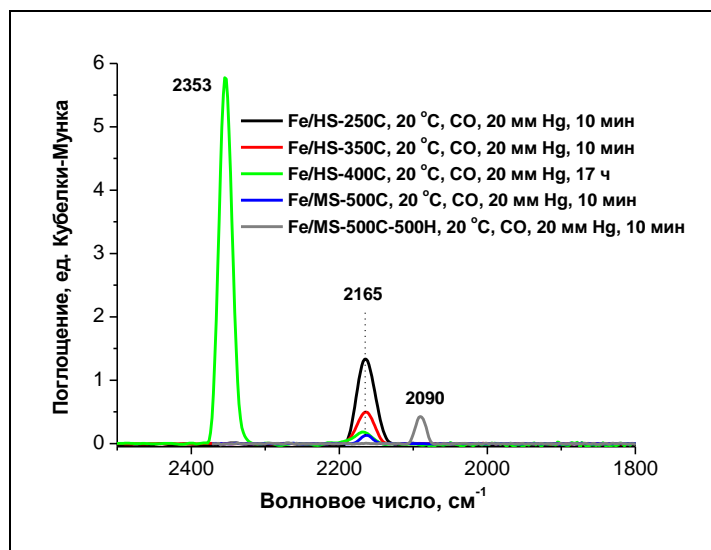


Рисунок 1. Спектры DRIFT CO, адсорбированного на катализаторах FeO_x/SiO₂.

В свою очередь исследование образца Fe/MS-500C-500H методом РФА (Рис. 2) показало присутствие хорошо окристаллизованных наночастиц Fe⁰ (линия при 2θ = 44.7°) со средним размером первичных частиц 15 – 17 нм. Следует отметить, что на дифрактограмме образца Fe/MS-500C-500H, испытанного в реакции гидрирования ФА, также наблюдается линия при 2θ = 44.6°, соответствующая фазе металлического железа, из чего можно сделать вывод, что кратковременная экспозиция на воздухе восстановленного образца перед испытанием каталитической активности, а также в ходе реакции гидрирования не приводит к изменению фазового состояния железа.

Образцы, прокаленные на воздухе при 250 – 500 °С, являются рентгеноаморфными - на их дифрактограммах не было зафиксировано рефлексов фаз от оксидов железа Fe²⁺ и Fe³⁺.

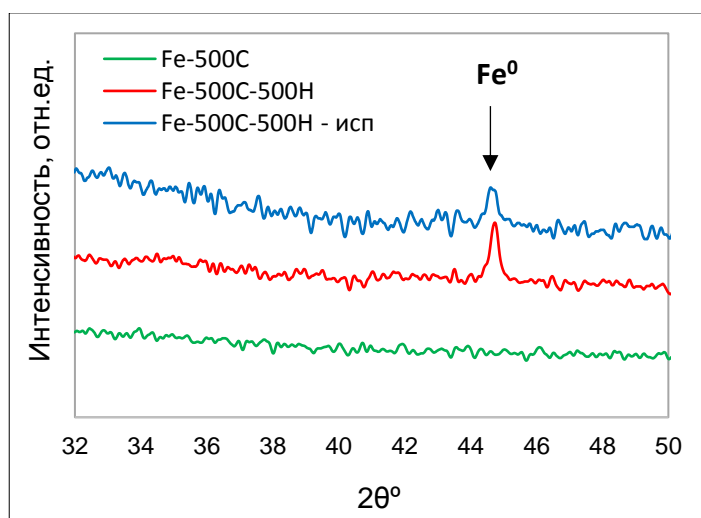


Рисунок 2. Дифрактограммы образцов прокаленного Fe-500C и восстановленного Fe-500C-500H на носителе MS до и после реакции гидрирования ФА.

Исследование образцов Fe/MS-400С и Fe/MS-500С-500Н методом РФЭС в области фотоэлектронных линий Fe 2p показало присутствие в поверхностных слоях оксидов железа FeO_x, главным образом, Fe³⁺, о чем говорит энергетическое положение Fe 2p_{3/2} линии при 710.8 - 710.9 эВ (Рис. 3) [139-142]. Атомное отношение Fe/Si для Fe/MS-400С образца составляет 0.0451, тогда как для восстановленного Fe/LS-500С-500Н образца это соотношение составляет 0.0246. Уменьшение атомного отношения Fe/Si при восстановлении образца почти в 2 раза может быть связано с увеличением размеров наночастиц железа вследствие их спекания, особенно в агрегатах.

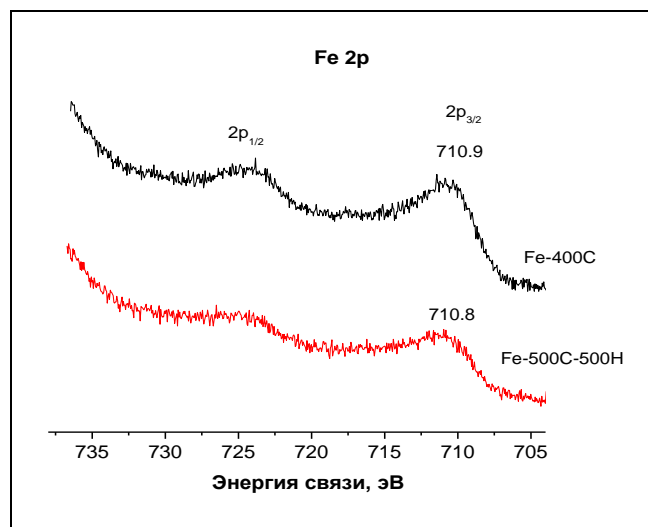


Рисунок 3. РФЭС-спектры в области Fe 2p образцов Fe-400С и Fe-500С-500Н на носителе MS.

Различие степени окисления железа в восстановленном образце Fe/MS-500С-500Н согласно данным РФА, DRIFTS-CO и РФЭС может быть связано, во-первых, с частичным окислением образцов в процессе хранения и пробоподготовки. Но, кроме того, необходимо помнить, что применяемые методы отличаются по глубине анализируемого слоя. РФА является объемным методом, РФЭС дает информацию о слое толщиной до 30 Å. На этом основании, можно предположить, что в процессе восстановления катализатора Fe/MS-500С образуется ядро Fe⁰, покрытое приповерхностным слоем частично окисленного железа, а на внешней поверхности – тонкий слой полностью окисленного железа, что также согласуется с микрофотографиями ПЭМ образца Fe/LS-500С-500Н (Рис. 4).

Морфологические характеристики Fe/Н-М образцов исследованы методом ПЭМ (рис. 4). Микрофотографии ПЭМ образцов, нанесенных на SiO₂ с высокой удельной поверхностью (HS), свидетельствуют о присутствии многочисленных изолированных наночастиц сферической или полусферической формы размером менее 5 нм. Рассчитанный средний диаметр наночастиц в Fe/HS-250С образце составляет 3 нм.

Помимо изолированных наночастиц также можно видеть незначительное количество их агрегатов размером 10 – 20 нм. Повышение температуры прокаливания образцов до 400 °С (образец Fe/HS-400С) способствует увеличению количества агрегатов среднего размера 16 – 20 нм, однако преобладающее количество наночастиц имеет размер до 5 нм.

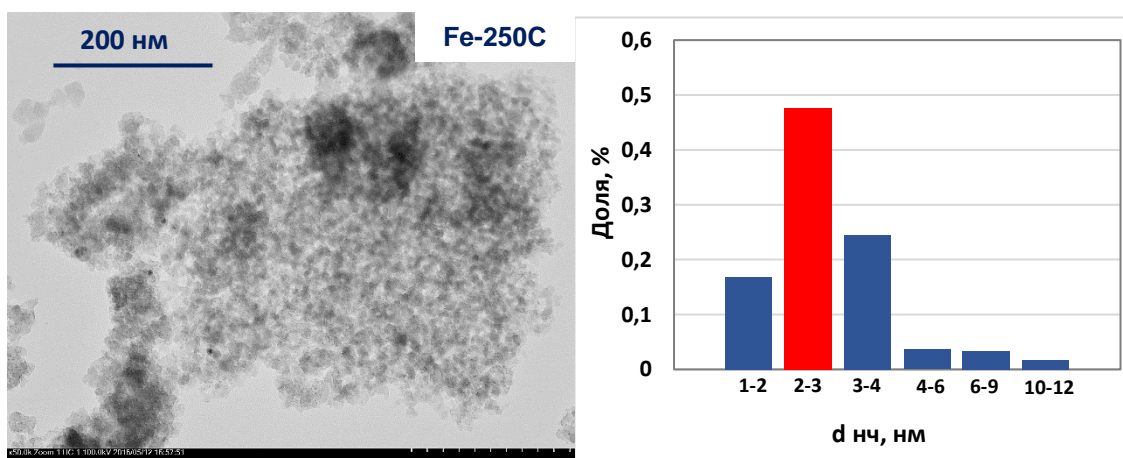
В образце Fe/MS-350С, нанесённом на носитель с более низкой удельной поверхностью, преобладающий размер частиц нанесенного металла также варьируется от 1 до 4 нм, однако, следует отметить образование крупных агрегатов сферической и полусферической формы размером 10 – 20 нм, распределенных по поверхности носителя. При повышении температуры прокаливания данного образца до 500 °С происходит заметный рост количества наночастиц размером 10 – 20 нм.

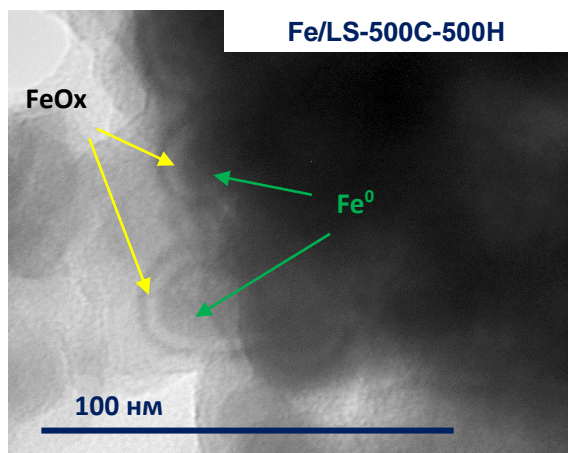
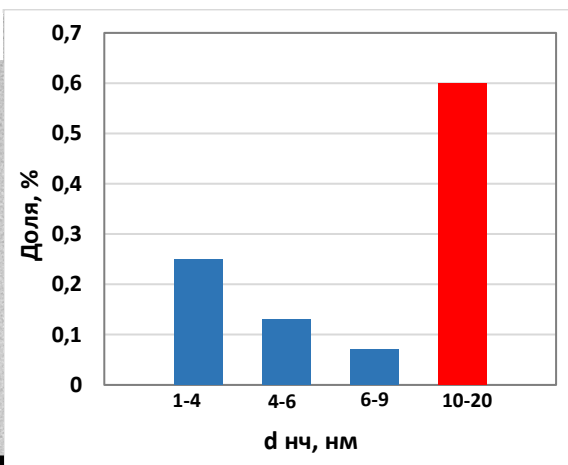
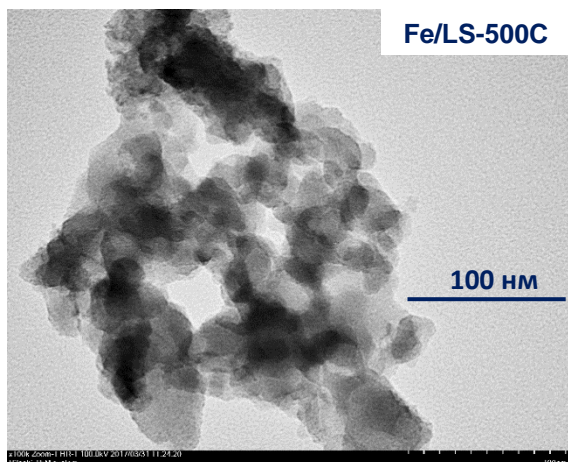
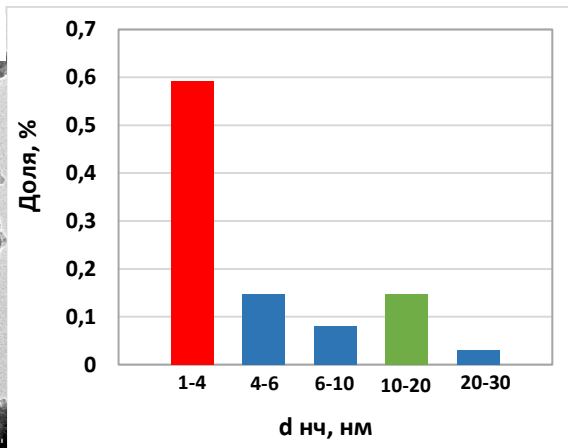
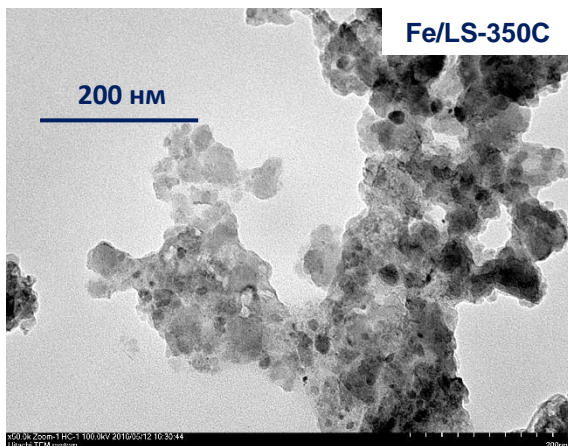
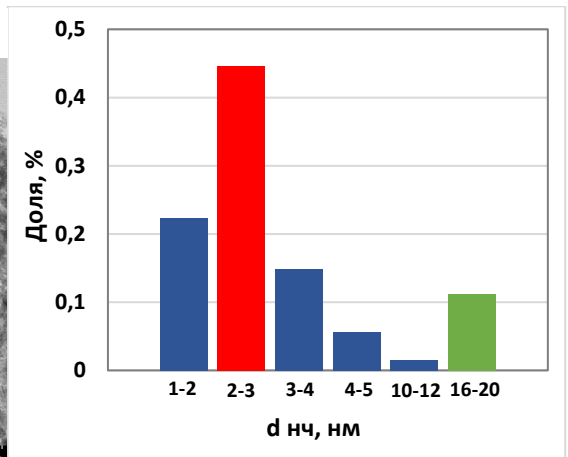
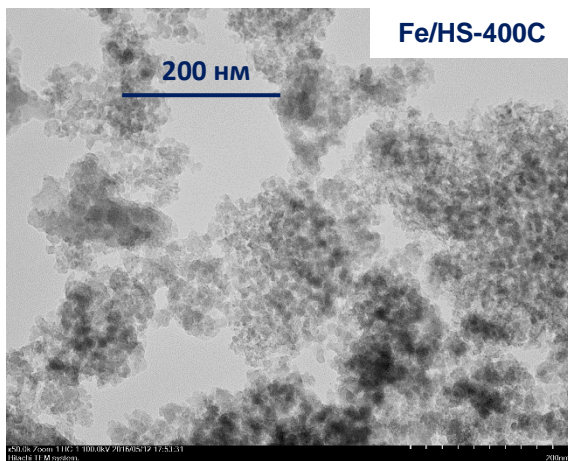
На микрофотографии ПЭМ восстановленного образца Fe/MS-500С-500Н можно увидеть частицы, предположительно, со структурой оболочка FeO_x (5 нм) – ядро Fe⁰ (25 нм).

Результаты электронной микроскопии согласуются с данными РФА. На рентгенограммах всех прокаленных железосодержащих образцов отсутствуют сигналы от каких либо фаз FeO_x, что свидетельствует о высокой дисперсности нанесенного оксида металла и размере частиц менее 6 нм [143].

Для сравнения с нанесенными катализаторами приведена микрофотография объемной оксидной фазы α-Fe₂O₃ (S_{уд.} = 90 м²/г), полученной разложением того же прекурсора при 400 °С. Можно отметить, что данный образец преимущественно состоит из изолированных частиц размером 15 – 20 нм.

Таким образом, применение в качестве прекурсора (NH₄)₃[Fe(C₂O₄)₃]·3H₂O для синтеза нанесенных FeO_x/SiO₂ образцов позволяет получать высокодисперсные наночастицы оксидов железа с узким распределением частиц по размерам менее 5 нм.





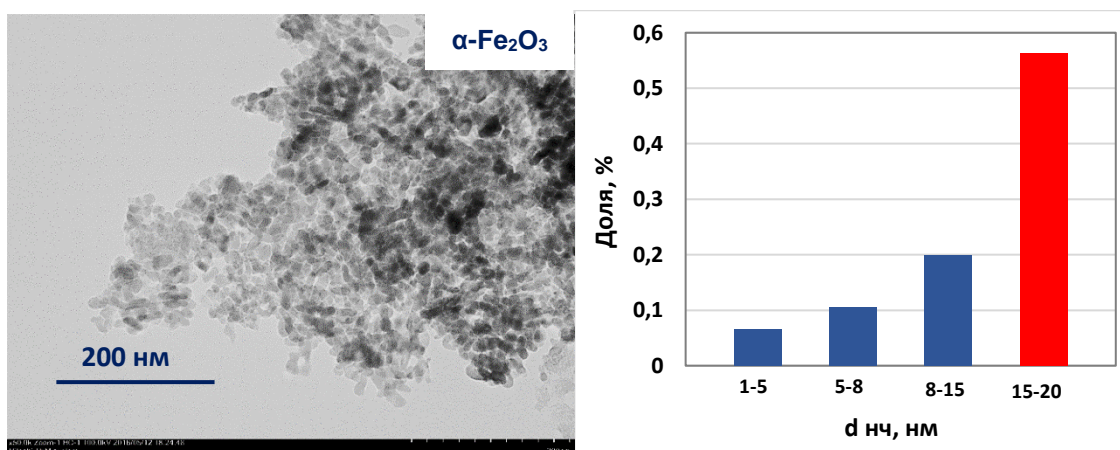


Рисунок 4. Микрофотографии ПЭМ образцов нанесенных катализаторов $\text{FeO}_x/\text{SiO}_2$ и свободных $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

На основании полученных результатов РФА, DRIFTS-CO, РФЭС и электронной микроскопии, можно схематически представить формирование частиц FeO_x и Fe^0 , нанесенных на носитель SiO_2 , в зависимости от условий термической обработки образцов (Схема 1).

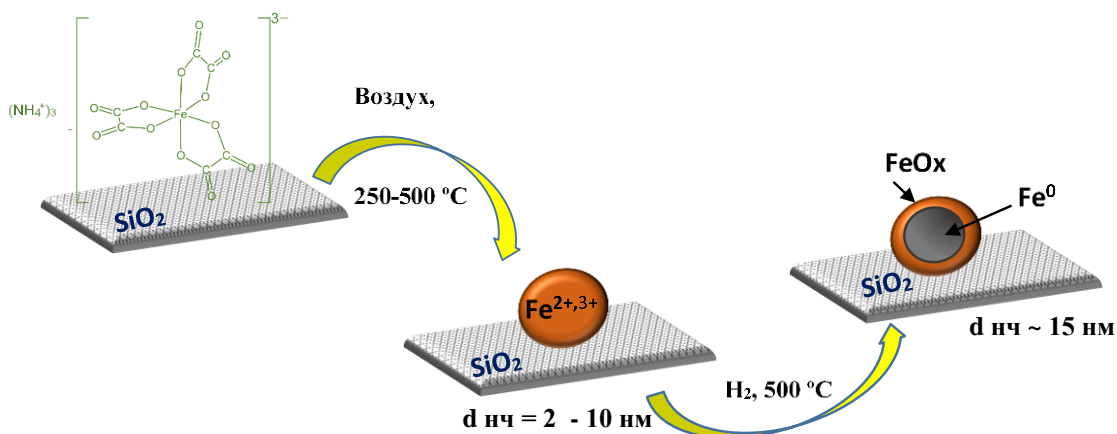


Схема 1. Схематическое представление формирования наночастиц Fe_xO_y и Fe^0 путем разложения прекурсора железа на носителе SiO_2 .

3.1.2 Биметаллические образцы

Известно, что комбинирование Fe со вторым металлом позволяет создавать специфические биметаллические структуры, которые проявляют уникальные физико-химические свойства, не характерные для монометаллических железных катализаторов [144, 145]. В настоящей работе исследовано влияние способа синтеза, содержания металлов, используемых прекурсоров металлов на физико-химические свойства биметаллических $\text{Fe-Cu}/\text{SiO}_2$ и $\text{Fe-Pd}/\text{SiO}_2$ катализаторов.

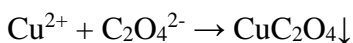
3.1.2.1 Биметаллические Fe-Cu/SiO₂ катализаторы

В настоящей работе успешно синтезированы три серии образцов железо - медных катализаторов, отличающихся методикой приготовления. Нанесенные на SiO₂-MS ($S_{уд} = 108 \text{ м}^2/\text{г}$, $V_{пор} = 1.05 \text{ см}^3/\text{г}$, $D_{пор} = 26 \text{ нм}$) моно- и биметаллические образцы были синтезированы:

- 1) методом совместного осаждения прекурсоров Cu и Fe ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, FeSO_4) гидролизом мочевины преимущественно на внешнюю поверхность носителя (DPU);
- 2) нанесением прекурсоров Cu и Fe ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) на внутреннюю поверхность носителя путем одновременной пропитки по влагоемкости носителя с мочевиной (SDU);
- 3) последовательной пропиткой по влагоемкости 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).

Внутри каждой серии варьировали химический состав катализаторов и условия термической обработки.

В случае метода последовательной пропитки применение комплекса $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ дает возможность наносить медь как оксалат меди (II), который, в свою очередь, является нерастворимым в воде, непосредственно на поверхность прекурсора железа.



Следует отметить, что получение таких наночастиц Cu/Fe невозможно при использовании других солей железа, например, таких как нитратов, сульфатов и т.д.

Условия разложения нанесенных фаз биметаллических образцов Fe-Cu/SiO₂ катализаторов исследовали методом термического анализа ТГ-ДТА. Термогравиметрические (ТГ) и соответствующие дифференциально-термогравиметрические (ДТГ) и дифференциальные термоаналитические (ДТА) кривые для высушенных образцов, синтезированных по различным методикам, представлены на рисунке 5. Температурные интервалы изменения массы и наблюдаемых тепловых эффектов, а также относительные потери массы приведены в таблице 2. Необходимо отметить, что характер разложения нанесенных фаз зависит от способа приготовления биметаллических образцов.

Для монометаллического сухого образца 6Fe-II, полученного пропиткой носителя SiO₂ ($S_{уд} = 108 \text{ м}^2/\text{г}$) прекурсором $(\text{NH}_4)_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$, наблюдается большая потеря массы до 250 °С (Рис. 5). На кривой ДТА можно видеть 2 экзотермических пика. Пик большей интенсивности приходится на интервал температур 135 – 197 °С с максимумом при 182

°С. Данный эффект можно отнести к разложению нанесенного прекурсора до Fe_3O_4 . Это предположение следует из ранее опубликованной работы [146], где методом РФА было показано образование Fe_3O_4 при разложении $(\text{NH}_4)_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ на воздухе при 350 °С. В настоящей работе, как уже отмечалось в разделе 3.1.1, монометаллические образцы, прокаленные на воздухе в интервале 250 – 500 °С, являлись рентгеноаморфными.

Для биметаллического образца 6Fe-2Cu-ПП (рис. 5 б, табл. 2), полученного путем последовательной пропитки носителя растворами $(\text{NH}_4)_3\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ и $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, наблюдается два этапа потери массы: медленное уменьшение массы при 80 - 135 °С с поглощением тепла и быстрое уменьшение массы с выделением тепла при 135 - 280 °С. Сложный характер кривых ДТГ, ДТА, обусловленный наличием нескольких экстремумов, указывает на многостадийность процесса разложения нанесенных прекурсоров в этой области температур. Потеря массы с поглощением тепла до 135 °С, вероятнее всего, связана с удалением воды. Дальнейшая потеря массы обусловлена разложением исходного прекурсора железа, а также соединений, образующихся при пропитке и сушке образцов (нитрат аммония, оксалаты железа (III) и меди (II)) в несколько стадий с образованием оксидов железа Fe_3O_4 и меди CuO . Выше 310 °С изменение массы образца находится в пределах погрешности измерения, однако на кривой ДТА виден четкий максимум при 372 °С без потери массы, обусловленный, вероятно, экзотермическим эффектом окисления Fe_3O_4 до Fe_2O_3 . На основании термического анализа была выбрана температура прокаливания образцов 300 °С.

Два основных этапа потери массы можно наблюдать на кривой ТГ биметаллического образца 6Fe-3Cu-SDU, полученного совместным осаждением $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ и $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ гидролизом мочевины внутри пор носителя путем пропитки по влагоемкости: медленная потеря массы при 60 – 190 °С с поглощением тепла и быстрая потеря массы с преимущественным выделением тепла при 190 – 270 °С (Рис. 5 в). В данном случае, также сложный характер кривых ДТГ, ДТА (наличие нескольких экстремумов) указывает на многостадийность процесса разложения мочевины и прекурсоров металлов до 270 °С. Начальная потеря массы с поглощением тепла до 115 °С, вероятно, обусловлена разложением нитрата железа до Fe_2O_3 [147]. В свою очередь, второй эндотермический пик при 140 – 195 °С с потерей массы можно отнести к разложению нитрата меди или комплекса $[\text{Cu}(\text{мочевина})_4](\text{NO}_3)_2$ с образованием CuO [148, 149]. Значительная потеря массы приходится на температурный диапазон 190 – 270 °С, что может быть отнесено к разложению мочевины. Известно, что термическое разложение мочевины, нанесенной на инертные носители, протекает в диапазоне 150 – 210 °С [150]. Также, следует отметить,

что вплоть до 600 °С наблюдается медленное снижение массы образца, вероятно, из-за разложения остаточных количеств мочевины [150].

Потеря массы для биметаллического образца 6Fe-3Cu-DPU, полученного соосаждением прекурсоров обоих металлов мочевиной на внешнюю поверхность SiO₂, описывается пологой кривой с легким перегибом до 400 °С (Рис. 5 г). На кривой ДТГ данного образца можно выделить три пика малой интенсивности, что указывает на пошаговое разложение нанесенного биметаллического прекурсора. При этом на кривой ДТА можно выделить только один экзотермический эффект в области 220 - 300 °С с максимумом при 273 °С, который может быть обусловлен кристаллизацией аморфных оксидов. Потеря массы в температурном диапазоне 80 - 185 °С, вероятнее всего, обусловлена разложением гидроксосоединений (FeOOH; Cu₂(OH)₃NO₃) в несколько стадий с образованием оксидов Fe₂O₃ и CuO. Известно, что во время синтеза медных образцов методом осаждения нитрата меди мочевиной на поверхности носителя SiO₂ образуются частицы на основе нитрата меди Cu₂(OH)₃NO₃ с высокой степенью дисперсности [151]. Это соединение разлагается при температурах 180 – 330 °С [152]. Присутствие соединения Cu₂(OH)₃NO₃ в образце 6Fe-3Cu-DPU должно приводить к максимальной потере массы 0.9 %, однако в нашем случае потеря массы в диапазоне 180 – 345 °С составляет 3.4 %. Длительная выдержка суспензии при синтезе способствует взаимодействию этих частиц с поверхностью носителя с образованием частиц гидросиликатов меди, структура которых подобна структуре минерала хризоколлы Cu₈(OH)₁₂·(Si₄O₁₀)₂·nH₂O [153-155]. Интересно, что только при температуре выше 330 °С происходит дегидратация в структуре хризоколлы, в то время как полное разложение до оксида меди достигается при температурах выше 550 °С [155], что наблюдалось в нашем случае для монометаллического медного образца 12Cu-DPU (Табл. 2). При температурах выше 330 °С для биметаллического 6Fe-3Cu-DPU образца на кривых ДТА и ДТГ не наблюдается никаких значительных эффектов, поэтому для данного образца можно предполагать образование фазы протошпинели Cu-Fe в ходе синтеза образцов данным методом. Таким образом, на основании термического анализа для образцов, полученных методом DPU, была выбрана температура прокаливания 300 °С, которая обеспечивает полное разложение оксигидроксида железа и фазы протошпинели до оксидов, а также образование структуры хризоколлы.

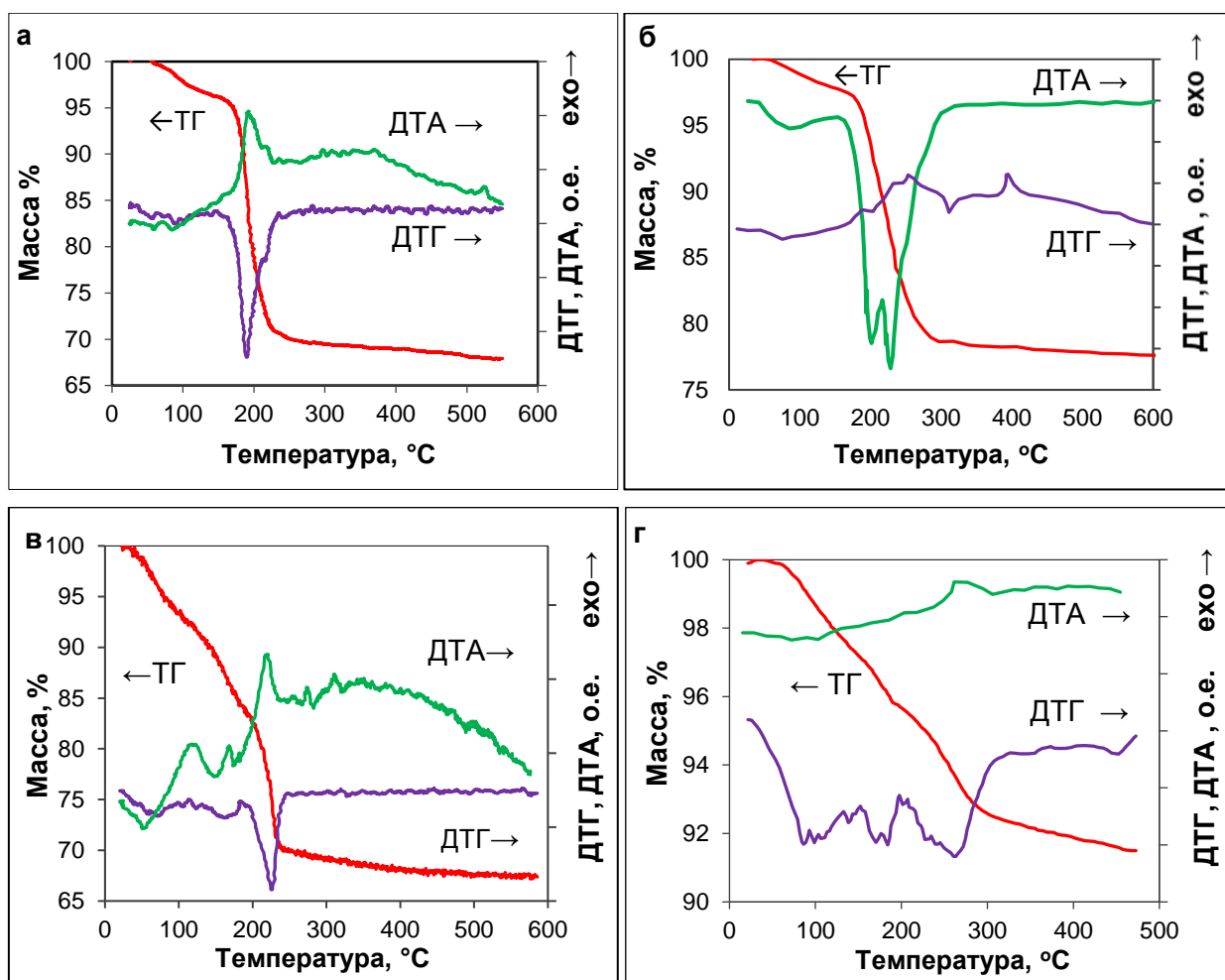


Рисунок 5. Термогравиметрические (ТГ) и соответствующие дифференциально-термогравиметрические (ДТГ) и дифференциальные термоаналитические кривые (ДТА) для сухих образцов 6Fe-II (а), 6Fe-2Cu-III (б), 6Fe-3Cu-SDU (в), 6Fe-3Cu-DPU (г).

Таблица 2. Температурные интервалы и потеря массы для сухих образцов, синтезированных по различным методикам.

Образец	Интервал температуры на ДТГ/ °С	$\Delta m / \%$	Основные тепловые эффекты на ДТА/ °С	Возможные процессы
6Fe-II	20-135	3.7	$\Delta H > 0$; 20-135	$-H_2O$
	135-280	25.5	$\Delta H < 0$; 135-197	$(NH_4)_3Fe(C_2O_4)_3 \rightarrow Fe_3O_4$
		Σ 30.2		
6Fe-2Cu-III	20-135	3.3	$\Delta H > 0$; 20-135	$-H_2O$
	135-200	11.8	$\Delta H < 0$; 135-197	Разложение NH_4NO_3 $(NH_4)_3Fe(C_2O_4)_3 \rightarrow Fe_3O_4$
	200-310; 209	16.5	$\Delta H < 0$; 197-287 $\Delta H > 0$; 280-297	$(NH_4,Cu)_3Fe(C_2O_4)_3 \rightarrow (CuFe)Fe_2O_4$ $CuC_2O_4 \rightarrow CuO$
	>310	0	$\Delta H < 0$; 350-400	$Fe_3O_4 \rightarrow Fe_2O_3$
		Σ 31.6		

6Fe-3Cu-SDU	20-115	7.5	$\Delta H > 0$; 20-115	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$
	115-190	8.6	$\Delta H > 0$; 115-180	$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{CuO}$ $[\text{Cu}(\text{мочевина})_4](\text{NO}_3)_2 \rightarrow \text{CuO}$
	190-270	14.6	$\Delta H < 0$; 190-250	Разложение мочевины
	270-600	2.4		Разложение остаточного количества мочевины
		$\Sigma 33.1$		
6Fe-3Cu-DPU	20-115	2.4	н/д	$-\text{H}_2\text{O}$; $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3 \rightarrow \text{CuO}$
	115-180	1.9	н/д	$\text{FeOOH} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$
	180-345	3.4	н/д	Фаза протошпинели $\rightarrow \text{CuFe}_2\text{O}_4$
	-	-	$\Delta H < 0$; 222-244	Кристаллизация CuFe_2O_4
		$\Sigma 7.7$		
12Cu-DPU	20-200	4.7	$\Delta H > 0$; 20-200	$-\text{H}_2\text{O}$
	155-290	0.7	н/д	$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3 \rightarrow \text{CuO}$
	290-600	3.9	н/д	Хризоколла $\rightarrow \text{CuO}$
		$\Sigma 9.8$		

Морфологические характеристики биметаллических образцов Fe-Cu/SiO₂ катализаторов (прокаленных и восстановленных в токе H₂) изучали методами электронной микроскопии СЭМ, СЭМ-ЭДС, ПЭМ. На микрофотографиях СЭМ (Рис. 6) можно видеть, что на внешней поверхности и в порах носителя находятся как изолированные частицы, так и их агрегаты размером менее 100 нм.

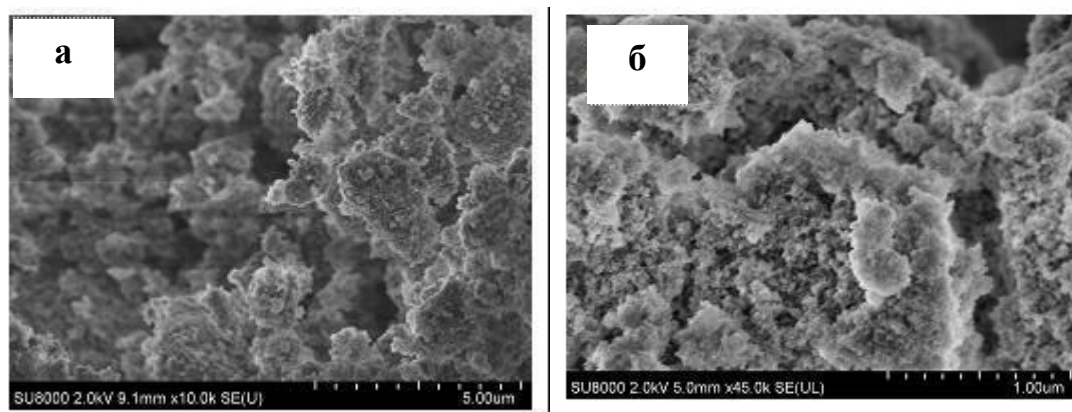


Рисунок 6. Микрофотографии СЭМ образцов: а) 6Fe-2Cu-ПП-300С, б) 6Fe-3Cu-DPU-300С.

Интересные результаты получены при исследовании биметаллических систем методом сканирующей электронной микроскопии с энергодисперсионным детектором (СЭМ-ЭДС). Так, можно заметить, что в образце 6Fe-2Cu-ПП-300С, полученном нанесением меди на поверхность монометаллического железосодержащего образца,

распределение атомов Cu по поверхности носителя является неравномерным (рис. 7 б). Совсем иная картина наблюдается для биметаллического образца 6Fe-3Cu-DPU-300С, полученного методом соосаждения (рис. 7 а), на микрофотографиях можно отметить равномерное распределение элементов Fe и Cu по поверхности носителя.

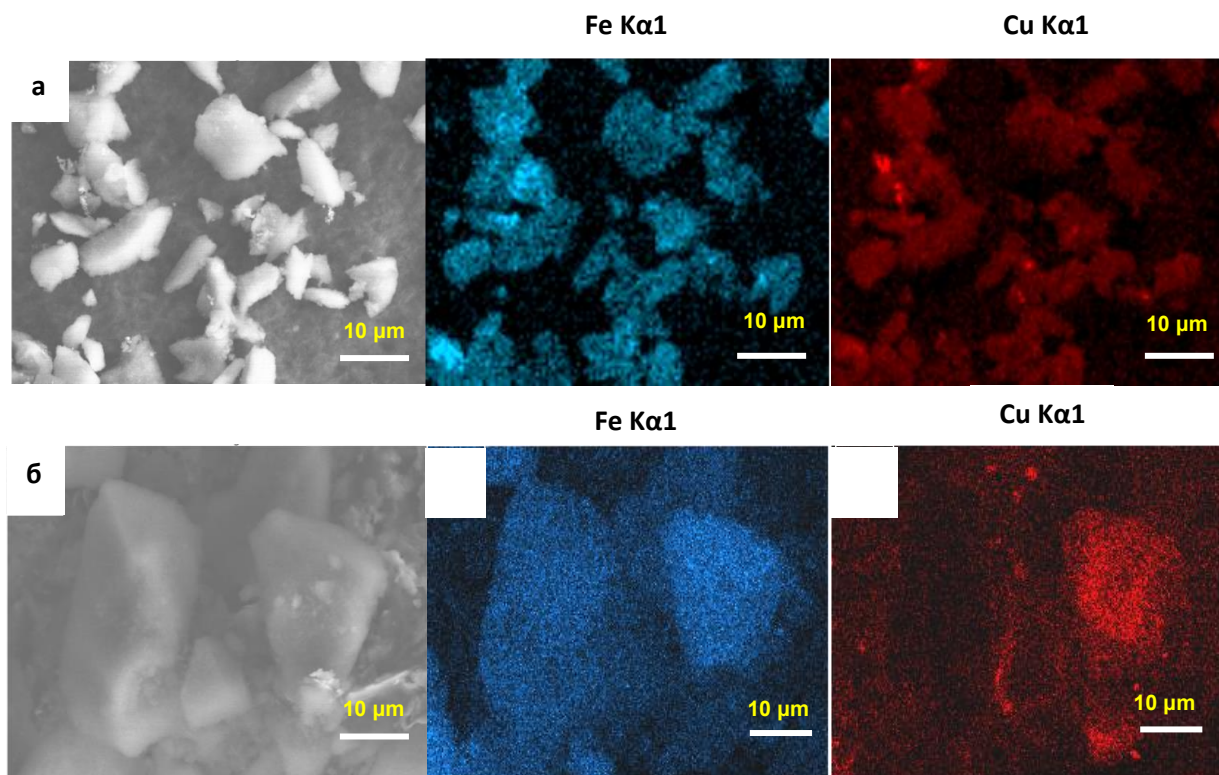
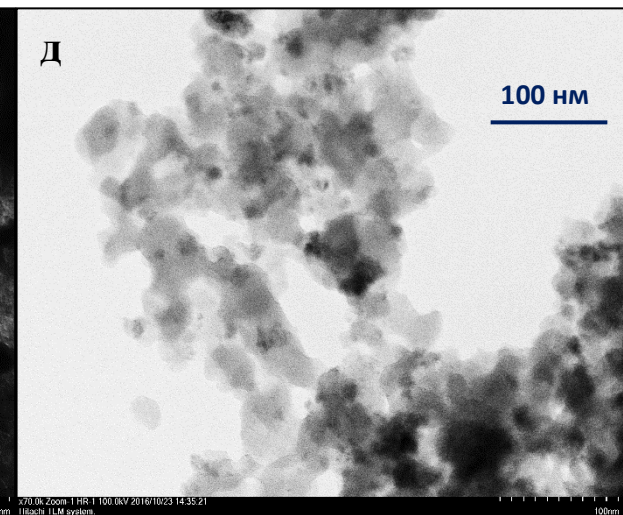
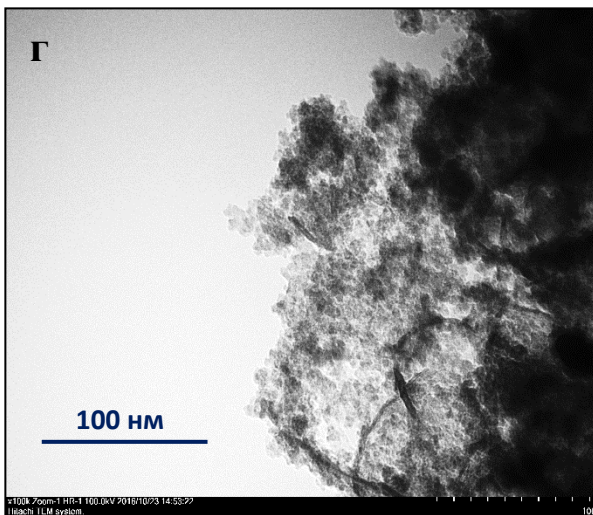
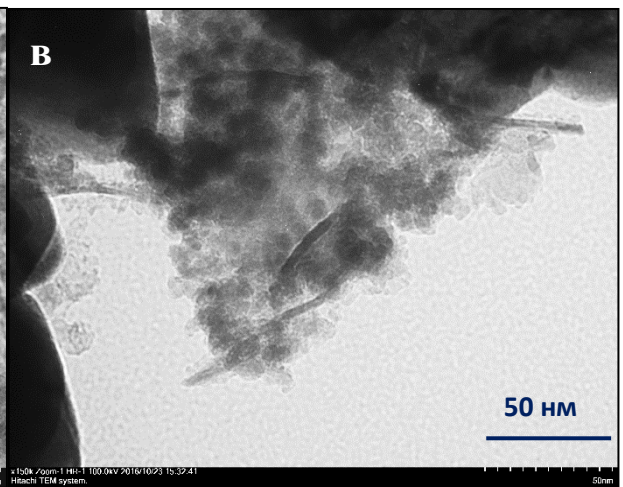
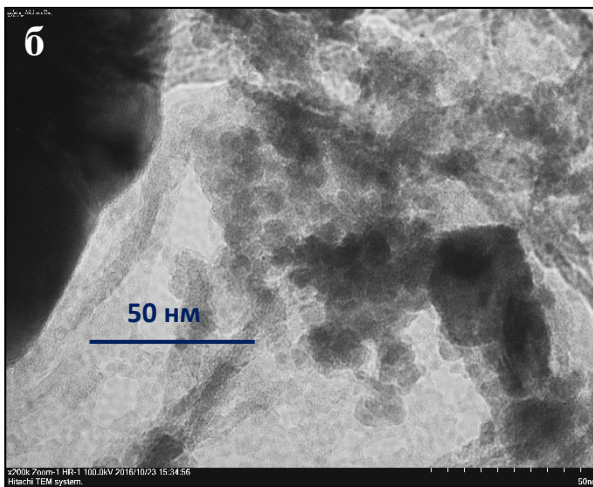
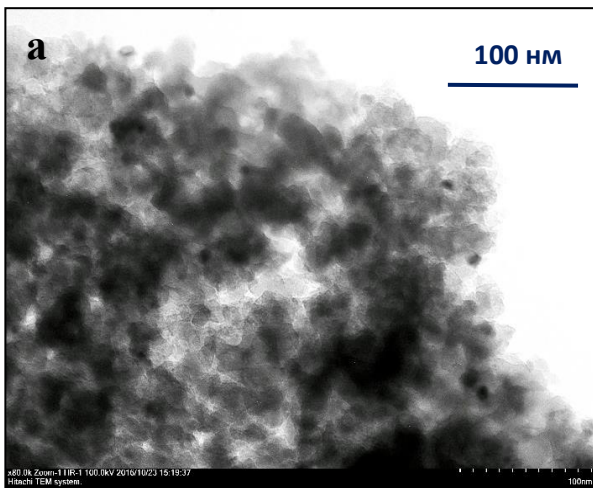


Рисунок 7. Распределение элементов на основании СЭМ-ЭДС исследований: а) 6Fe-3Cu-DPU-300С, б) 6Fe-2Cu-ПП-300С.

Исследование как прокаленных Fe-Cu/SiO₂ образцов, так и восстановленных в токе H₂ методом РФА показало присутствие на рентгенограммах только рефлексов носителя SiO₂, что свидетельствует об образовании рентгеноаморфных нанесенных фаз как железа, так и меди, высокой дисперсности нанесенных металлов и малом размере частиц (Рис. 8). Исследования ТЕМ подтверждают преимущественное образование наночастиц размером менее 10 нм во всех синтезируемых образцах (Рис. 8). Наночастицы в образце, синтезированном методом последовательной пропиткой, имеют сферическую форму со средним размером частиц 7 нм (Рис. 8 а). В свою очередь, в образцах, полученных методом DPU (как в прокаленном, так и в восстановленном в H₂), помимо сферических частиц среднего размера 5 нм, можно наблюдать волокнистую структуру, характерную для формирования фазы хризосола.



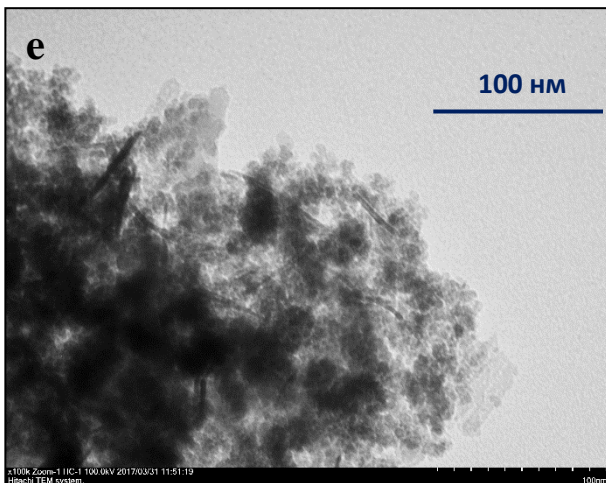


Рисунок 8. Микрофотографии ПЭМ образцов: 6Fe-2Cu-ПП-300С (а), 6Fe-3Cu-DPU-300С (б, в), 6Fe-3Cu-DPU-300С-300Н (г, д), 6Fe-DPU-300С (е).

Исследование катализаторов методом ТПВ-Н₂ указывает на присутствие различных нанесенных фаз в прокаленных биметаллических образцах и, как следствие, в восстановленных затем в токе водорода при 300 °С. Характер кривых, температура и степень восстановления металлов в биметаллических Fe-Cu образцах существенно зависят от способа приготовления образцов и от температуры термической обработки.

Так, на кривой ТПВ образца 6Fe-2Cu-ПП-300С (Рис. 9), полученного методом последовательной пропитки, 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, однако, в биметаллическом образце сигнал более узкий и его максимум смещен в область более низких температур, что указывает на присутствие частиц оксида меди с более узким распределением частиц по размерам [156]. Молярное соотношение Н₂:Cu (0.72) в данном образце значительно меньше, чем эквимольное отношение, что может являться причиной частичного восстановления Cu²⁺ во время разложения прекурсора железа. Известно, что при термическом разложении комплекса [Fe(C₂O₄)₃]³⁻ или оксалата железа в инертной среде или в атмосфере кислорода выделяется газ СО, который является сильным восстановителем для оксидов меди [157, 158]. 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. Однако максимум кривой образца 6Fe-2Cu-ПП-300С смещен в область более низких температур и совпадает с профилем образца 8Fe/HS-250С, имеющего носитель с высокой удельной поверхностью ($S_{уд} = 300 \text{ м}^2/\text{г}$) и меньший

размер частиц. Значение $H_2:Fe$ в биметаллическом образце значительно выше, чем в монометаллическом (Табл. 3), это можно объяснить влиянием Cu^0 на процесс восстановления наночастиц Fe_2O_3 [159, 160]. Анализ кривой ТПВ образца 6Fe-2Cu-ПП-300С, полученного методом последовательной пропитки, позволяет заключить, что Cu и Fe в данном образце присутствуют преимущественно в виде индивидуальных оксидов. Это предположение также согласуется с микрофотографиями СЭМ-ЭДС данного образца (рис. 7 б).

Необходимо также отметить, что при экспозиции в кислород-содержащем газе происходит частичное реокисление (65%) биметаллического Fe-Cu образца, причем как Cu-содержащей, так и Fe-содержащей фазы, в то время как в монометаллическом образце 6Fe-П-350С наблюдалась высокая степень окисления (78%), что свидетельствует в пользу частичной взаимной интеркаляции ионов Cu^{2+} и Fe^{3+} в процессе прокаливании с формированием смешанных оксидных фаз на поверхности частиц (Табл. 3).

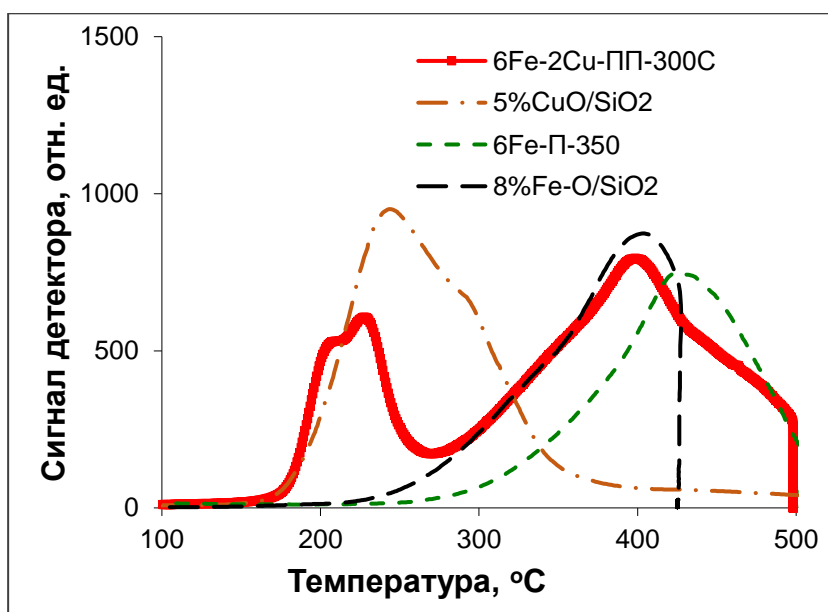


Рисунок 9. Кривые ТПВ- H_2 прокаленного биметаллического образца 6Fe-2Cu-ПП-300С и монометаллических образцов сравнения.

Кривая зарегистрированная для образца 6Fe-3Cu-SDU-350С, полученного методом одновременной пропитки носителя нитратами металлов с применением мочевины, описывается единичным пиком высокой интенсивностью в температурном диапазоне 165 – 315 °С, соответствующий области восстановления нанесенных наночастиц CuO (Рис. 10). Однако, молярное отношение $H_2:Cu$ в данном образце, равное 1.67, значительно превышает то, что требуется для восстановления CuO до Cu^0 (Табл. 3). Повышенное молярное отношение, сдвиг пика в область повышенных температур и отсутствие ярко выраженного пика восстановления FeO_x указывает на присутствие смешанной оксидной

фазы Cu-Fe в образце 6Fe-3Cu-SDU-350C. Данное предположение согласуется с работой другой исследовательской группы [156]. Дальнейшее восстановление в области 315 – 500 °C и молярное отношение в этой области $H_2:Fe$ (Табл. 3) свидетельствует о высокой степени восстановления оксидов железа до Fe^0 . Характер кривой ТПВ образца 6Fe-3Cu-SDU-350C после экспозиции в кислород-содержащем газе и рассчитанное молярное отношение $H_2:Me$ свидетельствуют о частичном окислении медь- и железосодержащих фаз в поверхностных слоях данного образца.

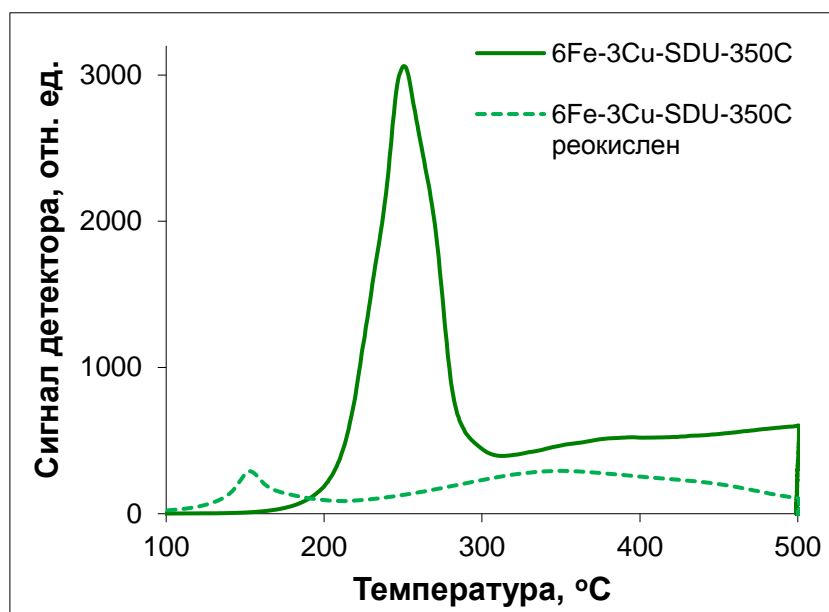


Рисунок 10. Кривые ТПВ- H_2 прокаленного и реокисленного биметаллического образца 6Fe-3Cu-SDU-350C.

ТПВ профили биметаллических образцов, полученных методом DPU, отличаются от профилей, зарегистрированных для образцов, полученных методами пропитки ПП и SDU (рис. 11). Принимая во внимание значительное количество поглощенного водорода и смещение пиков восстановления в область низких температур для образца 6Fe-3Cu-DPU-300C, начальный пик можно отнести к восстановлению как Cu^{2+} , так и Fe^{3+} содержащих фаз, вероятно, со структурой шпинели $CuFe_2O_4$. Второй пик (плечо от первого сигнала) предположительно является результатом восстановления отдельных частиц CuO , имеющих на поверхности. Поглощение водорода в температурном диапазоне 300 – 500 °C, вероятно, можно отнести к восстановлению фазы хризоколла и монометаллических наночастиц оксидов железа.

Следует подчеркнуть, что изменение кривой поглощения водорода сильно зависит от природы используемого прекурсора железа. Так, при использовании сульфата железа 6Fe-3Cu-DPU^S-300C наблюдалось уширение и смещение сигнала в область повышенных температур, характерного для области восстановления оксида меди, в то время как

использование нитрата железа приводит к увеличению интенсивности сигнала оксида меди. Оба эффекта могут быть обусловлены образованием биметаллических фаз с повышенным содержанием ионов меди, отличающихся по химическому составу и дисперсности.

Результаты по ТПВ исследованию образца 6Fe-3Cu-DPU-110В свидетельствуют также в пользу образования биметаллических фаз (рис. 11). Однако восстановление сухого образца проходит при более высоких температурах, чем прокаленного при 300 °С. Если восстановление прокаленного образца 6Fe-3Cu-DPU-300С начинается уже при 150 °С, то для сухого образца интенсивный пик поглощения водорода наблюдается при 200 – 350 °С, а его максимум смещен в область более высоких температур на 40 °С. Такой характер кривой прокаленного образца указывает на более легкое восстановление, в отличие от сухого биметаллического образца-прекурсора.

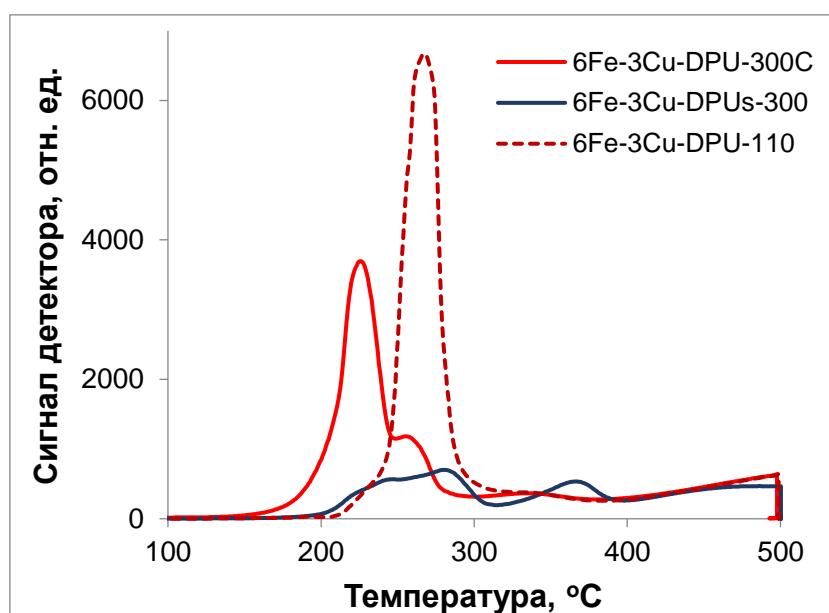


Рисунок 11. Кривые ТПВ-Н₂ прокаленных биметаллических образцов 6Fe-3Cu-DPU-300С, полученных из разных прекурсоров меди, и сухого образца 6Fe-3Cu-DPU-110В.

Таким образом, восстановление в водородсодержащем газе биметаллических образцов, прокаленных предварительно на воздухе, происходит в два этапа. Сначала до 300 °С происходит восстановление фаз, обогащенных медью. Эта температура и была выбрана для предварительного восстановления образцов перед каталитическими испытаниями. Восстановление образцов, подвергнутых воздействию кислорода при комнатной температуре в системе ТПВ, показало, что возможно окисление восстановленных образцов на воздухе при комнатной температуре на 15-30 %, что нежелательно. Поэтому в последующих экспериментах образцы, восстановленные в водороде, выгружались в ацетон и хранились в нем без доступа воздуха.

Таблица 3. Данные ТПВ-Н₂ исследований образцов Fe-Cu/SiO₂, приготовленных по различным методикам синтеза.

Образец	Me	$\omega(\text{Me}),$ масс.%	Температурные области поглощения	Поглощение водорода, 10^6 моль/Г _{кат}	H ₂ :Me
8FeO _x /SiO ₂	Fe	8.00	200-425	600	0.47
5CuO/SiO ₂	Cu	5.0	150-450	891	1.13
6Fe-II-350C	Fe	6.00	250 – 500	482	0.46
реокислен	Fe	6.00	250-500	374	0.36
6Fe-2Cu-ПП-300C реокислен	Cu	1.72	100-270	196	0.72 (Cu)
	Fe	5.90	270-500	650	0.62 (Fe)
	Cu	1.72	50-230	40.2	0.15 (Cu)
	Fe	5.90	230-500	417	0.40 (Fe)
6Fe-3Cu-SDU-350C реокислен	Cu	2.97	165-315	783	1.67 (Cu)
	Fe	6.12	315-500	1016	0.93 (Fe)
	Cu	2.97	100-205	68	0.15 (Cu)
	Fe	6.12	205-500	334	0.31 (Fe)
6Fe-DPU-110B реокислен	Fe	6.36	230-500	836	0.72
	Fe	6.36	170-500	425	0.37
3Cu-DPU-110B реокислен	Cu	3.19	180-500	714	1.5
	Cu	3.19	90-220	227	0.48
6Fe-3Cu-DPU-110B реокислен	Cu	2.91	200-330	1290	3.0 (Cu)
	Fe	6.14	300-500	1068	1.0 (Fe)
	Cu	2.91	100-250	143	0.33 (Cu)
	Fe	6.14	250-500	495	0.48 (Fe)

6Fe-3Cu-DPU-300C	Cu	2.91	130-245	879	1.9 (Cu)
	Fe		245-300	138	0.13 (Fe) 0.30(Cu)
			300-500	1100	1.0 (Fe)
			500-800	45	0.041 (Fe)
6Fe-3Cu-DPU ^S -300C	Cu	2.91	150-320	293	0.64 (Cu)
	Fe		320-400	164	0.36 (Cu)
			400-500	663	0.60 (Fe)

Состояние металлов в биметаллических Fe-Cu/SiO₂ образцах исследовали методами ИК-спектроскопии адсорбированного СО и РФЭС.

Сравнительный анализ нанесенных катализаторов Fe-Cu/SiO₂ показывает, что в спектрах DRIFT-СО при 20 °С на образцах, синтезированных методом последовательной пропитки и методом DPU, наблюдается одна узкая полоса при 2123 - 2128 см⁻¹ разной интенсивности (рис. 12). Эти полосы характеризуют валентные колебания С≡О связи в молекуле монооксида углерода, адсорбированного, скорее всего, на катионах меди (Cu²⁺-СО) [138]. Известно, что СО при адсорбции на медь-содержащих катализаторах восстанавливает нанесенные катионы Cu²⁺ до Cu⁺ даже при комнатной температуре [138].

В спектре образца 6Fe-Cu-SDU-350C (рис. 12) помимо узкой полосы при 2123 см⁻¹ в спектре присутствует полоса слабой интенсивности при 2355 см⁻¹. Первая полоса идентична тем, которые наблюдаются в спектрах двух других образцов. Вторая полоса при 2355 см⁻¹ принадлежит адсорбированному СО₂. Присутствие полосы адсорбированного СО₂ указывает на протекание окисления СО на катионах трехвалентного железа, которые при этом восстанавливаются до Fe²⁺. Полученные результаты согласуются с данными по термическому анализу данных образцов.

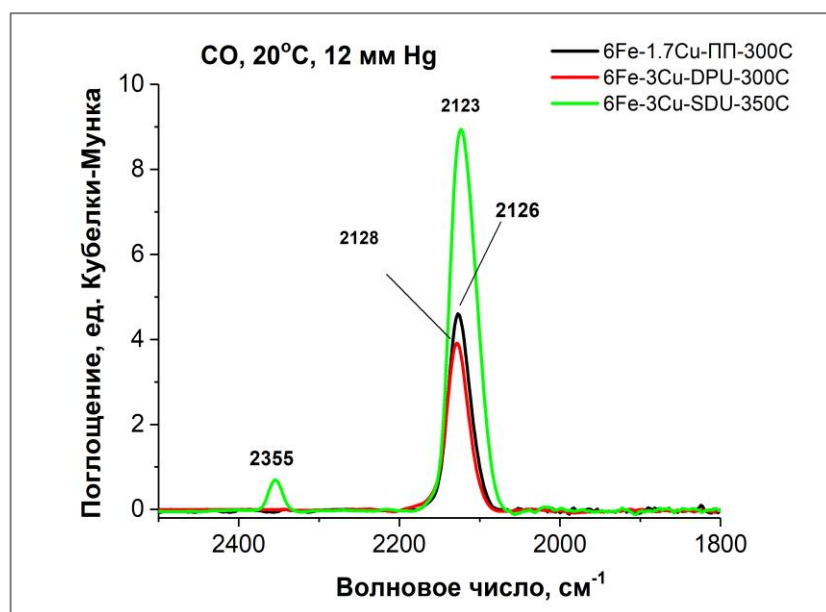


Рисунок 12. DRIFT-спектры Fe-Cu/SiO₂ образцов в районе валентных колебаний CO.

Для образца 6Fe-0.4Cu-ПП, для которого каталитическая активность в гидрировании ФА превосходила другие биметаллические Fe-Cu образцы, валентное состояние металлов исследовали методом РФЭС. Исследуемые образцы катализаторов отличались условиями термической обработки (прокаливание на воздухе и восстановление в токе H₂).

РФЭС-спектры в районе Fe 2p представлены на рисунке 13. Можно отметить, что энергетическое положение и форма линий дублета Fe 2p фотоэлектронов как в спектре прокаленного образца при 500 °С, так и в спектре затем восстановленного в водороде при 480 °С, практически не отличаются. Однако, интенсивность спектра образца 6Fe-0.4Cu-ПП-500С-480Н несколько слабее. Энергетическое положение линии Fe 2p_{3/2} при 711.1 эВ свидетельствует о том, что железо в поверхностных слоях этих образцов находится в состоянии окисления Fe³⁺ [139, 140, 161]. Вероятно, степень окисления Fe³⁺ в восстановленном образце обусловлена частичным окислением образца в процессе хранения и пробоподготовки. Уменьшение атомного отношения Fe/Si почти в 1.5 раза при восстановлении катализатора может быть связано с увеличением размера частиц оксида железа вследствие поверхностной диффузии атомов железа в атмосфере водорода (Табл. 4).

РФЭС-спектры в районе Cu 2p представлены на рисунке 14. В спектре образца 6Fe-0.4Cu-ПП-500С помимо дублета присутствуют сателлиты со стороны меньших энергий связи. Положение спектров Cu 2p и присутствие сателлитов указывает на то, что в образце 6Fe-0.4Cu-ПП-500С медь присутствует в состоянии окисления Cu²⁺ [140, 161, 162]. В

спектре Cu 2p образца 6Fe-0.4Cu-ПП-500С-480Н дублет меди сдвинут в область более низких энергий связи на 0.4 эВ и в данном спектре сателлиты отсутствуют, что свидетельствует о полном восстановлении Cu^{2+} до Cu^0 [161].

Уменьшение атомного отношения Fe/Si почти в 1.5 раза при восстановлении катализатора может быть связано с увеличением размера частиц оксида железа вследствие поверхностной диффузии атомов железа в атмосфере водорода. Следует также отметить, что в обоих образцах поверхностное атомное соотношение Cu/Fe значительно превышает атомное соотношение металлов в объеме образца, вероятно, вследствие покрытия наночастиц Fe медью (Табл. 4).

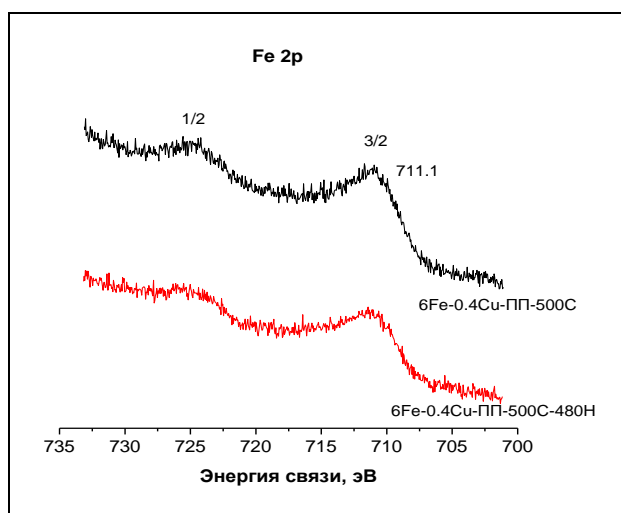


Рисунок 13. РФЭ-спектры Fe 2p образцов 6Fe-0.4Cu-ПП.

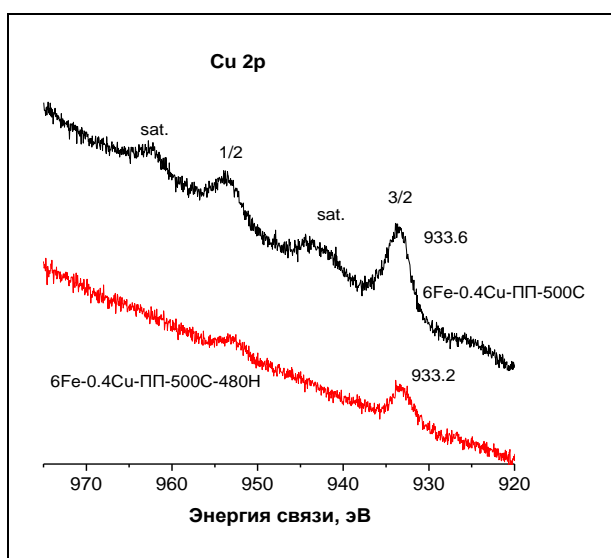


Рисунок 14. РФЭ-спектры Cu 2p катализаторов 6Fe-0.4Cu-ПП.

Таблица 4. Энергии связи и атомные соотношения по данным РФЭС.

Образец	Энергия связи, эВ		Поверхностное атомное отношение			Атомное отношение
	Fe 2p _{3/2}	Cu 2p _{3/2}	Fe/Si	Cu/Si	Cu/Fe	Cu/Fe
6Fe-0.4Cu-ПП -500С	711.1	933.6	0.0394	0.0285	0.72	0.07 (10.3)
6Fe-0.4Cu-ПП -500С-480Н	711.1	933.2	0.0228	0.0052	0.23	0.07 (3.3)

В скобках указано отношение: Cu/Fe (на поверхности) / Cu/Fe (в среднем по объему)

3.1.2.2 Биметаллические Fe-Pd/SiO₂ катализаторы

С целью исследования влияния Fe на физико-химические и каталитические свойства палладиевых катализаторов, был приготовлен ряд биметаллических Fe-Pd образцов, отличающихся составом и условиями термической обработки. Катализаторы были приготовлены методом одновременной пропитки по влагоемкости носителей (HS и LS) прекурсорами активных металлов (NH₄)₃[Fe(C₂O₄)₃] и [Pd(NH₃)₄]Cl₂ с последующими стадиями термической обработки (прокаливание на воздухе, восстановление в токе водорода).

Термическое разложение использованных прекурсоров (NH₄)₃[Fe(C₂O₄)₃] и [Pd(NH₃)₄]Cl₂, нанесенных на силикагель с удельной поверхностью 300 м²/г, как было показано ранее [22] происходит на воздухе при температурах 240 – 260 °С и 260 – 280 °С, соответственно. При этом образуются оксиды железа и металлический палладий. Далее для синтеза биметаллических образцов Fe-Pd/SiO₂ были выбраны температуры прокаливания выше 240 °С.

Восстановление нанесенных прекурсоров в токе водорода приводит к формированию наночастиц металлического палладия и железа при высоком содержании палладия в биметаллических образцах. В отсутствие палладия восстановление нанесенных на силикагель наночастиц оксидов железа протекает лишь частично, до Fe₃O₄ [133].

В данной работе в синтезированном монометаллическом палладиевом образце, содержащем 3 масс.% Pd, установлено образование хорошо окристаллизованных наночастиц палладия: на рентгенограмме восстановленного образца присутствуют три основные линии металлического палладия (рис. 15), а рассчитанный размер первичных частиц составляет 25 нм.

На Рисунке 15 также представлены результаты РФА катализаторов 8Fe-3Pd/HS и 8Fe-3Pd/LS после прокаливания или восстановления образцов. Следует отметить

образование Pd^0 , а также фаз $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и Fe_3O_4 после прокаливания образцов при 240 – 260 °С. Средний размер первичных частиц Pd^0 в прокаленных биметаллических катализаторах (10 нм) значительно меньше, чем в монометаллическом образце после восстановления в токе водорода (25 нм). Восстановление биметаллических образцов в токе H_2 при 400°С после прокаливания позволяет получать наночастицы Fe^0 с размером 17 – 20 нм, в то время как восстановление при 400 °С образцов, высушенных при 60 °С, приводит к образованию рентгеноаморфных фаз Fe. Присутствие рентгеноаморфных фаз подтверждается появлением линий Fe^0 на рентгенограммах восстановленных образцов после их дополнительного отжига в аргоне при 550 °С. Корректный расчет размера частиц Pd^0 в таких биметаллических образцах невозможен, так как смещение линии на рентгенограмме указывает на образование твердого раствора на базе структуры Pd^0 , а профиль линии – на перекрывание рефлексов нескольких фаз. Все это искажает ширину линии и рассчитываемый на ее основании размер первичных частиц.

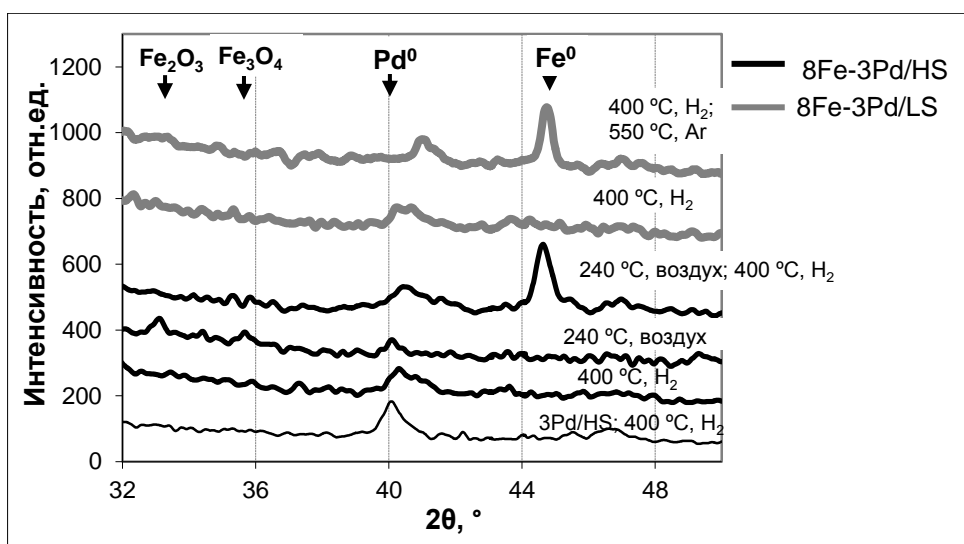


Рисунок 15. Дифрактограммы образцов 3Pd/HS и Fe-Pd/SiO₂ после различных термических обработок.

В случае низкопроцентных биметаллических катализаторов с массовым содержанием благородного металла менее 0.5 % на дифрактограммах образцов отсутствуют какие-либо рефлексы, вероятно, причиной этого является малое количество кристаллических фаз и малые размеры нанесенных частиц, ниже предела обнаружения методом РФА (менее 6 нм).

Восстановление как биметаллических прокаленных катализаторов 8Fe-xPd/HS, так и монометаллических образцов сравнения изучали методом ТПВ-Н₂ (Рис. 16, Табл. 5).

Результаты ТПВ указывают на присутствие нескольких фаз в прокаленных биметаллических образцах 8Fe-xPd/HS и, как следствие, в восстановленных затем в токе водорода при 400 °С.

Кривая восстановления прокаленного образца 8Fe/HS-240С характеризуется широким сдвоенным пиком с максимумом при 395 °С (с плечом при 330 °С). Рассчитанное атомное соотношение Н:Fe (Табл. 5) указывает на восстановление оксидных частиц Fe₂O₃ до Fe₃O₄. Таким образом, получение частиц Fe⁰ в монометаллических образцах при температурах восстановления ниже 400 °С молекулярным водородом не представляется возможным.

На кривой ТПВ биметаллического образца 8Fe-0.1Pd/HS-240С четко различимы несколько максимумов, что указывает на восстановление частиц различного состава. Атомное соотношение Н:Pd в этой области слишком большое, чтобы можно было объяснить наблюдаемое низкотемпературное поглощение водорода восстановлением остаточных частиц Pdⁿ⁺.

Прокаленный биметаллический образец 8Fe-3Pd/HS-240С поглощает значительно больше водорода (Табл. 5, атомное соотношение Н:Fe). Тем не менее, это значение ниже теоретически необходимого для полного восстановления Fe₃O₄ до Fe⁰. Возможно причиной такого различия является формирование менее окисленных фаз оксидов железа во время прокаливания образца, что, в свою очередь, является следствием медленного массопереноса кислорода в небольшие поры носителя (D_{пор} = 15 нм). Также, необходимо отметить, что кривая ТПВ-H₂ данного образца свидетельствует о восстановлении различных фаз Fe_xO_y, поскольку четко различимы несколько максимумов поглощения водорода при температурах от 150 до 350 °С.

Подобные низкотемпературные пики наблюдались ранее для системы (Fe₂O₃-PdO)/SiO₂ и были отнесены к восстановлению биметаллических частиц до сплавов, обогащенных Pd или Fe, которое происходило даже при 250 °С [18, 163, 164] Пик с максимумом при 100 °С был отнесен к восстановлению оксида железа, катализируемому палладием, которое приводило к образованию аморфного сплава состава Pd_xFe_{1-x}, где 0.67 < x < 0.80, после восстановления в водороде при 400 °С в течение 1 часа [163]. Пик с максимумом при 130 °С был отнесен к восстановлению Pd-Fe-O фазы на поверхности силикагеля, которая превращалась в частицы сплава Pd_{0.87}Fe_{0.13} размером 5 – 7 нм после восстановления при 250 – 400 °С в водороде за 1 час [18, 165]. Рефлексы этих частиц наблюдаются на рентгенограммах, но с увеличением концентрации железа происходит уширение линий, а затем и их исчезновение при x(Pd) < 0.51. В образце 8Fe-3Pd/HS-240С, синтезированном в данной работе, x(Pd) = 0.007 - 0.17, так что отсутствие линий

кристаллических фаз сплавов вполне объяснимо и согласуется с литературными данными. Появление смещенной линии Pd^0 в этих образцах, так же, как и наличие нескольких максимумов на кривых ТПВ, свидетельствует о неоднородности химического состава Fe-Pd наночастиц.

Следует отметить, что поглощение водорода в биметаллических системах как с высоким, так и низким содержанием Pd наблюдалось до 350 °С, т.е. до начала восстановления оксидов железа, что указывает на сильное взаимодействие частиц Pd с Fe_xO_y и промотирующий эффект Pd^0 на восстановление Fe_xO_y .

Также, необходимо отметить, что на кривых ТПВ прокаленных биметаллических образцов отсутствовали максимум поглощения водорода при отрицательных температурах и сопровождающий его минимум выделения водорода при 50 – 70 °С, характерные для наночастиц Pd^0 и β -PdH, соответственно. Такая картина наблюдается при формировании фаз Fe-Pd-O и Fe-Pd сплавов на базе структуры палладия при прокаливании прекурсоров [18, 163, 164].

Поглощение водорода образцом 8Fe-3Pd-400H, восстановленным после сушки в токе водорода, после кратковременной экспозиции на воздухе указывает на частичное окисление сплавов, обогащенных Fe, при контакте с кислородом воздуха. Также это было подтверждено результатами отдельных экспериментов по окислению катализатора 8Fe-3Pd-400H кислородсодержащим газом в реакторе ТПВ, а затем повторном восстановлении в условиях ТПВ (рис. 16).

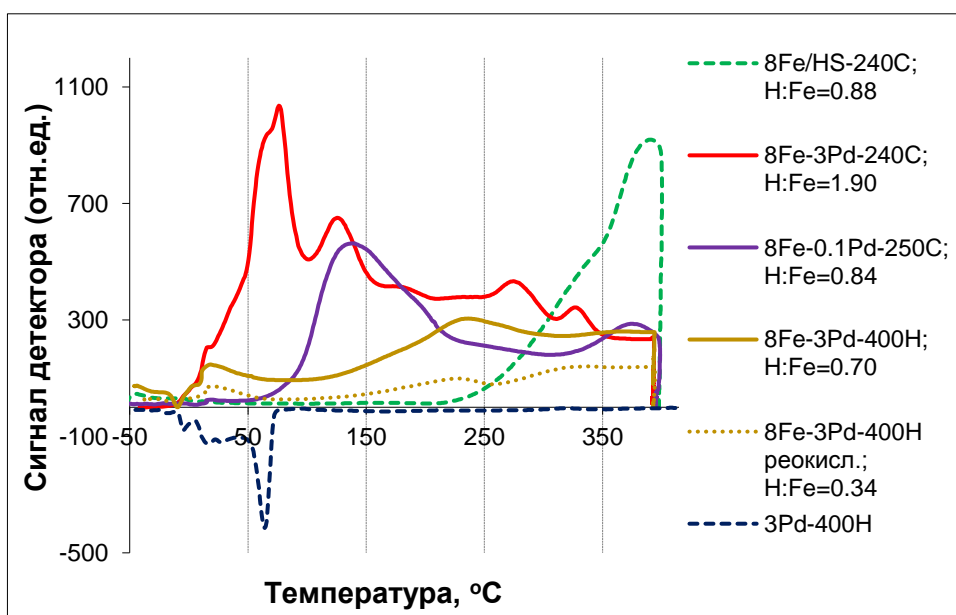


Рисунок 16. Кривые ТПВ- H_2 биметаллических 8Fe-xPd/HS и монометаллических образцов сравнения.

Таблица 5. Результаты исследования образцов 8Fe-xPd/HS и монометаллических образцов сравнения методом ТПВ-Н₂.

Образец	Т области поглощения Н ₂ , (Т _{макс} /°С)	Поглощение Н ₂ в области восстановления, мкмоль/Г _{кат}	Общее поглощение Н:Fe
8Fe/HS-240С	200-425 (395)	1160	0.88
8Fe-3Pd/HS-240С	-6 – 87 (78)	232	1.9
	87 – 151 (130)	151	
	151 – 221 (188)	166	
	221 – 300 (283)	173	
8Fe-3Pd/HS-400Н	4– 60 (24)	472	0.7
	60 – 300 (241)		
8Fe-3Pd/HS-400Н реокислен в ТПВ	4-60 (27)	234	0.34
	60 – 250 (234)		
	250 – 350 (316)		
8Fe-0.1Pd/HS -250С	50 – 300 (149)		0.84
	300 – 393 (380)		

Состояние металлов в поверхностных слоях биметаллических образцов было исследовано методами ИК-спектроскопии адсорбированного СО и РФЭС.

На рисунке 17 представлены спектры восстановленных образцов. В зависимости от их предварительной обработки (сушка или прокаливание на воздухе) спектры образцов 8Fe-3Pd-400Н и 8Fe-3Pd-250С-400Н несколько отличаются.

В присутствии равновесного давления СО 10 Торр в спектрах обоих образцов наблюдаются полосы при 2114 – 2129 см⁻¹ и 2063 – 2089 см⁻¹, характеризующие линейные карбонилы на частично восстановленных Pd⁺ и Pd⁰, соответственно. Присутствие этих полос свидетельствует о высокой дисперсности частиц Pd в исследуемых образцах и сильном взаимодействии этих частиц с Fe. Присутствие линейных карбониллов Pd⁺-СО в образцах, восстановленных в токе водорода при высоких температурах (400 °С), может

являться причиной образования центров $\text{Pd}^{\text{n}+}\text{-Fe}^{2+}$ [22, 13, 165], которые после отжига в аргоне при $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ кристаллизуются с образованием сплава состава $\text{Pd}_{1-x}\text{Fe}_x$ [133]. Полоса при 2084 см^{-1} , характеризующая линейный карбонил $\text{Pd}^0\text{-CO}$, наблюдалась также в работе другой исследовательской группы [166] для биметаллических Fe-Pd/SiO_2 катализаторов, восстановленных в водороде при 300 ° , где с увеличением соотношения Fe/Pd наблюдали сдвиг полосы линейного карбонила от 2084 к 2064 см^{-1} . Эти полосы были отнесены к линейной форме адсорбции CO на гранях Pd (111).

Интенсивная полоса при 1971 см^{-1} относящаяся к мостиковым карбонилам $\text{Pd}^+\text{-CO-Pd}^+$ указывает на присутствие значительного количества крупных наночастиц Pd в восстановленном образце без предварительного прокаливания 8Fe-3Pd/HS-400H , что также согласуется с результатами РФА (рис. 15) и EXAFS (рис. 18) данного образца. Интенсивность этой полосы на порядок ниже в спектрах восстановленного образца после предварительного прокаливания $8\text{Fe-3Pd/HS-250C-400H}$. Отсутствие полосы при 1971 см^{-1} в спектрах прокаленных образцов (рис. 19 - 21) очевидно подтверждает высокую дисперсность частиц Pd^0 , образующихся еще на стадии разложения прекурсора палладия.

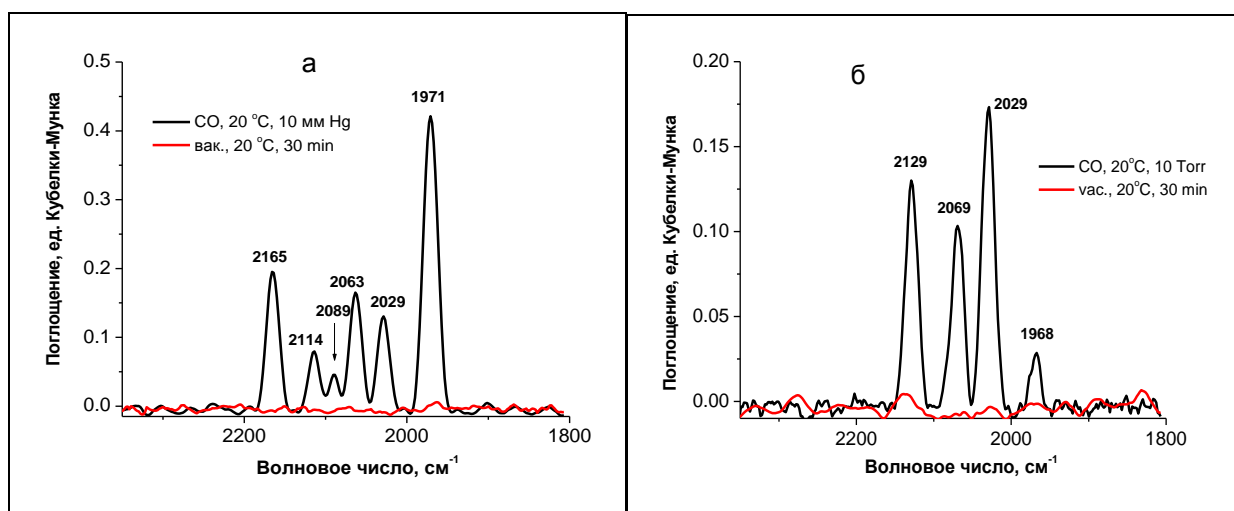


Рисунок 17. Спектры DRIFT CO , адсорбированного на катализаторах 8Fe-3Pd/HS-400H (а) и $8\text{Fe-3Pd/HS-250C-400H}$ (б).

В DRIFT спектре адсорбированного CO на образце 8Fe-3Pd/HS-400H можно отметить появление полосы при 2165 см^{-1} , которую можно отнести к линейной форме адсорбции CO на двухвалентных катионах железа ($\text{Fe}^{2+}\text{-CO}$). Следует отметить, что в предварительно прокаленном образце $8\text{Fe-3Pd/HS-250C-400H}$ данной полосы обнаружено не было, что может являться результатом высокой степени восстановления частиц $\text{Fe}^{\text{n}+}$ в присутствии наночастиц Pd^0 , образующихся еще на стадии прокаливания образцов, или

обогащением поверхности биметаллических частиц и кристаллитов Fe_3O_4 атомами Pd^0 (образование структуры оболочка-ядро) [166].

Данные DRIFTS-CO для образца 8Fe-3Pd/HS-400H хорошо согласуются с результатами EXAFS. На рисунке 18 видно, что, наряду с частицами металлического палладия небольшого размера (около 10 Å) в образце присутствуют и более крупные частицы. На это указывает присутствие пиков дальнего порядка (на нескорректированном расстоянии 3-6 Å).

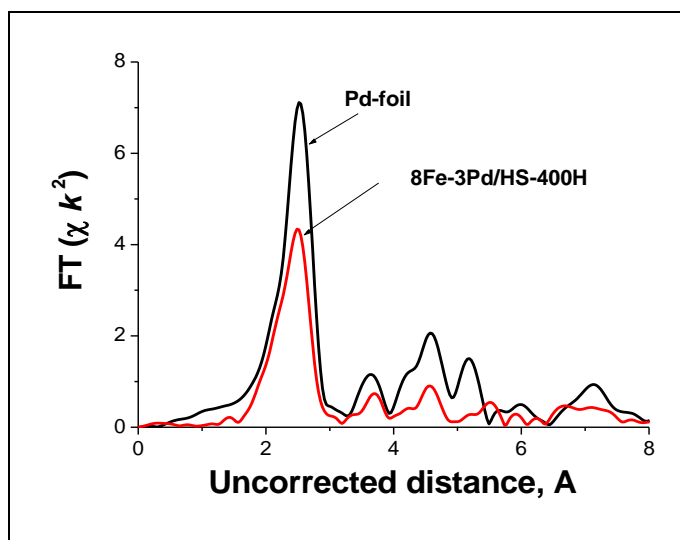


Рисунок 18. Фурье преобразование Pd K-края EXAFS спектров катализатора 8Fe-3Pd/HS-400H и палладиевой фольги.

Адсорбция CO на окисленных Pd-содержащих образцах в атмосфере CO почти всегда сопровождается восстановлением Pd^{n+} до Pd^0 , что подтверждается присутствием полос с волновыми числами менее 2100 cm^{-1} в ИК-спектрах. В нашей работе это явление наблюдалось для прокаленных образцов 8Fe-3Pd-250C, 8Fe-3Pd-350C, 8Fe-3Pd-400C (Рис. 19 - 21), особенно это заметно при длительной обработке образца 8Fe-3Pd-350C (17 часов) (Рис. 20). Появление полос адсорбированного CO_2 при $2349 - 2358 \text{ cm}^{-1}$ в прокаленных образцах указывает на окисление адсорбированного CO на ионах Fe^{3+} кислородом решетки [138]. Полоса при 2160 cm^{-1} может быть отнесена к линейной форме адсорбированного CO на Fe^{2+} .

В спектрах, прокаленных образцов при $250 \text{ }^\circ\text{C}$ и $400 \text{ }^\circ\text{C}$, видны полосы, отнесенные к центрам двух типов поверхностных центров Pd^{2+} , которые могут быть легко восстановлены водородом даже при комнатной температуре с образованием Pd^+ (полосы при 2125 и 2133 cm^{-1}) и двух состояний Pd^0 (полосы при 2093 - 2096 и 2012 cm^{-1}). Полосы при 2063 - 2089 cm^{-1} можно отнести к линейной адсорбции Pd^0 -CO на высокодисперсных центрах Pd, характеризующихся сильным взаимодействием с центрами Fe.

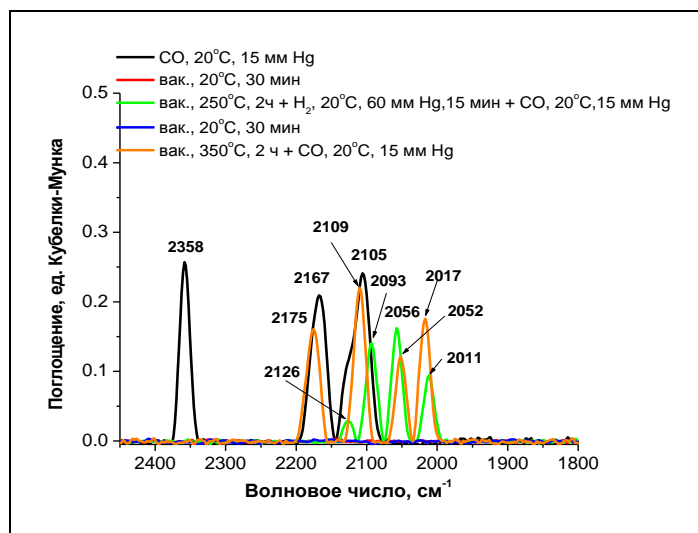


Рисунок 19. Спектры DRIFT CO, адсорбированного на катализаторе 8Fe-3Pd-250C.

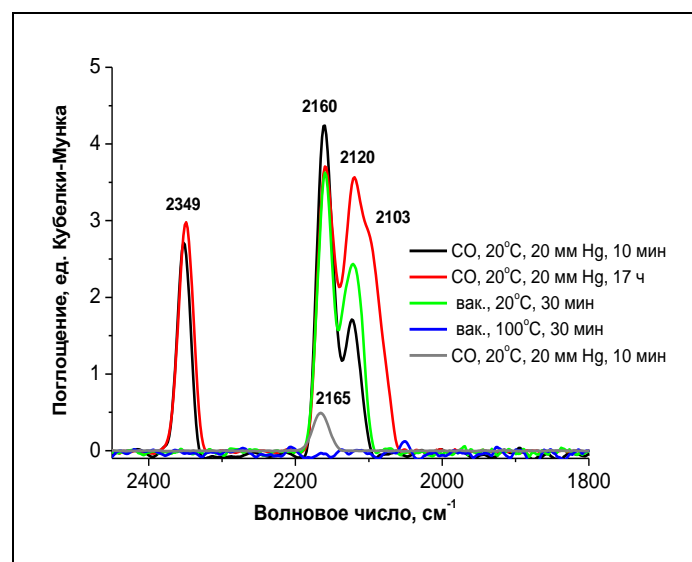


Рисунок 20. Спектры DRIFT CO, адсорбированного на катализаторе 8Fe-3Pd-350C.

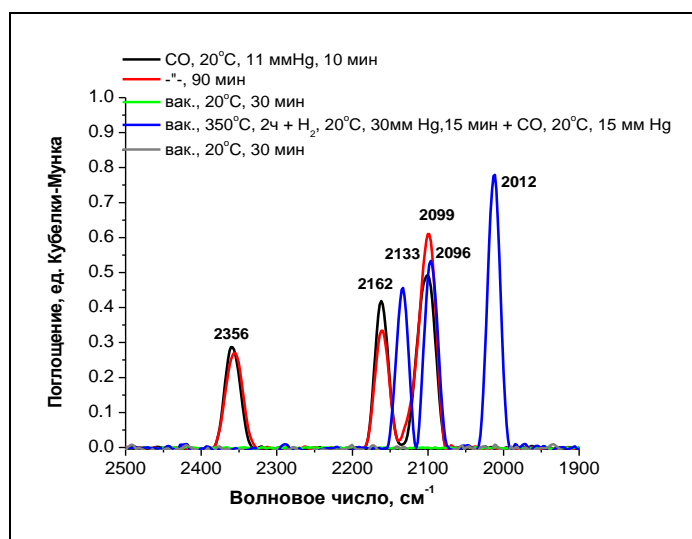


Рисунок 21. Спектры DRIFT CO, адсорбированного на катализаторе 8Fe-3Pd-400C.

Исследование катализаторов 8Fe-3Pd/HS-250C и 8Fe-3Pd/HS-250C-400H методом РФЭС показало, что в зависимости от условий термической обработки изменяются как электронное состояние нанесенных наночастиц металлов, так и распределение металлов в приповерхностном слое катализаторов.

На рисунке 22 представлены фотоэлектронные спектры в районе Fe 2p. Энергетическое положение Fe 2p_{3/2} при 710.5 эВ и форма линий дублета Fe 2p фотоэлектронов в спектрах обоих образцов немного отличаются. В спектре 8Fe-3Pd/HS-250C-400H наблюдается плечо со стороны меньших энергий связи при 709.2 эВ, что свидетельствует о присутствии в восстановленном образце преимущественно оксидов железа FeO, в то время как для прокаленного образца 8Fe-3Pd/HS-250C характерна степень окисления Fe³⁺ [139]. Увеличение атомного отношения Fe/Si при восстановлении катализатора почти в 1.5 раза может быть связано с сегрегацией железа в поверхностных слоях этого образца (Табл. 6).

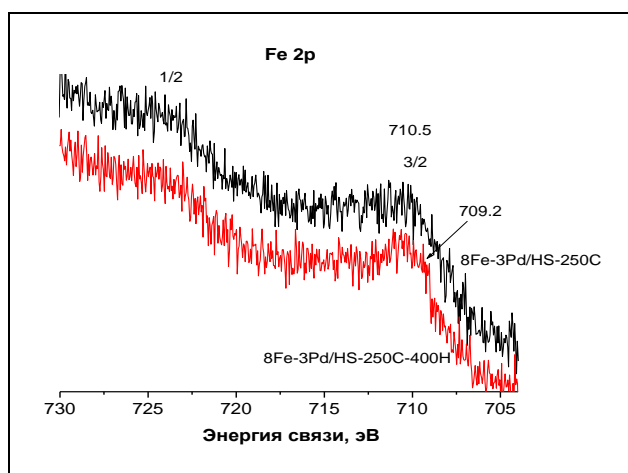


Рисунок 22. РФЭС-спектры Fe 2p катализатора 8Fe-3Pd/HS.

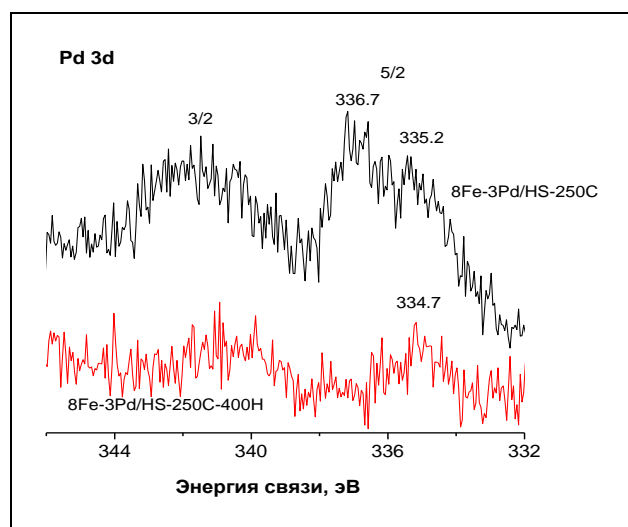


Рисунок 23. РФЭС-спектры Pd 3d образца 8Fe-3Pd/HS.

Анализ РФЭ – спектров в районе Pd 3d фотоэлектронов (Рис. 23) при 336.7 и 335.2 эВ позволяет заключить, что палладий в поверхностных слоях образца 8Fe-3Pd/HS-250C находится в двух состояниях окисления Pd¹⁺ и Pd⁰, соответственно [167-169]. Согласно данным РФЭС образца 8Fe-3Pd/HS-250C-400H весь палладий находится в металлическом состоянии [168]. Энергетическое положение Pd 3d_{5/2} электронов и атомное отношение Pd/Si представлены в Таблице 6.

Таблица 6. Энергии связи и атомные соотношения по данным РФЭС.

Образец	Энергия связи, эВ		Поверхностное атомное отношение			Атомное отношение
	Fe 2p _{3/2}	Pd 3d _{5/2}	Fe/Si	Pd/Si	Fe/Pd	Fe/Pd
8Fe-3Pd/HS-250C	710.5	336.7 335.2	0.0094	0.0091	1.03	2.67 (0.38)
8Fe-3Pd/HS-250C-400H	710.3 709.2	334.7	0.0135	0.0013	1.03	2.67 (0.38)

В скобках указано отношение: Si/Fe (на поверхности) / Si/Fe (в образце)

Морфологические характеристики биметаллических катализаторов Fe-Pd/SiO₂, прошедших различную термообработку, изучены методами просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии.

На микрофотографии ПЭМ (рис. 24 а) образца 8Fe-3Pd/HS-250C, прокаленного на воздухе при температуре 250 °С, видны частицы сферической формы среднего диаметра 5 нм, равномерно распределенные по поверхности носителя. На микрофотографии СЭМ (рис. 25 б) данного образца можно отметить кристаллическую фазы оксидов железа.

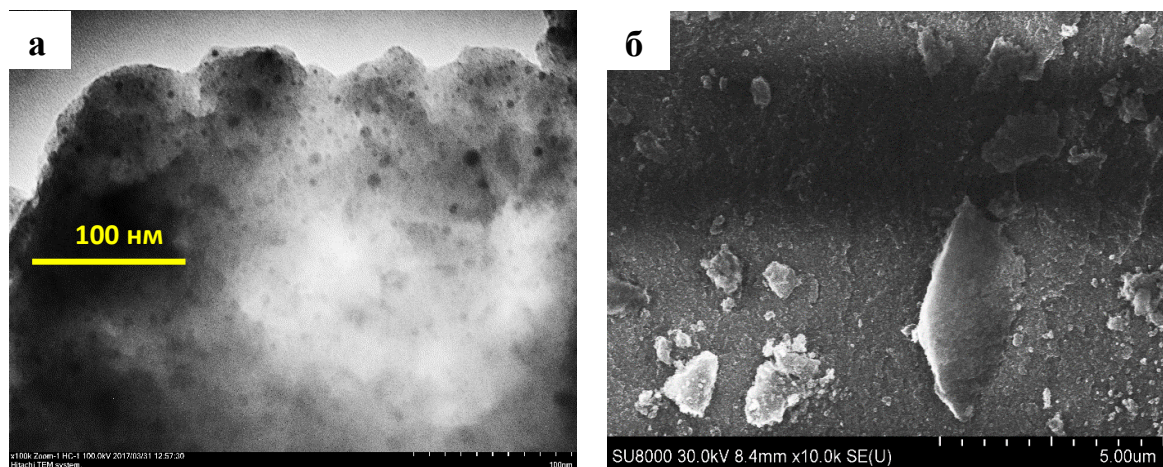


Рисунок 24. Микрофотографии ПЭМ (а) и СЭМ (б) биметаллического образца 8Fe-3Pd/HS-250C.

Интересные микрофотографии были получены для прокаленного 8Fe-3Pd/HS-250C образца с последующим его восстановлением в токе H_2 при 400 °С. На изображении СЭМ (рис. 25 а) четко видны кристаллы упорядоченного строения. С помощью энергодисперсионного детектора показано, что данные кристаллические структуры состоят, главным образом, из атомов железа. Палладий равномерно распределен по всей поверхности носителя в виде частиц гораздо меньшего размера, в состав которых входит и железо. Следует отметить, что частицы в восстановленном образце 8Fe-3Pd-250С-400Н равномерно распределены по всей поверхности носителя и средний размер наночастиц составляет 5 нм (Рис. 25 б).

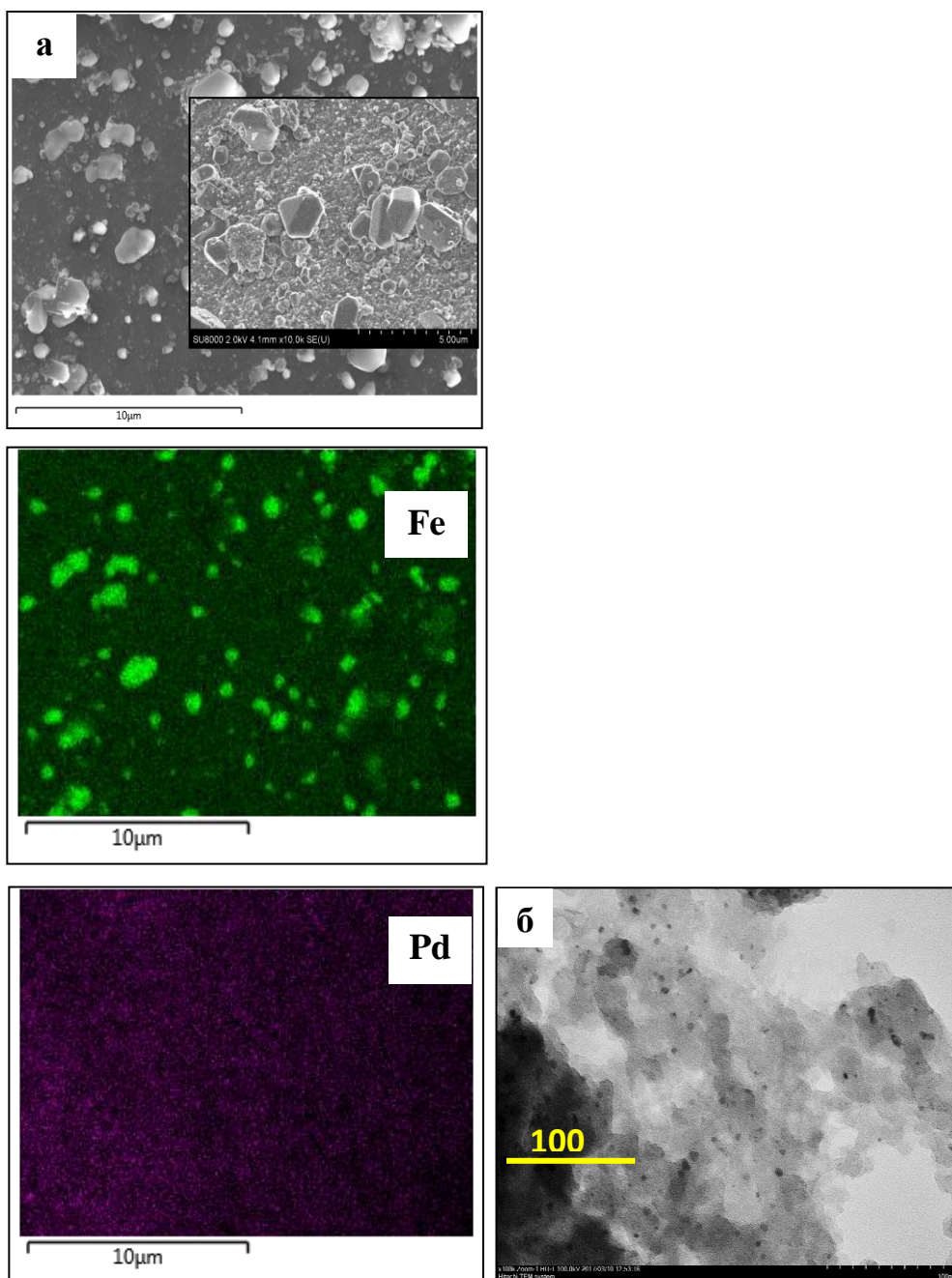


Рисунок 25. Микрофотографии SEM – EDS (а) и ТЕМ (б) для биметаллического образца 8Fe-3Pd-250С – 400Н

Восстановление сухого образца 8Fe-3Pd/HS в водороде при 400 °С без стадии промежуточного прокаливания приводит к образованию более крупных частиц среднего диаметра 9 нм и агломератов этих частиц (рис. 26 а). На микрофотографии СЭМ (рис. 26 б) можно отметить аморфную поверхность без явно видимых кристаллитов железа, что подтверждается данными рентгенофазового анализа образца. Применение носителя с низкой удельной поверхностью LS приводит к образованию более крупных частиц среднего размера 15 нм и их агрегатов размером около 50 нм (Рис. 27).

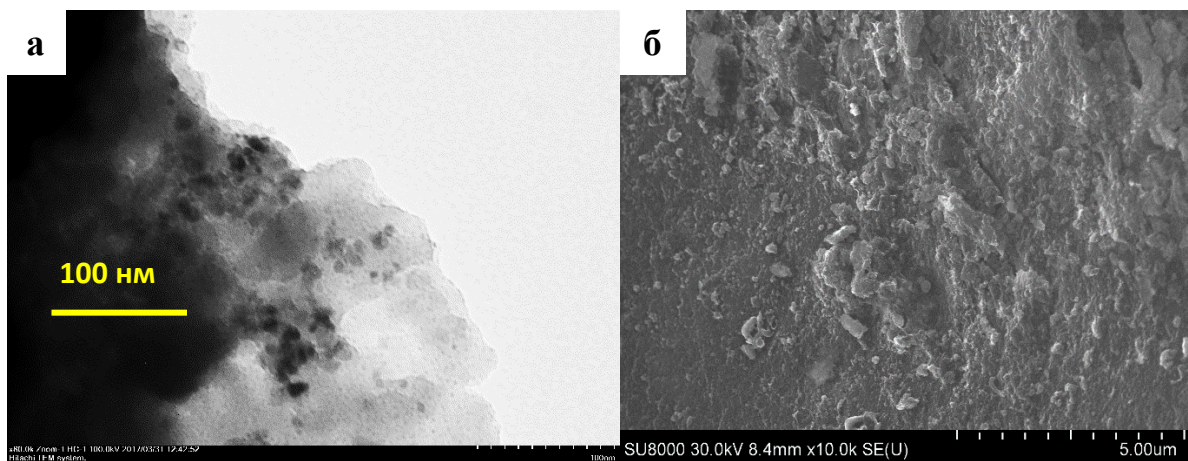


Рисунок 26. Микрофотографии ПЭМ (а) и СЭМ (б) биметаллического образца 8Fe-3Pd/HS-400Н.

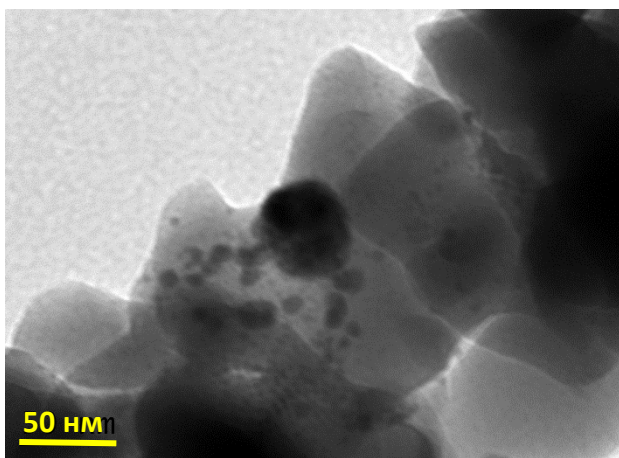


Рисунок 27. Микрофотографии ПЭМ биметаллического образца 8Fe-3Pd/LS-400Н.

3.2 Каталитические свойства железосодержащих катализаторов

Синтезированные в работе железосодержащие катализаторы изучены в модельных реакциях жидкофазного селективного гидрирования непредельных соединений, таких как фенилацетилен в стирол, диметилэтинилкарбинол в диметилвинилкарбинол, а также нитросоединений – п-динитробензол в п-фенилендиамин.

3.2.1 Гидрирование непредельных соединений

3.2.1.1 Гидрирование фенилацетилена и диметилэтинилкарбинола на Fe-Pd/SiO₂ катализаторах

На основании литературного обзора можно полагать, что наиболее исследуемыми каталитическими системами в селективном гидрировании $C\equiv C$ связи являются катализаторы на основе благородных металлов, в частности Pd. Несмотря на высокую гидрирующую способность палладийсодержащих катализаторов, в большинстве случаев, селективность образования целевого продукта при конверсиях субстрата выше 80 % не превышает 80% [10]. Известно, что добавлении второго металла к монометаллическим Pd системам способствует повышению селективности процесса. Так, в настоящее время хорошо изучены такие биметаллические системы как Pd-Ag, Pd-In, Pd-Zn, Pd-Ga, Pd-Cu. Однако, исследования по влиянию нетоксичного и наиболее доступного железа на каталитические свойства палладиевых катализаторов в реакциях селективного гидрирования $C\equiv C$ связи до сих пор не проводились. В связи с этим вызывает определенный интерес изучение каталитической активности нанесенных биметаллических Fe-Pd/SiO₂ катализаторов в реакциях селективного гидрирования $C\equiv C$ связи в мягких условиях реакции.

Далее в работе рассмотрены каталитические свойства синтезированных биметаллических катализаторов Fe-Pd/SiO₂, в том числе и с ультранизким содержанием благородного металла, в реакциях жидкофазного гидрирования фенилацетилена (ФА) в стирол и диметилэтинилкарбинола (ДМЭК) в диметилвинилкарбинол (ДМВК), а также проведено сравнение с монометаллическим Pd/SiO₂ и коммерческим катализатором Линдлара.

Реакцию жидкофазного гидрирования $C\equiv C$ связи на биметаллических катализаторах Fe-Pd/SiO₂ проводили в стеклянном реакторе периодического действия в среде растворителя при атмосферном давлении водорода, комнатной температуре и

интенсивном перемешивании (600 кач/мин) реакционной среды (подробное описание эксперимента приведено в Главе 2.3.1.1 экспериментальной части). В качестве продуктов жидкофазного гидрирования фенилацетилена были зафиксированы стирол и этилбензол, гидрирование бензольного кольца не наблюдалось.

Влияние используемого типа носителя на каталитическую активность

С целью исследования влияния природы носителя на каталитические свойства 8Fe-3Pd/SiO₂ образцов были выбраны силикагель с высокой HS ($S_{уд} = 300 \text{ м}^2/\text{г}$) и с низкой LS ($S_{уд} = 30 \text{ м}^2/\text{г}$) удельной поверхностью. Каталитические свойства образцов, приготовленных в одинаковых условиях термической обработки (воздух 60 °С; H₂, 400 °С) в гидрировании ФА приведены в таблице 7. Катализатор на носителе с высокой удельной поверхностью оказался более активен: полная конверсия ФА на 8Fe-3Pd/HS достигается за 30 минут проведения реакции, в то время как для образца 8Fe-3Pd/LS требуется в 2 раза больше времени для достижения полной конверсии. Природа носителя оказывает также существенное влияние на селективность образования целевого продукта - стирола. Применение носителя HS позволяет получить селективность образования стирола 88 %.

Методом РФА было показано образование рентгеноаморфных фаз железа в обоих образцах, однако различие между этими образцами хорошо прослеживается при исследовании образцов методом ПЭМ (рис. 26 - 27). В образце на носителе HS размер наночастиц сравнительно меньше и составляет менее 9 нм, в то время как в образце на носителе LS средний размер индивидуальных наночастиц составляет 15 нм, а также наблюдается образование агрегатов частиц размером 30 – 50 нм.

Дальнейшие исследования каталитической активности биметаллических образцов как с высоким, так и с пониженным содержанием палладия проводили для образцов, нанесенных на носитель HS.

Влияние растворителя

Природа растворителя для исследуемого субстрата фенилацетилена, как известно, оказывает значительное влияние на каталитические свойства, а в некоторых случаях и вовсе является определяющим фактором в активности и селективности катализаторов [41]. В частности, в качестве растворителей для жидкофазного гидрирования фенилацетилена в большинстве работ применяют спирты, такие как метанол, этанол и

изо-пропанол, а некоторых случаях, тетрагидрофуран, дихлорметан, гексан и этилацетат [41].

В данной работе проведено сравнение каталитических свойств монометаллического палладиевого и биметаллических железо – палладиевых катализаторов в относительно менее токсичных растворителях таких, как этанол и *изо*-пропанол (рис. 28).

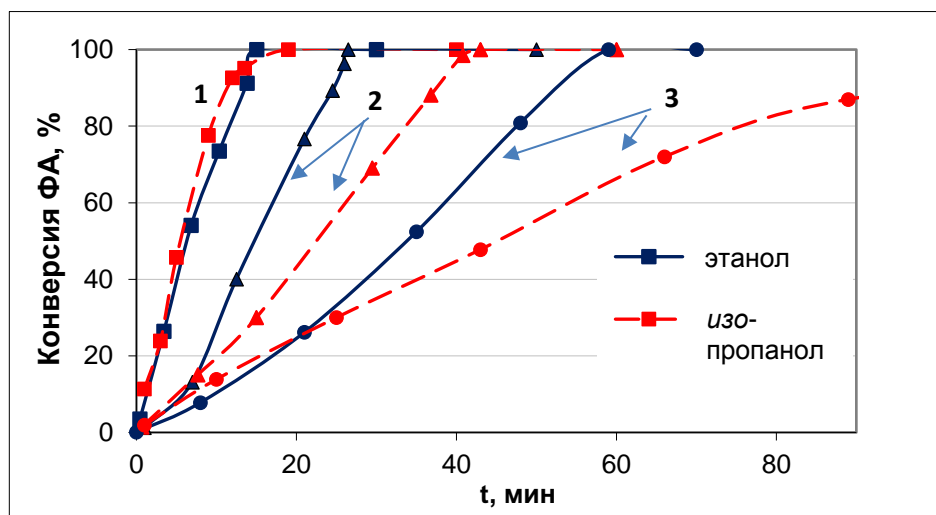


Рисунок 28. Влияние используемого растворителя на зависимость конверсии фенилацетилена от продолжительности реакции: 3Pd/HS-400H (1), 7Fe-2Pd/HS-250C (2), 8Fe-3Pd/LS-400H (3).

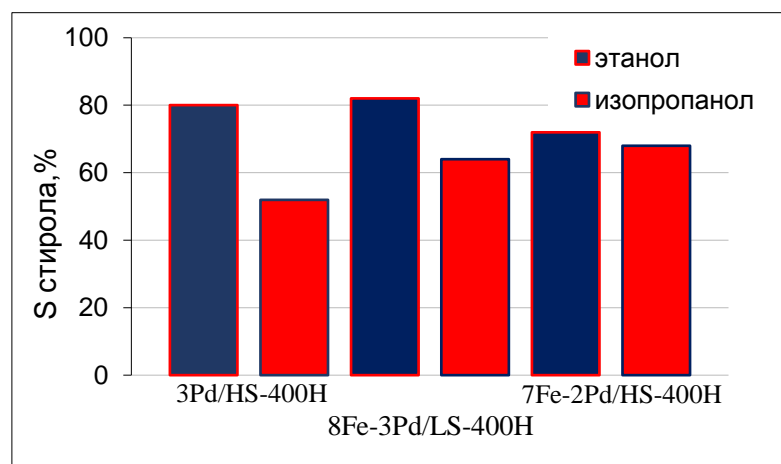


Рисунок 29. Влияние используемого растворителя на селективность по стиролу при полной конверсии фенилацетилена.

На Рисунке 28 приведены типичные зависимости конверсии ФА от времени реакции для монометаллического 3Pd/HS-400H катализатора и биметаллических катализаторов Fe-Pd/SiO₂ с тем же или меньшим содержанием палладия при использовании в качестве растворителя этанола или *изо*-пропанола. Как видно из приведенных результатов, конверсия ФА на монометаллическом 3Pd/HS катализаторе практически не зависит от растворителя. В случае биметаллических катализаторов конверсия ФА достигается быстрее при использовании этанола в качестве растворителя.

Так, например, для образца 8Fe-3Pd/LS-400H полная конверсия фенилацетилена в этаноле достигается за 60 минут, в то время как для достижения полной конверсии субстрата на том же катализаторе при использовании *изо*-пропилового спирта требуется в 3 раза больше времени и составляет 155 минут.

Природа растворителя оказывает значительное влияние и на селективность образования целевого продукта – стирола. Как видно из Рисунка 29, проведение реакции гидрирования на биметаллических образцах в среде этилового спирта приводит к повышению селективности по стиrolу по сравнению с результатами, полученными в *изо*-пропиловом спирте. В частности, для образца 8Fe-3Pd/LS-400H селективность по стиrolу составила 81% и 64% при полной конверсии фенилацетилена при использовании этанола и *изо*-пропилового спирта, соответственно. В связи с этим, дальнейшее изучение каталитической активности в реакциях гидрирования непредельных соединений проводилось в среде этилового спирта.

Влияние условий термической обработки образцов Fe-Pd/SiO₂ на каталитическую активность

Как было показано в Главе 3.1.2.2, варьирование условий термической обработки (прокаливание на воздухе при различных температурах, восстановление в токе H₂) оказывает существенное влияние на фазовый состав катализатора, размер образующихся биметаллических частиц и электронное состояние металлов, что приводит к различным каталитическим свойствам полученных систем.

В таблице 7 приведены основные показатели каталитической активности образцов с содержанием палладия 3 масс.%, прошедших термическую обработку в различных условиях. Следует отметить, что монометаллические 8Fe/SiO₂ катализаторы не проявили активности в данных условиях реакции (комнатной температуре и атмосферном давлении водорода).

Согласно полученным данным, активность прокаленных Fe-Pd/SiO₂ катализаторов в реакции гидрирования ФА до стирола сопоставима с активностью монометаллического 3Pd/HS-400H образца с тем же содержанием благородного металла и в 10 – 13 раз превышает активность промышленного катализатора селективного гидрирования - катализатора Линдлара (5%Pd/CaCO₃-Pb). Вместе с тем, при повышении температуры прокаливания образцов до 400 °С увеличивается селективность образования стирола с 77 до 86 % и становится сравнимой с селективностью катализатора Линдлара. Также, необходимо отметить, что образец 8Fe-3Pd/HS-400C характеризуется высокой производительностью по стиrolу при полной конверсии ФА, превышающей

производительность монометаллического образца с тем же содержанием палладия (Табл. 7, № 7).

Восстановление в токе водорода как сухих, так и прокаленных образцов приводит к незначительному снижению гидрирующей активности, но вместе с тем к повышению селективности образования целевого продукта. Максимальные значения селективности образования стирола 90 % получены на восстановленном Fe-Pd/HS-250C-400H образце, предварительно прошедшем термическую обработку на воздухе (табл. 7, № 5). Наблюдаемый эффект может указывать на протекание реакции на активных центрах сплава Pd_xFe_{1-x} , формирование которого происходит при восстановлении при 400 °С водородом оксидов железа Fe_xO_y в присутствии Pd (Рис. 15). Формирование рентгеноаморфного сплава Fe-Pd в образце, восстановленном после сушки на воздухе (табл. 7, № 3 - 4), приводит к значительно более низкой активности и селективности образования стирола.

Таблица 7. Состав образцов, условия их термической обработки и основные показатели их каталитической активности в гидрировании фенилацетилена до стирола.

№	Образец	Условия термической обработки	t^a , мин	$S^{99}_{\text{стирол}}$, %	r_o^b	$\Pi_{\text{Ст}}^b$	r_o^c
1	Кат-р Линдлара 5Pd/CaCO ₃ (Pb)	Коммерческий	150	87	0.05	2	Н.д.
2	3Pd/HS	Воздух 60 °С; H ₂ , 400 °С	15	79	0.33	22	0.51
3	8Fe-3Pd/LS	Воздух 60 °С; H ₂ , 400 °С	60	81	0.06	8	0.01
4	8Fe-3Pd/HS	Воздух 60 °С; H ₂ , 400 °С	30	88	0.09	14	0.02
5		Воздух 250 °С; H ₂ , 400 °С	24	90	0.15	12	0.16
6		Воздух 250 °С; H ₂ , 400 °С (смесь ФА:стирол = 1:1)	19	95	0.27	29	0.06
7		Воздух, 250 °С	15	77	0.35	16	0.41
8		Воздух, 400 °С	12	86	0.31	31	0.28

^a время достижения полной конверсии фенилацетилена

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

^b $\Pi_{\text{стирол}} - \Gamma^* \Gamma_{\text{кат}}^{-1} \text{ч}^{-1}$

^c начальная скорость гидрирования стирола (r_o , моль Ст/моль Pd*сек)

На рисунке 30 представлены типичные зависимости состава реакционной смеси от времени реакции на монометаллическом палладиевом и биметаллическом Fe-Pd/SiO₂ катализаторе с тем же содержанием палладия, а также наблюдаемое поглощение водорода. Как видно из приведенных на рисунке данных, кривые зависимости концентрации исходного реагента и продуктов реакции носят различный характер. На монометаллическом катализаторе 3Pd/HS-400Н образование этилбензола происходит одновременно с образованием стирола, начиная с конверсии ФА порядка 40%. Куполообразный вид зависимости концентрации стирола от времени свидетельствует о последовательном пути протекания реакций гидрирования фенилацетилена до стирола и гидрирования стирола до этилбензола. На биметаллическом катализаторе 8Fe-3Pd/HS-250С-400Н количество образовавшегося этилбензола при той же конверсии ФА сравнительно меньше, чем на монометаллическом, что свидетельствует о меньшей скорости реакции образования этилбензола на биметаллическом катализаторе. Более плавный характер кривых после полного превращения фенилацетилена также свидетельствует о меньшей скорости реакции гидрирования стирола до этилбензола на биметаллическом катализаторе по сравнению с палладиевым катализатором. В результате селективность образования стирола при конверсиях ФА 90 – 100 % у биметаллического катализатора сравнительно выше, чем у монометаллического палладиевого образца.

Такой характер кривых, вероятно, можно описать следующим образом. В соответствии с механизмом, предложенным Бондом (Bond) [170], можно предположить, что в случае биметаллических Fe-Pd/SiO₂ образцов скорость десорбции стирола с поверхности катализатора существенно превышает скорость его гидрирования, что исключает протекание реакции образования этилбензола до почти полной конверсии исходного ФА. В таком случае селективность процесса определяется конкурентной адсорбцией исходного ФА и образующегося стирола, т.е. термодинамическим фактором по классификации Бонда. Это предположение хорошо согласуется с экспериментом гидрирования смеси ФА+стирол, проведенным на образце 8Fe-3Pd/HS-250С-400Н (Табл. 7, № 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 в сравнении со стиролом.

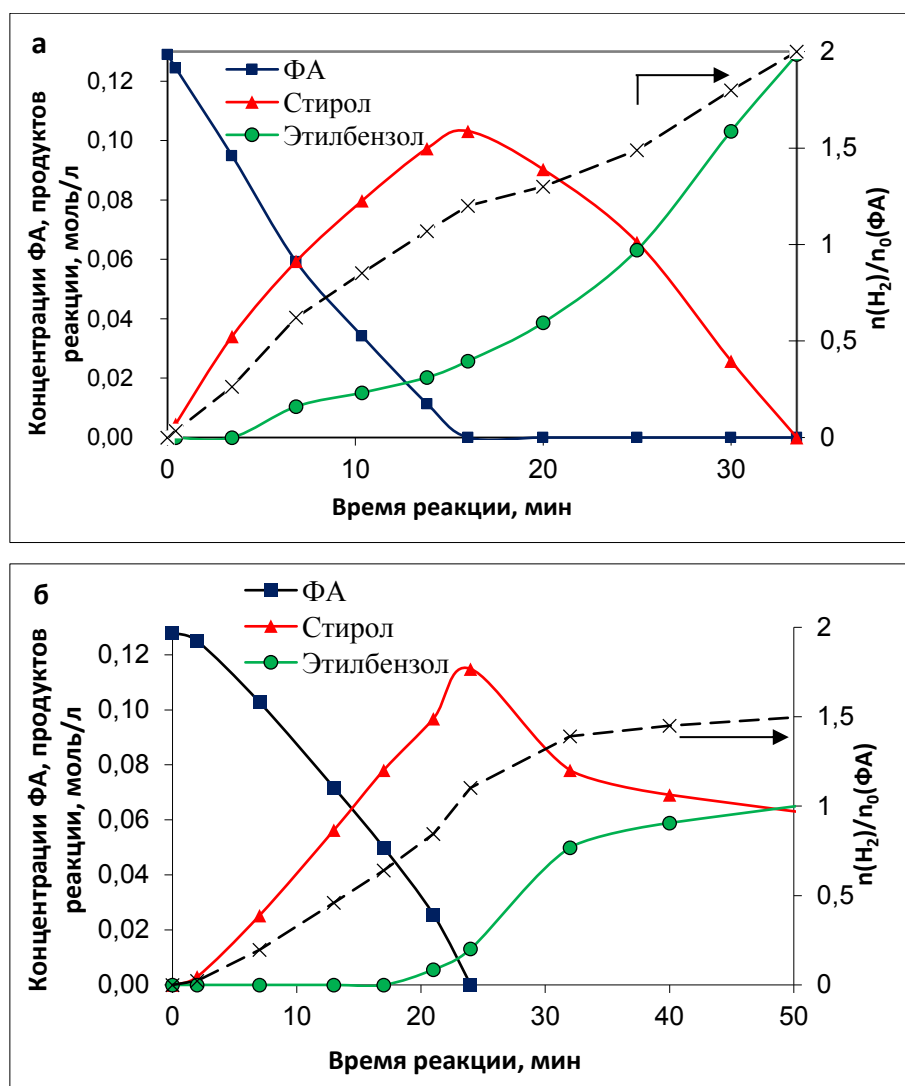


Рисунок 30. Зависимости состава реакционной смеси от времени реакции на а) 3Pd/HS-400H и б) 8Fe-3Pd/HS-250C-400H. ФА : Pd = 250:1.

Таким образом сильное взаимодействие центров Pd^{n+} и Pd^0 с Fe^{n+} в биметаллических образцах приводит к высокой селективности процесса 84 – 90 % в мягких условиях реакции и при этом позволяет повысить каталитическую активность в 3 – 15 раз по сравнению с промышленным катализатором Линдлара.

Кроме того, восстановленный 8Fe-3Pd/HS-250C-400H образец проявляет ярко выраженные магнитные свойства, что позволяет легко отделять катализатор от реакционной среды магнитом и оценивать стабильность данного образца в течение нескольких циклов (Рис. 31). Как видно из рисунка 32 образец 8Fe-3Pd/HS-250C-400H обладает высокой стабильностью и не дезактивируется в течение четырех циклов реакции без предварительной отмывки его от реакционной среды.

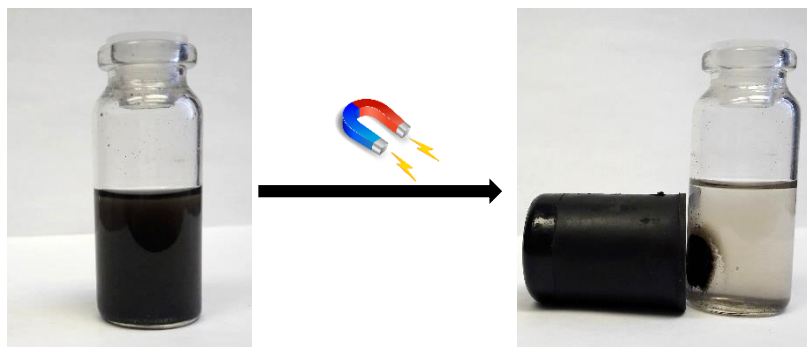


Рисунок 31. Отделение катализатора с помощью магнита от реакционной среды.

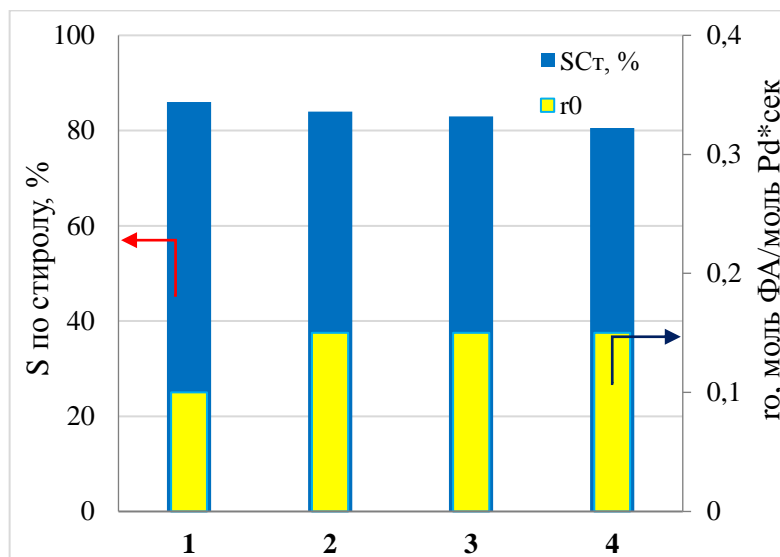


Рисунок 32. Стабильность 8Fe-3Pd/HS-250C-400H образца, выраженная через начальную скорость гидрирования ФА и селективность образования стирола.

Особый интерес для процесса селективного гидрирования непредельных соединений представляют катализаторы с низким содержанием благородного металла 0.05 - 0.1 %, которые в настоящее время мало изучены. Как показали наши исследования, монометаллический 8Fe/SiO₂ образец в условиях проведения реакции был неактивен, однако, введение всего лишь 0.05 масс.% Pd позволило получить образцы с заметной активностью (Табл. 8).

Из приведенных данных по каталитической активности низкопроцентных образцов (Табл. 8) можно отметить, что модифицирование монометаллического 0.1Pd-H образца железом (0.25 масс.%) позволяет повысить гидрирующую активность в 3 раза. Дальнейшее увеличение содержания железа до 8 масс.% позволяет повысить активность относительно монометаллического 0.1Pd-H образца и значительно повысить селективность образования стирола.

Максимальное значение селективности образования стирола 93 % было достигнуто на образце, прокаленном при температуре 350 °С, с содержанием благородного металла всего лишь 0.05 масс.% и атомным соотношением Fe:Pd в 2 раза больше, чем в образце с

высоким содержанием палладия 3 масс.%, восстановленном в водороде при 400 °С (Табл. 8, № 5).

Таблица 8. 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

^a время достижения полной конверсии фенилацетилена

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

Таким образом, нами впервые установлено, что низкопроцентные биметаллические катализаторы Fe-Pd, полученные методом пропитки носителя по влагоемкости, с концентрацией благородного металла 0.05-0.1% масс. являются активными и селективными в реакции селективного гидрирования C≡C связи, и по своим каталитическим свойствам значительно превосходят монометаллические катализаторы с тем же содержанием палладия.

Серия биметаллических Fe-Pd/SiO₂ образцов была также исследована в модельной реакции селективного гидрирования ацетиленового спирта – диметилэтинилкарбинола (ДМЭК). Селективное гидрирование ацетиленовых спиртов является важнейшим процессом получения ценных компонентов парфюмерных композиций, а также синтетических витаминов А и Е.

Результаты каталитических испытаний серии образцов с содержанием Pd (3 масс.%) в гидрировании ДМЭК представлены в Таблице 9. Синтезированные нами катализаторы значительно превосходят (в 3 – 5 раз) по каталитической активности коммерческий катализатор Линдлара и по селективности образования стирола – промышленный катализатор Pd/C. Модифицирование монометаллического Pd/HS-400H образца железом, приводит к повышению селективности процесса до 92 % (Табл. 9, № 4). Высокие скорости гидрирования с сохранением высокой селективности процесса, как и в случае

гидрирования ФА, наблюдаются на прокаленном образце 8Fe-3Pd/HS-250С (Табл. 9, № 6). Дальнейшее восстановление в водороде данного образца позволяет получать селективность образования ДМВК при полной конверсии ДМЭК 93%.

Таким образом, оптимальными условиями синтеза для получения высокоактивных и селективных Fe-Pd катализаторов являются предварительное разложение нанесенных прекурсоров в атмосфере воздуха (250 °С) с последующей стадией восстановления образцов в токе H₂ при температурах выше 400 °С. Согласно данным физико-химических исследований образца 8Fe-3Pd/HS-250С-400Н описанные условия синтеза позволяют получать равномерное распределение наночастиц нанесенных металлов по поверхности носителя с узким распределением частиц по размерам (менее 5 нм), а также способствуют образованию сплава Pd-Fe, обогащенного атомами Pd, на котором, в свою очередь, преимущественно протекает процесс конкурентной адсорбции С≡С связи в сравнении с С=С связью.

Таблица 9. 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} , %	Г ₀ ^б , моль ДМЭК/моль Pd*сек	Π _{ДМВК} , Г*Г _{кат} ⁻¹ л _г ⁻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 60 °С; H ₂ , 400 °С	11	92	0.05	14
5		Воздух 250 °С; H ₂ , 400 °С	6	93	0.13	62
6		Воздух, 250 °С	3.6	87	0.2	118

^a время достижения полной конверсии ДМЭК

^б Г₀ – начальная скорость гидрирования, рассчитанная при конверсии ДМЭК 30%.

Снижение содержания Pd в монометаллическом образце до 0.1 масс.% привело к значительному повышению селективности образования ДМВК до 88% по сравнению с монометаллическим катализатором 3Pd-400H, вместе с тем наблюдается увеличение начальной скорости гидрирования в 2 раза (Рис. 33). Несмотря на низкую гидрирующую способность, оцененную по начальной скорости гидрирования, добавление 0.1% палладия к монометаллическому железному образцу способствует увеличению селективности ацетиленового спирта до 95% при полной конверсии субстрата.

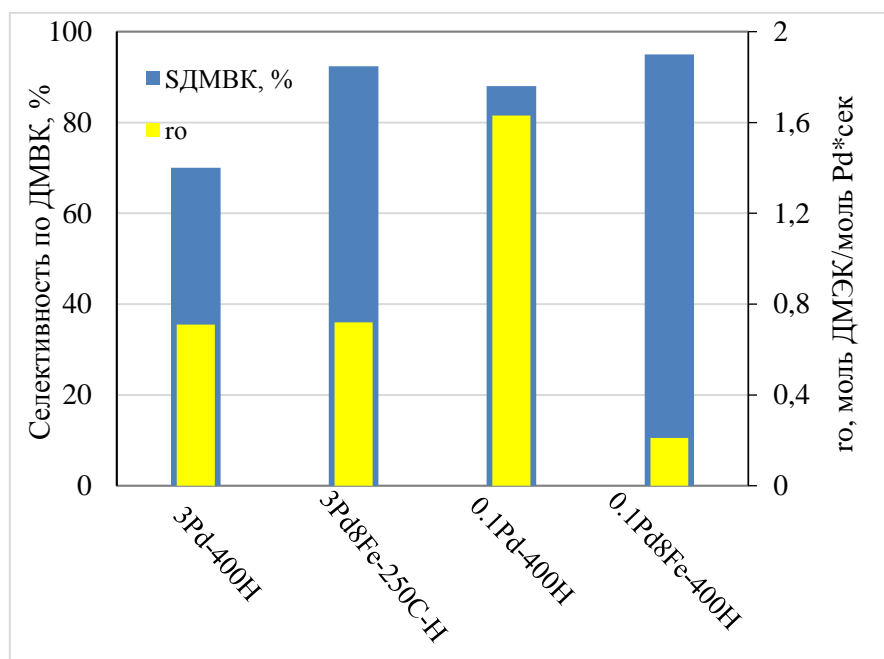


Рисунок 33. Влияние состава образцов на начальную скорость гидрирования (r_0) и селективность образования ДМВК при полной конверсии ДМЭК (S).

Таким образом, нами впервые установлено, что низкопроцентные биметаллические катализаторы Fe-Pd, полученные методом пропитки носителя с концентрацией благородного металла 0.05 - 0.1 масс.% являются активными и селективными в реакции жидкофазного гидрирования $C\equiv C$ до $C=C$ связи, и по своим каталитическим свойствам значительно превосходят монометаллические катализаторы с тем же содержанием палладия.

3.2.1.2 Гидрирование фенилацетилена в стирол на катализаторах Fe/SiO₂ и Fe-Cu/SiO₂

Как было отмечено выше, монометаллические железные катализаторы не проявили каталитической активности в гидрировании $C\equiv C$ связи при комнатной температуре и атмосферном давлении водорода. Однако, неожиданно высокая каталитическая активность монометаллических железо-оксидных наночастиц в модельной реакции

гидрирования ФА молекулярным водородом (1.3 МПа) была получена при проведении реакции при относительно невысоких температурах 80 – 110 °С (подробное описание эксперимента приведено разделе 2.3.2.1 экспериментальной части). Продуктами гидрирования ФА являлись стирол и этилбензол, также наблюдались продукты димеризации стирола. Гидрирование бензольного кольца не происходило.

Согласно полученным результатам (рис. 34 – 35) наночастицы FeO_x , полученные путем разложения прекурсора $(\text{NH}_4)_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ и стабилизированные на носителе SiO_2 , значительно превосходят по активности нанесенную оксидную фазу $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. В свою очередь, каталитические свойства образцов $\text{FeO}_x/\text{SiO}_2$ сильно зависят от используемого типа носителя, их термической обработки, а, следовательно, получаемой активной фазы железа и размера частиц.

Каталитические свойства монометаллических образцов, нанесенных на носители SiO_2 (HS и MS), в зависимости от условий термической обработки носят различный характер. Повышение температуры прокаливания от 250 до 500 °С образцов, нанесенных на носитель HS с высокой удельной поверхностью (300 м²/г), приводит к сильному падению как каталитической активности, так и селективности образования стирола. В случае применения носителя MS (108 м²/г), повышение температуры термической обработки образцов до 500 °С способствует повышению каталитической активности в 2 раза и вместе с тем достигается высокая селективность процесса.

Причиной такого поведения, вероятно, является взаимодействие нанесенных наночастиц FeO_x с носителем и его можно объяснить следующим образом. При температуре полного разложения нанесенного прекурсора $(\text{NH}_4)_3[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]$ (250 °С) на носителе с высокой удельной поверхностью HS образуются высокодисперсные наночастицы оксидов железа FeO_x среднего размера 3 нм (Рис. 4). Повышение температуры прокаливания способствует сильному взаимодействию этих наночастиц FeO_x с носителем и приводит к образованию поверхностных силикатов железа, а, вместе с тем, к снижению концентрации активных центров Fe^{n+} , доступных для реакции. В случае применения носителя MS с меньшей удельной поверхностью, повышение температуры прокаливания с 250 °С до 500 °С, согласно данным ПЭМ этого образца, приводит к росту наночастиц и образованию агрегатов. Таким образом, из результатов по каталитической активности нанесенных наночастиц FeO_x , можно предположить, что гидрирование с высокой эффективностью протекает предпочтительнее на более крупных частицах, доступных для реакции.

Дальнейшее восстановление образца Fe/MS-500С в токе H_2 при температуре 500 °С, согласно данным РФА, ПЭМ, РФЭС, приводит к образованию наночастиц структуры

корка (FeO_x) – ядро (Fe^0). Наночастицы такой структуры являются наиболее активными и селективными по сравнению с FeO_x наночастицами, полная конверсия фенилацетилена на данном образце была достигнута за 90 мин проведения реакции с селективностью по стиролу 70 % (рис. 35).

Необходимо отметить, что суммарный баланс по углероду при проведении реакции гидрирования при температуре 110 °С, в большинстве случаев, не превышает 80% (Табл. 10), причиной является образование димера стирола во время реакции, который был детектирован методом ИК-спектроскопии. Снижение температуры процесса до 80 °С позволяет снизить скорость образования полистирола, при этом повышается баланс по углероду до 95% и селективность образования стирола (Табл. 10).

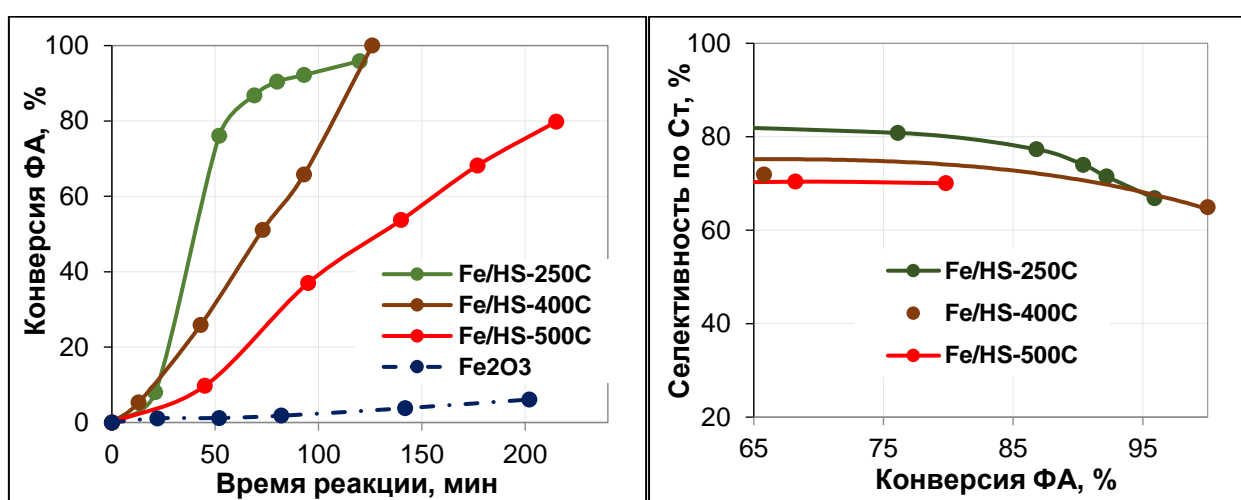


Рисунок 34. Влияние условий термообработки образцов 7%Fe/HS на каталитическую активность в гидрировании ФА при 110 °С, p_{H_2} -1.3 МПа.

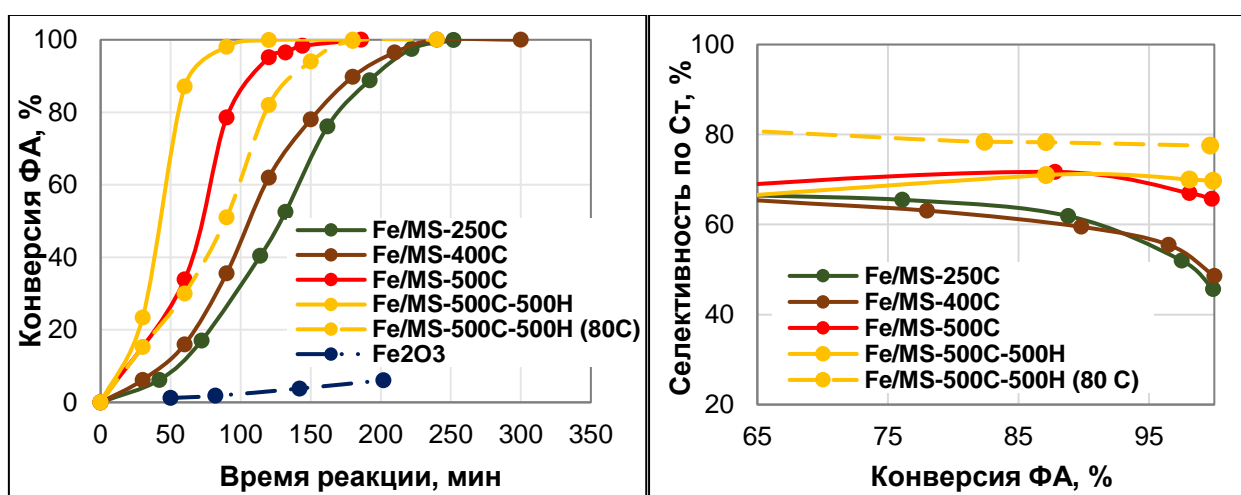


Рисунок 35. Влияние условий термообработки образцов 7%Fe/MS на каталитическую активность в гидрировании ФА при 80 – 110 °С, p_{H_2} – 1.3МПа.

Таблица 10. Результаты по гидрированию фенилацетилена в стирол на катализаторах Fe/MS и Fe-Cu/MS, полученных последовательной пропиткой.

№	Катализатор	X _{Cu} , мол.%	t, мин	S ^a _{Ст} , %	S ^a _{ЭТБ} , %	Баланс по С, %
1	7Fe-250С	0	300	49	25	74
2	7Fe-500С	0	180	65	21	86
	7Fe-500С (80 °С)		320	70	17	87
3	7Fe-500С-500Н	0	120	70	10	80
4	7Fe-500С-500Н (80 °С)	0	180	77	15	92
5	7Fe-2.2Cu-300С	0.25	450	17	39	56
6	7Fe-1.7Cu-300С	0.20	530	30	21	51
7	7Fe-0.4Cu-300С	0.05	370	57	16	73
	7Fe-0.4Cu-300С-350Н		300	17	38	55
	7Fe-0.4Cu-500С		210	78	12	90
	7Fe-0.4Cu-500С-480Н (80 °С)		240	65	25	90

Условия реакции: $m_{\text{кат.}} = 0.2$ г, 0.13М (ФА), $p(\text{H}_2) = 1.3$ МПа, $T = 110$ °С, вн. стандарт – ундекан; индекс 300С – температура прокаливания, 300Н – температура восстановления.

С целью исследования влияния второго металла Cu на каталитические свойства монометаллических FeO_x/SiO₂ катализаторов была приготовлена серия биметаллических Fe-Cu/MS образцов, отличающихся отношением Fe:Cu и условиями термической обработки. В свою очередь, выбор модифицирующей добавки – меди - вполне логичен, поскольку этот элемент также является весьма доступным и не токсичным и представляет интерес в гидрировании C≡C связи.

Данные по каталитической активности биметаллических Fe-Cu/MS систем представлены в Таблице 10. Из полученных данных видно, что нанесение 2.2 масс.% Cu на исходный катализатор 7Fe/MS приводит как к резкому падению селективности образования стирола, так и к снижению суммарного углеродного баланса до 56 %. Уменьшение содержания меди в составе прокаленных катализаторов с 2.2 % до 0.4 % приводит к повышению углеродного баланса, а также к повышению селективности образования стирола с 17 % до 57 %. По-видимому, высокие концентрации оксидов меди в катализаторах интенсифицируют процесс димеризации в выбранных условиях реакции.

Оптимальным биметаллическим катализатором в выбранных условиях реакции (110 °С, 1.3 МПа) является образец состава 7Fe-0.4Cu/SiO₂, прокаленный на воздухе при 500 °С, селективность образования стирола на котором 78%. Активность образца 7Fe-

0.4Cu-500C сопоставима с активностью монометаллического катализатора 7Fe-500C-500H (Табл. 10, № 4).

Таким образом, можно сделать вывод, что модифицирование фазы оксидов железа небольшими количествами меди (0,4 %) позволяет исключить стадию восстановления FeO_x до Fe^0 в водороде при высоких температурах и при этом сохранить высокую активность и селективность образования стирола 78 %. Увеличение содержания меди в образцах способствует ускорению протекания процесса полимеризации при повышенных температурах и, как следствие, оказывает неблагоприятное воздействие на селективность образования целевого продукта – стирола.

3.2.2 Селективное гидрирование п-динитробензола

Восстановление нитрогрупп в ароматических моно- и динитросоединениях является ключевым методом получения аминов. Как отмечалось в литературном обзоре, в настоящее время наиболее исследуемыми каталитическими системами в данных процессах являются катализаторы на основе благородных металлов. Несмотря на возрастающий научный интерес к переходу от благородных металлов в составе катализаторов к более доступным, эффективным и экологически безвредным каталитическим системам, на данный момент существует всего несколько публикаций по гидрированию нитросоединений на железосодержащих системах [67, 94]. Таким образом, становится интересным получение железосодержащих каталитических систем, которые были бы активны в жидкофазном восстановлении нитросоединений в мягких условиях реакции.

В качестве модельного субстрата в данном процессе нами выбран п-динитробензол (п-ДНБ). Процесс жидкофазного гидрирования п-ДНБ проводили в автоклаве под давлением водорода 1.3 МПа и 170 °С с внутренним стандартом (подробное описание эксперимента приведено разделе в 2.3.2.1 экспериментальной части). Для исследования каталитической активности моно- и биметаллических Fe-Cu/SiO₂ образцов были подготовлены 3 серии образцов, отличающихся, главным образом, методикой приготовления. В ходе проведения работы было также исследовано влияние условий термической обработки, а также влияние используемых прекурсоров металлов на каталитические свойства образцов.

Обобщенные результаты по каталитической активности синтезированных образцов представлены в Таблице 11. Из представленных результатов, можно отметить, что прокаленные монометаллические образцы Fe-DPU и Cu-DPU являются

малоэффективными, за 5 часов проведения реакции максимальная конверсия п-ДНБ составила 72 и 24 %, соответственно, при этом образования п-ФДА в ходе реакции не наблюдалось.

Таблица 11. Влияние метода синтеза образцов и условий термической обработки на каталитические свойства в гидрировании п-ДНБ до п-ФДА.

№	Катализатор	Атомное соотношение Fe:Cu	t ^a , мин	S ^a ФДА, мин	t ^b , мин	S ^b ФДА, мин
1	3Cu-DPU -300С	-	300, (конверсия ДНБ 24%)	31 (НА)	-	-
2	6Fe-DPU-300С	-	300, (конверсия ДНБ 72%)	44 (НА)	-	-
3	6Fe-3Cu-DPU-300С	0.7:0.3	140	11	460	89
	6Fe-3Cu-DPU-300Н		400	5	-	-
4	6Fe-3Cu-DPU ^S -300С	0.7:0.3	410	48 (НА)	-	-
5	6Fe-2Cu-ПП-300С	0.8:0.2	105	53	130	55
	6Fe-2Cu-ПП-300Н		240	2	600	25
6	6Fe-0.9Cu-ПП-300С	0.9:0.1	250 (конверсия ДНБ 50%)	-	-	-
7	6Fe-0.4Cu-ПП-300С	0.95:0.05	180 (конверсия ДНБ 24 %)	-	-	-
8	6Fe-2Cu-SDU-350С	0.8:0.2	190	5	780	85
9	6Fe-3Cu-SDU-350С	0.7:0.3	200	20	300	56
10	3.7Fe-1.8Cu-SDU-350С	0.7:0.3	200	4	400	37

Условия реакции: m_{кат.} = 0.2 г, 0.08М (ДНБ в 30 мл ТГФ), p (H₂) = 1.3МПа, T = 170 °С, вн. стандарт – эйкозан;

^a- полная конверсия ДНБ, ^b- полная конверсия НА;

DPU– катализатор, полученный методом совместного осаждения прекурсоров гидролизом мочевины, ОП – катализатор, полученный методом одновременной пропитки носителя прекурсорами обоих металлов с мочевиной, ПП – катализатор, полученный методом последовательной пропитки; индекс S – прекурсор сульфат железа;

индекс 300С – температура прокаливания, 300Н – температура восстановления.

Все синтезированные биметаллические Fe–Cu/SiO₂ образцы проявляли высокую каталитическую активность в выбранных условиях реакции (Рис. 36), однако их

каталитические свойства и путь реакции сильно зависят от метода синтеза образцов. Влияние метода приготовления рассмотрено при близких составах прокаленных катализаторов.

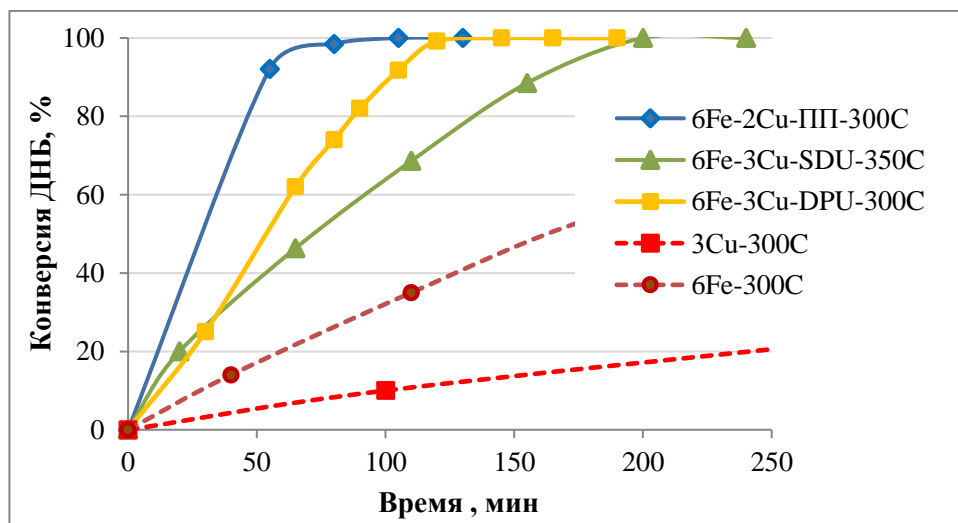


Рисунок 36. Конверсия п-ДНБ на Fe-Cu/SiO₂ катализаторах в зависимости от метода приготовления.

Восстановление п-ДНБ на образце 6Fe-2Cu-ППП-300C, полученном методом последовательной пропитки, включает параллельный маршрут протекания реакции, то есть конечный продукт п-ФДА образуется, когда в реакционной среде еще присутствует исходный реагент п-ДНБ (Рис. 37). Селективность образования п-ФДА при полной конверсии промежуточного п-НА на данном катализаторе составляет 55 % (Табл. 11).

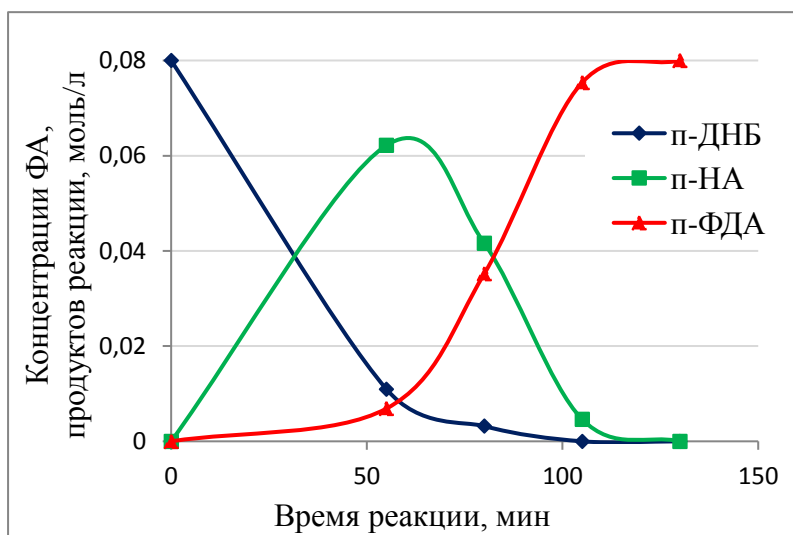


Рисунок 37. Зависимость состава реакционной среды от продолжительности реакции гидрирования на прокаленном катализаторе 6Fe-2Cu-ППП-300C.

Проведение процесса в присутствии образца 6Fe-3Cu-DPU-300C, полученном методом соосаждения гидролизом мочевины, проходит несколько иначе - консекутивно (Рис. 38 а): сначала быстро образуется п-нитроанилин (п-НА), который затем гидрируется до п-ФДА. В данном случае селективность образования п-ФДА в момент полной конверсии п-ДНБ составляет всего 10 %. Однако, проведение дальнейшего гидрирования

промежуточного п-НА вплоть до полной его конверсии позволяет достигнуть селективности образования п-ФДА 89 %. Как видно из представленных результатов на рис. 38, каталитическая активность образцов, полученных методом DPU, сильно зависит от природы исходного соединения железа.

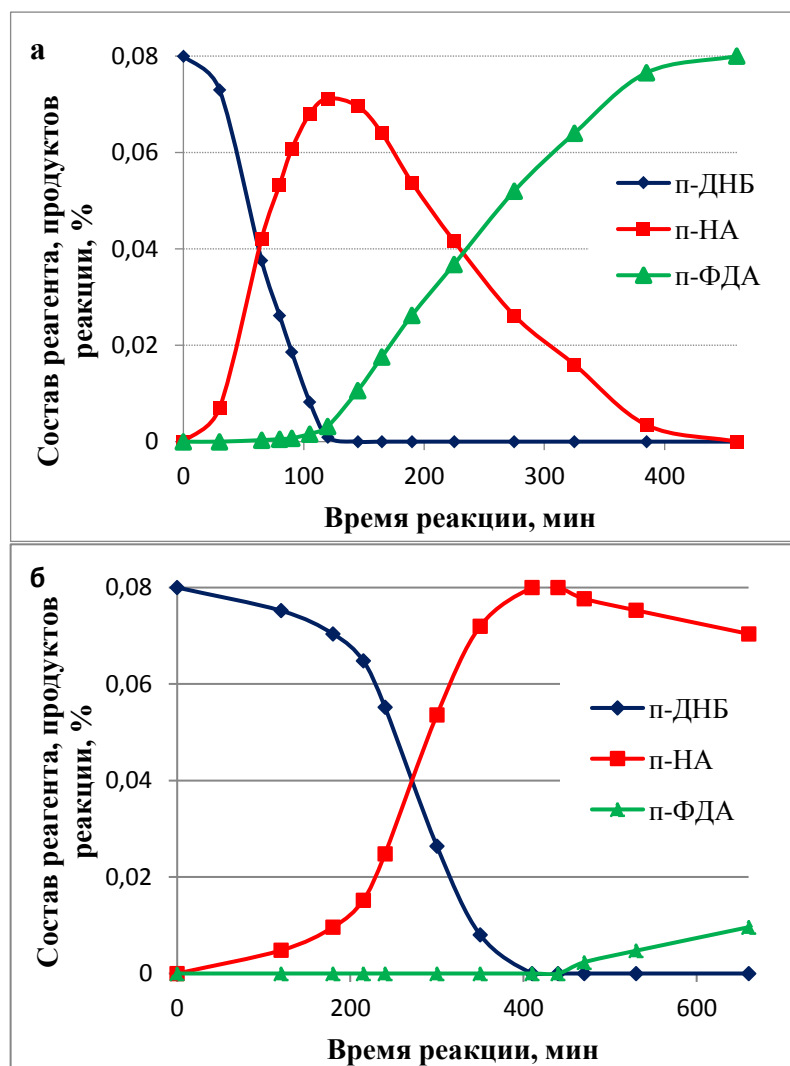


Рисунок 38. Зависимость состава реакционной среды от продолжительности реакции восстановления на прокаленных Fe-Cu-DPU-300C катализаторах, полученных методом соосаждения гидролизом мочевины, а) прекурсор - Fe(NO₃)₃, б) прекурсор – FeSO₄.

Можно отметить, что применение нитрата железа (III) в качестве прекурсора Fe (рис. 38 а) позволяет получать высокую активность в сравнительно мягких условиях реакции. Полная конверсия п-ДНБ на прокаленном образце 6Fe-3Cu-DPU-300C была достигнута за 120 минут проведения реакции, в то время как применение сульфата Fe (II) (рис. 38 б) приводит к снижению активности катализатора в 4 раза, причем образования п-ФДА в момент достижения полной конверсии п-ДНБ не наблюдается, а дальнейшее гидрирование промежуточного продукта п-НА происходит столь же медленно.

На образце 6Fe-3Cu-SDU-350С, полученном методом совместной пропитки с последующим осаждением мочевиной, близком по составу к образцу 6Fe-3Cu-DPU-350С также наблюдается последовательный путь реакции восстановления п-ДНБ. Однако времена восстановления п-ДНБ до п-НА, и последующего образования п-ФДА из п-НА приблизительно равны (Рис. 39). Селективность образования целевого продукта при полной конверсии п-НА на данном катализаторе составляет 56%.

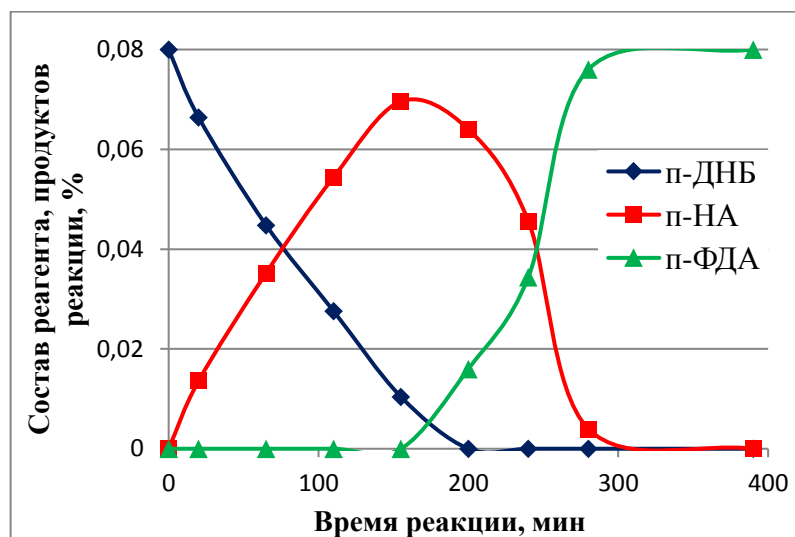


Рисунок 39. Зависимость состава реакционной среды от продолжительности реакции восстановления на прокаленном катализаторе 6Fe-3Cu-SDU-350С.

Низкую селективность образцов, полученных методами ПП и SDU, рассчитанную по внутреннему стандарту, можно объяснить протеканием побочных реакций с образованием продуктов, не детектируемых ГЖХ, вероятно, продуктов конденсации.

Таким образом, к моменту достижения полной конверсии п-ДНБ, наилучшие результаты по селективности образования п-ФДА (53%) получены на образце 6Fe-2Cu-ПП-300С, синтезированном последовательной пропиткой силикагеля растворами триоксалаатоферрата аммония и нитрата меди. Однако, при полном восстановлении как исходного п-ДНБ, так и промежуточного п-НА наилучший результат по селективности образования п-ФДА (89 %) получен при проведении реакции на образце Fe-Cu-DPU-300С, приготовленного методом соосаждения из растворов нитратов.

Различия в поведении каталитической активности Fe-Cu образцов в зависимости от метода синтеза можно сопоставить с данным физико-химических исследований этих образцов. Согласно данным ТПВ-Н₂ и СЭМ-ЭДС, получение Fe-Cu-ПП образцов методом последовательной пропитки приводит к выводу о слабом взаимодействии оксидных частиц железа и меди, в то время как получение образцов методом DPU позволяет получать смешанные биметаллические оксидные фазы Fe-Cu-O. Таким образом, наиболее

оптимальным методом получения активных и высокоселективных железо - медных катализаторов является метод соосаждения прекурсоров металлов гидролизом мочевины.

Монометаллические железосодержащие образцы, полученные методом пропитки, в выбранных условиях реакции оказались не активными. Введение 0.4 масс.% меди приводит к проявлению слабых каталитических свойств (Табл. 11). Каталитическая активность биметаллических образцов, полученных методом последовательной пропитки, возрастает с увеличением содержания меди в них от 0.4 масс.% до 2 масс.% (Табл. 11). При этом, на образцах с низким содержанием Cu происходит лишь частичное восстановление п-ДНБ до промежуточного продукта п-НА, а образование ФДА не наблюдается даже после 6 ч реакции. И только на образце 6Fe-3Cu-ПП-300С за сравнительно небольшое время (133 минуты) была достигнута полная конверсия п-ДНБ с селективностью образования п-ФДА 53%.

На образце 6Fe-3Cu-SDU-350С восстановление промежуточного соединения п-НА протекает за 300 минут. В то время как на образце 3.7Fe-1.8Cu-SDU-350С, с тем же атомным соотношением Fe:Cu (0.7 : 0.3), гидрирование НА замедляется. Катализатор 6Fe-2Cu-SDU-350С с повышенным атомным соотношением Fe:Cu (0.8 : 0.2) оказался менее активным в реакции гидрирования промежуточного соединения п-НА до п-ФДА. Время достижения полной конверсии НА на данном катализаторе в 3 раза больше, чем время достижения полной конверсии ДНБ. Однако образец 6Fe2Cu-SDU-350С оказался наиболее селективным (85%) в данных условиях реакции среди образцов, полученных методом совместной пропитки.

Таким образом, можно предположить, что увеличение концентрации наночастиц меди на поверхности носителя и понижение атомного соотношения Fe:Cu способствует ускорению реакции восстановления промежуточного соединения п-НА до п-ФДА в данных условиях реакции.

В ходе исследования показано, что условия термической обработки также оказывают существенное влияние на активность и селективность образования целевого продукта. Так, можно заметить, что восстановление в водороде, прокаленного образца 6Fe3Cu-DPU-300С, приводит к резкому снижению активности данного катализатора (Табл. 11). Для восстановленного образца 6Fe-2Cu-ПП-300Н, наблюдается не только снижение активности в 2 раза, но вместе с тем и значительное снижение селективности образования целевого продукта.

Согласно данным ТПВ – Н₂ исследований биметаллических Fe-Cu образцов (Табл. 3), восстановление водородом при 300 °С прокаленных образцов приводит к полному восстановлению частиц медь-содержащих оксидных фаз. Сопоставление физико-

химических свойств с результатами по каталитической активности в реакции гидрирования п-ДНБ до п-ФДА указывает на нежелательность восстановления до Cu^0 . Очевидно, наиболее активными фазами гидрирования нитрогруппы являются высокодисперсные наночастицы оксида меди, имеющие развитую область контакта с наночастицами оксида железа или ионы меди, стабилизированные в фазах системы Cu-Fe-O.

Таким образом, в настоящей работе впервые показано, что Fe-Cu оксидные наночастицы, нанесенные на силикагель, катализируют гидрирование динитробензола до нитроанилина и далее до фенилендиамина в относительно мягких условиях: 170 °С, начальное давление водорода 1,3 МПа. Каталитические свойства нанесенных биметаллических Fe-Cu катализаторов зависят от способа синтеза и от условий термической обработки. Восстановленные в водороде катализаторы менее активны. При достижении полной конверсии п-НА наилучшие результаты по селективности образования п-ФДА (89%) получены на образце, синтезированном методом соосаждения прекурсоров металлов гидролизом мочевины с последующим прокаливанием на воздухе при температуре 300 °С и содержащем железа 7 мас.% и меди 3 мас.%.

Заключение

В ходе выполнения настоящего исследования были приготовлены несколько серий нанесенных моно- и биметаллических железосодержащих катализаторов Fe/SiO₂, Fe-Pd/SiO₂, Fe-Cu/SiO₂. Внутри каждой серии катализаторов варьировали методику синтеза образцов, химический состав, условия термической обработки, площадь удельной поверхности носителя, а также предшественники активных металлов.

Следует подчеркнуть, что каждая биметаллическая каталитическая система была синтезирована для конкретной модельной реакции, рассмотренной в настоящей работе – это селективное гидрирование C≡C связи в фенилацетилене (группа ароматических алкинов) и диметилэтинилкарбиноле (группа ацетиленовых спиртов) до алкенов, а также полное восстановление NO₂-групп в п-динитробензоле до NH₂-групп.

Характеризация образцов выполнена с применением доступных физико-химических методов, таких как ТГ-ДТА, РФА, ТПВ-H₂, РФЭС, DRIFTS-CO, методами электронной микроскопии и, в целом, дает представление о состоянии металлов в нанесенных системах и о морфологии полученных образцов.

Каталитические свойства всех полученных образцов Fe_xO_y/SiO₂, Fe⁰/SiO₂, Pd_xFe_y/SiO₂, Fe-Cu-O/SiO₂ и Fe⁰-Cu⁰/SiO₂ впервые были исследованы в предложенных в работе модельных реакциях селективного гидрирования C≡C связи и NO₂ – группы с использованием молекулярного водорода в относительно мягких условиях реакции.

Выводы

1. С применением комплекса физико-химических методов изучен процесс формирования моно- и биметаллических железосодержащих катализаторов на носителях SiO_2 , имеющих различную природу.
2. Выявлена зависимость морфологии и фазового состояния нанесенных металлов от метода синтеза и условий термической обработки образцов.
3. Впервые выявлена каталитическая активность нанесенных наночастиц оксидов железа, в жидкофазном гидрировании $\text{C}\equiv\text{C}$ связи в фенилацетилене до стирола молекулярным водородом в сравнительно мягких условиях реакции (1.3 МПа, 110 °С). Среди монометаллических железосодержащих образцов высокая селективность образования стирола была получена для образца, в котором железо находилось преимущественно в металлическом состоянии.
4. Обнаружено, что модифицирование наночастиц оксидов железа небольшими добавками второго металла – медью – способствует повышению селективности процесса гидрирования фенилацетилене до стирола. Применение Fe-Cu-O/SiO_2 системы позволяет исключить стадию восстановления монометаллического образца, при этом сохранить высокую селективность образования целевого продукта.
5. Впервые исследовано влияние наночастиц Fe на каталитические свойства палладиевых катализаторов в модельной реакции селективного жидкофазного гидрирования $\text{C}\equiv\text{C}$ до $\text{C}=\text{C}$ связи молекулярным водородом на примере фенилацетилене и диметилэтинилкарбинола в мягких условиях реакции (25 °С и 1 атм H_2). Синтезированные нанесенные биметаллические Fe-Pd катализаторы превосходят по селективности образования целевого стирола монометаллический палладиевый катализатор.
6. Впервые установлено, что биметаллические Fe-Pd катализаторы с ультранизким содержанием палладия (0.05-0.1 масс.%) по своим каталитическим свойствам значительно превосходят монометаллические катализаторы с тем же содержанием палладия в реакции гидрирования фенилацетилене и диметилэтинилкарбинола молекулярным водородом. Максимальная селективность по стиrolу составила 91% при конверсии фенилацетилене 98%, по диметилвинилкарбинолу – 95% при полной конверсии диметилэтинилкарбинола.
7. Впервые предложены биметаллические Fe-Cu/SiO_2 системы для процесса жидкофазного гидрирования п-динитробензола до п-фенилендиамина. Наиболее эффективными оказались образцы, полученные методом соосаждения прекурсоров

металлов гидролизом мочевины. Сильное взаимодействие наночастиц Fe и Cu в катализаторах, обусловленное методом синтеза, способствует протеканию процесса гидрирования *n*-динитробензола в жидкой фазе с высокой селективностью 89 % по *p*-фенилендиамину.

Список литературы

1. Kelsen, V. The use of ultrasmall iron(0) nanoparticles as catalysts for the selective hydrogenation of unsaturated C–C bonds/ V. Kelsen, B. Wendt, S. Werkmeister, K. Junge, M. Beller, B. Chaudret // *Chem. Commun.* – **2013**. – V. 49. – P. 3416–3418.
2. Bart S. C. Preparation and molecular and electronic structures of iron (0) dinitrogen and silane complexes and their application to catalytic hydrogenation and hydrosilation / S. C. Bart, E. Lobkovsky, P. J. Chirik // *J. Am. Chem. Soc.* – **2004**. – V. 126. – P. 13794–13807.
3. Mikhailine A. Efficient Asymmetric Transfer Hydrogenation of Ketones Catalyzed by an Iron Complex Containing a P–N–N–P Tetradentate Ligand Formed by Template Synthesis / A. Mikhailine, A. J. Lough, R. H. Morris // *J. Am. Chem. Soc.* – **2009**. – V. 131. – Issue 4. – P. 1394–1395.
4. Sui-Seng C. Communication Highly Efficient Catalyst Systems Using Iron Complexes with a Tetradentate PNNP Ligand for the Asymmetric Hydrogenation of Polar Bonds / C. Sui-Seng, F. Freutel, A. J. Lough, R. H. Morris // *Angew. Chem. Int. Ed.* – **2008**. – V. 47. Issue 5. – P. 940–943.
5. Federsel C. A well-defined iron catalyst for the reduction of bicarbonates and carbon dioxide to formates, alkyl formates, and formamides / C. Federsel, A. Boddien, R. Jackstell, R. Jennerjahn, P. J. Dyson, R. Scopelliti, G. Laurenczy, M. Beller // *Angew. Chem. Int. Ed.* – **2010**. – V. 49 – P. 9777–9780.
6. Boddien A. Efficient Dehydrogenation of Formic Acid using an Iron Catalyst / A. Boddien, D. Mellmann, F. Gaertner, R. Jackstell, H. Junge, P. J. Dyson, G. Laurenczy, R. Ludwig, M. Beller // *Science* – **2011**. – V. 333. – P. 1733–1736.
7. Wienhöfer G. Fast and selective iron-catalyzed transfer hydrogenations of aldehydes/ G. Wienhöfer, F. A. Westerhaus, K. Junge, M. Beller // *J. Organomet. Chem.* - **2013**. – V. 744. – P. 156–159.
8. Enthaler S. Highly Selective Iron-Catalyzed Synthesis of Alkenes by the Reduction of Alkynes / S. Enthaler, M. Haberberger, E. Irran // *Chem.–Asian J.* - **2011**. – V. 6. – P. 1613–1623.
9. Haberberger M. Synthesis, Characterization and Catalytic Application of Iron Complexes Modified by Monodentate Phosphane Ligands / M. Haberberger, E. Irran, S. Enthaler // *Eur. J. Inorg. Chem.* - **2011**. – V. 2011. – Issue 18. – P. 2797–2802.
10. Domínguez-Domínguez S. Semihydrogenation of phenylacetylene catalyzed by metallic nanoparticles containing noble metals / Domínguez-Domínguez S., Berenguer-Murcia Á., Cazorla-Amoros D., Linares-Solano Á. // *J. Catal.* – **2006**. – V. 243. – Issue 1. – P. 74–81.

11. Chase P. A. Lewis acid-catalyzed hydrogenation: B(C₆F₅)₃-mediated reduction of imines and nitriles with H₂ /P. A. Chase, T. Jurca, D. W. Stephan // *Chem. Commun.* – **2008**. – P. 1701–1703.
12. Polshettiwar V. Green chemistry by nano-catalysis / V. Polshettiwar, R. S. Varma // *Green Chem.* – **2010**. – V. 12. – P. 743–754.
13. Bedford R. B. Iron nanoparticles in the coupling of alkyl halides with aryl Grignard reagents / R. B. Bedford, M. Betham, D. W. Bruce, S. A. Davis, R. M. Frost, M. Hird // *Chem. Commun.* – **2006**. – P. 1398–1400.
14. Phua P.-H. Soluble iron nanoparticles as cheap and environmentally benign alkene and alkyne hydrogenation catalysts / P.-H. Phua, L. Lefort, J. A. F. Boogers, M. Tristany, J. G. de Vries // *Chem. Commun.* – **2009**. – P. 3747–3749.
15. Hudson R. Iron-iron oxide core-shell nanoparticles are active and magnetically recyclable olefin and alkyne hydrogenation catalysts in protic and aqueous media/ R. Hudson, A. Riviere, C. M. Cirtiu, K. L. Luska, A. Moores// *Chem. Commun.* – **2012**. – V. 48. – P. 3360–3362.
16. Nitta Y. Preparation and Characterization of Highly Selective Fe-Cu/SiO₂Catalysts for Partial Hydrogenation of Alkynes / Y. Nitta, Y. Hiramatsu, Y. Okamoto, T. Imanaka // *Stud. Surf. Sci. Catal.* – **1991**. – V. 63. – P. 103-112.
17. Tejada-Serrano M. Synthesis of Supported Planar Iron Oxide Nanoparticles and Their Chemo- and Stereoselectivity for Hydrogenation of Alkynes / M. Tejada-Serrano, J. R. Cabrero-Antonino, V. Mainar-Ruiz, M. López-Haro, J. C. Hernández-Garrido, J. J. Calvino, A. Leyva-Pérez, A. Corma // *ACS Catal.* – **2017**. – V. 7. – P. 3721–3729.
18. Cano L.A. Effect of the support and promoters in Fischer-Tropsch synthesis using supported Fe catalysts/ L.A. Cano, A.A. Garcia Blanco, G. Lener, S.G. Marchetti, K. Sapag// *Catalysis Today* - **2017**. – V. 282. – P. 204 – 213.
19. Nimz M. Direct conversion of syngas to aromatics on FePd/SiO₂ catalyst/ M. Nimz, G. Lietz, J. Volter // *Catalysis Letters* – **1988**. – V.1. – P. 93 - 98.
20. Gual A. Colloidal Ru, Co and Fe-nanoparticles. Synthesis and application as nanocatalysts in the Fischer–Tropsch process / A. Gual, C. Godard, S. Castillon, D. Curulla-Ferre, C. Claver // *Catal. Today* – **2012**. – V. 183. – Issue 1. – P.154–171.
21. Liu H. Wüstite-based catalyst for ammonia synthesis: Structure, property and performance/ H. Liu, W. Han // *Catal. Today* – **2017**. – V. 297. – P. 276-291.
22. Kustov L. M. Novel Fe-Pd/SiO₂ catalytic materials for degradation of chlorinated organic compounds in water/ L. M. Kustov, S. R. Al-Abed, J. Virkutyte, O. A. Kirichenko, E. V.

- Shuvalova, G. I. Kapustin, I. V. Mishin, V. D. Nissenbaum, O. P. Tkachenko, E. D. Finashina // *Pure Appl. Chem.* – **2014**. – V.86. – P. 1141– 1158.
23. Witonska I. A. Pd–Fe/SiO₂ and Pd–Fe/Al₂O₃ catalysts for selective hydrodechlorination of 2,4-dichlorophenol to phenol/ I. A. Witonska, M. J. Walock, M. Binczarski, M. Lesiak, A. V. Stanishevsky, S. Karski // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – **2014**. – V. 393. – P. 248–256.
24. Cheng M. The catalytic dehydrogenation of isobutane and the stability enhancement over Fe incorporated SBA-15/ M. Cheng, H. Zhao, J. Yang, J. Zhao, L. Yan, H. Song, L. Chou // *Microporous Mesoporous Mater.* – **2018**. – V. 266. – P. 117–125.
25. Molnár Á. Hydrogenation of carbon-carbon multiple bonds: chemo-, regio- and stereo-selectivity/ Á. Molnár, A. Sárkány, M. Varga // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – **2001**. – V. 173. – P. 185–221.
26. W. Bonrath, J. Medlock, J. Schütz, B. Wüstenberg, T. Netscher, Hydrogenation in the vitamins and fine chemicals industry – An overview in hydrogenation, in: I. Karame (Ed.), InTech, Rijeka – **2012**. – P. 69–90.
27. Kluwer A.M. Kinetic and spectroscopic studies of the [palladium (Ar bian)]-catalyzed semihydrogenation of 4-octyne/ A.M. Kluwer, T.S. Koblenz, T. Jonischkeit, K. Woelk, C.J. Elsevier // *J. Am. Chem. Soc.* – **2005**. – V. 127. – P. 15470–15480.
28. Golubina E.V. The role of metal–support interaction in catalytic activity of nanodiamond-supported nickel in selective phenylacetylene hydrogenation / E.V. Golubina, E.S. Lokteva, A.V. Erokhin, A.A. Veligzhanin, Ya.V. Zubavichus, V.A. Likhoboy, V.V. Lunin // *Journal of Catalysis* – **2016**. – V. 344. – P. 90–99.
29. Wilhite B.A. Kinetics of phenylacetylene hydrogenation over Pt/c-Al₂O₃ catalyst/ B.A. Wilhite, M.J. McCready, A. Varma // *Ind. Eng. Chem. Res.* – **2002**. – V. 41. – P. 3345 – 3350.
30. Domínguez-Domínguez S. Inorganic materials as supports for palladium nanoparticles: Application in the semi-hydrogenation of phenylacetylene/ S. Domínguez-Domínguez, Á. Berenguer-Murcia, Á. Linares-Solano, D. Cazorla-Amorós // *J. Catal.* – **2008**. – V. 257. – P. 87–95.
31. Lindlar H. Palladium catalyst for partial reduction of acetylenes/ H. Lindlar, R. Dubuis // *Org. Synth.* – **1966**. – P. 89.
32. Gieshoff T. N. Iron-catalyzed olefin hydrogenation at 1 bar H₂ with a FeCl₃–LiAlH₄ catalyst / T. N. Gieshoff, M. Villa, A. Welther, M. Plois, U. Chakraborty, R. Wolf, A. J. Wangelin // *Green Chem.* – **2015**. – V. 17. – P. 1408–1413.
33. Gieshoff T.N. Alkene Hydrogenations by Soluble Iron Nanocluster Catalysts / T.N. Gieshoff, U. Chakraborty, M. Villa, A.J. Wangelin // *Angew. Chem. Int. Ed.* – **2017**. – V. 56. – P. 3585–3589.

34. Karunananda M. K. E-Selective Semi-Hydrogenation of Alkynes by Heterobimetallic Catalysis / M. K. Karunananda, N. P. Mankad // *J. Am. Chem. Soc.* – **2015**. – V. 137. – P. 14598–14601.
35. Попов Ю. В. Нанокатализ в современной химии и химической технологии: монография / Ю. В. Попов, В. М. Мохов, Д. Н. Небыков, С. Е. Латышова, А. О. Панов; ВолгГТУ – Волгоград. – **2016**. – 272 с.
36. Hudson R. Highly efficient iron(0) nanoparticle-catalyzed hydrogenation in water in flow / R. Hudson, G. Hamasaka, T. Osako, Y. M. A. Yamada, C. Li, Y. Uozumi, A. Moores // *Green Chem.* – **2013**. – V. 15. – P. 2141-2148.
37. Silva F. P. Palladium on magnetite: magnetically recoverable catalyst for selective hydrogenation of acetylenic to olefinic compounds/ F. P. Silva, L. M. Rossi // *Tetrahedron* - **2014**. V. 70. – P. 3314–3318.
38. Guin D. Pd on Amine-Terminated Ferrite Nanoparticles: A Complete Magnetically Recoverable Facile Catalyst for Hydrogenation Reactions / D. Guin, B. Baruwati, S. V Manorama // *Org. Lett.* – **2007**. – V. 9. – P. 127–131.
39. Mori K. Catalytically active, magnetically separable, and water-soluble FePt nanoparticles modified with cyclodextrin for aqueous hydrogenation reactions / K. Mori, N. Yoshioka, Y. Kondo, T. Takeuchib, H. Yamashita // *Green Chem.* – **2009**. – V. 11. – P. 1337–1342.
40. Witte P. T. BASF NanoSelect Technology: Innovative Supported Pd- and Pt-based Catalysts for Selective Hydrogenation Reactions / P. T. Witte, P. H. Berben, S. Boland, E. H. Boymans, D. Vogt, J. W. Geus, J. G. Donkervoort // *Top Catal.* – **2012**. – V.55. – P. 505–511.
41. Zhang W. Fabrication of hollow carbon nanospheres introduced with Fe and N species immobilized palladium nanoparticles as catalysts for the semihydrogenation of phenylacetylene under mild reaction conditions / W. Zhang, F. Wang, X. Li, Y. Liu, Y. Liu, J. Ma // *Appl. Surf. Sci.* – **2017**. – V.404. – P. 398–408.
42. Al-Wadhaf H. A. Synthesis of Silica Supported Palladium Nanocatalysts for Selective Phenylacetylene Hydrogenation/ H. A. Al-Wadhaf // *Catalysis in Industry* – **2015**. – V. 7. - P.
43. Karakhanov E.A. Palladium nanoparticles on dendrimer-containing supports as catalysts for hydrogenation of unsaturated hydrocarbons / E. A. Karakhanov, A. L. Maximov, E. M. Zakharyan, A. V. Zolotukhina, A. O. Ivanov/ *Mol. Catal.* – **2017**. – V. 440. – P. 107–119.
44. Karakhanov E. A. Alkyne hydrogenation using Pd–Ag hybrid nanocatalysts in surface-immobilized dendrimers/ E. A. Karakhanov, A. L. Maximov, A.V. Zolotukhina, N. Yatmanova, E. Rosenberg// *Appl. Organometal. Chem.* – **2015**. – V. 29. – P. 777 – 784.

45. Wang Zh. Selective hydrogenation of phenylacetylene over bimetallic Pd–Cu/Al₂O₃ and Pd–Zn/Al₂O₃ catalysts / Zh. Wang, L. Yang, R. Zhang, L. Li, Zh. Cheng, Zh. Zhou // *Catalysis Today* – **2016**. – V. 264. – P. 37–43.
46. Wu Zh. Ultrasonically improved semi-hydrogenation of alkynes to (Z-)alkenes over novel lead-free Pd/Boehmite catalysts / Zh. Wu, G. Cravotto, E. C. Gaudino, A. Giacomino, J. Medlock, W. Bonrath // *Ultrason Sonochem.* – **2017**. – V.35. – P. 664–672.
47. Hu J. Selective hydrogenation of phenylacetylene over a nano-Pd/ α -Al₂O₃ catalyst / J. Hu, Zh. Zhou, R. Zhang, L. Li, Zh. Cheng // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – **2014**. – V.381. – P. 61–69.
48. Bhuyan D. Pd@SBA-15 nanocomposite catalyst: Synthesis and efficient solvent-free semihydrogenation of phenylacetylene under mild conditions / D. Bhuyan, K. Selvaraj, L. Saikia // *Microporous and Mesoporous Mater.* - **2017**. – V. 241. – P. 266-273.
49. Yu W. Nanosizing Pd on 3D porous carbon frameworks as effective catalysts for selective phenylacetylene hydrogenation / W. Yu, H. Hou, Zh. Xin, Sh. Niu, Y. Xie, X. Ji, L. Shao // *RSC Adv.* – **2017**. -V. 7. – P. 15309–15314.
50. Yoshii T. Synthesis of carbon-supported Pd–Co bimetallic catalysts templated by Co nanoparticles using the galvanic replacement method for selective hydrogenation / T. Yoshii, K. Nakatsuka, Y. Kuwahara, K. Mori, H. Yamashita // *RSC Adv.* – **2017**. -V. 7. – P. 22294–22300.
51. Yang L. Magnetic Fe₃O₄@SiO₂/Pd and Fe₃O₄@SiO₂ /Pd-M (M=Ag, Cu and Zn) Catalysts for Selective Hydrogenation of Phenylacetylene / L.Yang, X. Chen, Z. Zhou, R. Zhang, L. Li, Z. Cheng, X.Fang // *ChemistrySelect* - **2016**. – V. 1. - P. 5599– 5606.
52. Lee K. H. Dual Pd and CuFe₂O₄ nanoparticles encapsulated in a core/shell silica microsphere for selective hydrogenation of arylacetylenes / K. H. Lee, B. Lee, K. R. Lee, M. H. Yi, N. H. Hur // *Chem. Commun.* – **2012**. – V.48. – P. 4414-4416.
53. Беляева Е.В. Палладийсодержащая фениленкарбоксилатная металл-органическая каркасная структура MOF-5 в реакции парциального гидрирования фенилацетилена / Беляева Е.В., Исаева В.И., Саид-Галиев Э.Е., Ткаченко О.П., Савилов С.В., Егоров А.В., Козлова Л.М., Шарф В.З., Кустов Л.М. // *Изв. Акад. наук. Сер. Хим.* – **2014**. - № 2. – С. 396-403.
54. Markov P. V. Performance of a bimetallic Pd–In catalyst in the selective liquid-phase hydrogenation of internal and terminal alkynes / P. V. Markov, G. O. Bragina, A. V. Rassolov, I. S. Mashkovsky, G.N. Baeva, O. P. Tkachenko, I. A. Yakushev, M. N. Vargaftik, A.Yu. Stakheev // *Mendeleev Commun.*- **2016**. – V. 26. – P. 494–496.
55. Markov P. V. Pd–Cu catalyst prepared from heterobimetallic PdCu₂(OAc)₆: an XRD-EXAFS study and activity/selectivity in the liquid-phase hydrogenation of a C≡C bond / P. V.

- Markov, G. O. Bragina, A. V. Rassolov, G.N. Baeva, I. S. Mashkovsky, V.Yu. Murzin, Y. V. Zubavichus, A. Yu. Stakheev // *Mendeleev Commun.* – **2016.** – V. 26. – P. 502–504.
56. Rassolov A. V. Catalytic Properties of Nanostructured Pd–Ag Catalysts in the Liquid-Phase Hydrogenation of Terminal and Internal Alkynes/ A. V. Rassolov, P. V. Markov, G. O. Bragina, G. N. Baeva, I. S. Mashkovskii, I. A. Yakushev, M. N. Vargaftik, A. Yu. Stakheev // *Kinet. Catal.* – **2016.** – V. 57. – Issue 6 – P. 853-858.
57. Cheng H. Selective Hydrogenation of m-Dinitrobenzene to m-Nitroaniline over Ru-SnOx/Al₂O₃/ Cheng H., Lin W., Li X.,Zhang C. // *Catalysts* – **2014.** – V. 3. – P. 276 – 288.
58. Turáková M. Liquid phase hydrogenation of nitrobenzene/ Turáková M., Salmi T., Eränen K., Wärnå J., Murzin D., Králik M. // *Applied Catalysis A: General* – **2015.** – V. 499. – P. 66 – 76.
59. Höller V. Three-phase nitrobenzene hydrogénation over supported glass fiber catalysts: Reaction kinetics study / V. Höller, D. Wegracht, I. Yuranov, L. Kiwi-Minsker, A. Renken // *Chem. Eng. Technol.* – **2003.** – V.23. – P. 251–255.
60. Yeong K.K. Catalyst preparation and deactivation issues for nitrobenzene hydrogenation in a microstructured falling film reactor / K.K. Yeong, A. Gavriilidis, R. Zapf, V. Hessel // *Catal. Today* – **2003.** – V.81. – Issue 4. – P. 641–651.
61. Couto C. S. Commercial Catalysts Screening for Liquid Phase Nitrobenzene Hydrogenation/ C. S. Couto, L. M. Madeira, C. P. Nunes, P. Araújo // *Applied Catalysis A: General* – **2016.** – V. 522. – P. 152–164.
62. El-Hout. S.I. A green chemical route for synthesis of graphene supported palladium nanoparticles: A highly active and recyclable catalyst for reduction of nitrobenzene / S.I. El-Hout, S.M. El-Sheikh, Hassan M.A. Hassan, Farid A. Harraz, I.A. Ibrahima, E.A. El-Sharkawy // *Applied Catalysis A: General* – **2015.** – V. 503. – P. 176–185.
63. Figueras F. Hydrogenation and hydrogenolysis of nitro-, nitroso-, azo-, azoxyand other nitrogen-containing compounds on palladium/ F. Figueras, B. Coq // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* – **2001.** – V. 173. – P. 223 – 230.
64. Kim J.H. Ruthenium Nanoparticle- Catalyzed, Controlled and Chemoselective Hydrogenation of Nitroarenes using Ethanol as a Hydrogen Source / J.H. Kim, J.H. Park, Y.K. Chung, K.H. Park // *Adv. Synth. Catal.* – **2012.** – V.354. – P. 2412–2418.
65. Yu X. Study on the nitrobenzene hydrogenation over a Pd-B/SiO₂ amorphous catalyst / X. Yu, M. Wang, H. Li // *Appl. Catal. A: Gen.* – **2000.** – V.202. – Issue 1. – P. 17–22.
66. Relvas J. Liquid Phase hydrogenation of nitrobenzene over an industrial Ni/SiO₂ supported catalyst /J. Relvas, R. Andrade, F. G. Freire, F. Lemos, P. Araújo, M. J. Pinho, C. P. Nunes, F. R. Ribeiro// *Catalysis Today* – **2008.** – V. 133-135. – P. 828 – 835.

67. Beswicka O. Iron oxide nanoparticles supported on activated carbon fibers catalyze chemoselective reduction of nitroarenes under mild conditions/ O. Beswick, I. Yuranov, D. T.L. Alexander, L. Kiwi-Minsker // *Catalysis Today* – **2015**. – V. 249 – P. 45 – 51.
68. Shuvalova E. V. Nickel catalysis for hydrogenation of p-dinitrobenzene to p-phenylenediamine / E. V. Shuvalova, O. A. Kirichenko, L. M. Kustov // *Russ.Chem.Bull., Int.Ed.* – **2017**. – V. 66. – P. 34-38.
69. Haber F. Gradual electrolytic reduction of nitrobenzene with limited cathode potential / F. Haber // *Z. Elektrochem.* – **1898**. – V.4. – P. 506–513.
70. Kosak J.R., in: P.N. Rylander, H. Greenfield, R.L. Augustine (Eds.), *Catalysis of Organic Reactions*, Marcel Dekker, New York, **1988**. – V.33. – P. 135-147.
71. Dubois V. Kinetic study of a nitroaliphatic compound hydrogenation / V. Dubois, G. Jannes, P. Verhasselt // *Stud. Surf. Sci. Catal.* – **1997**. – V. 108. – P. 263-271.
72. Gelder E.A. The hydrogenation of nitrobenzene to aniline: a new mechanism / E.A. Gelder, S.D. Jackson, C.M. Lok // *Chem. Commun.* – **2005**. – V.4. – P. 522–524.
73. Barrows S. Factors Controlling Regioselectivity in the Reduction of Polynitroaromatics in Aqueous Solution / Barrows S., Cramer C., Truhlar D., Elovitz M., Weber E. // *Environ. Sci. Technol.* – **1996**. – V. 30. – P. 3028–3038.
74. Cardenas F. Gold particle size effects in the gas-phase hydrogenation of m-dinitrobenzene over Au/TiO₂ / Cardenas F., Gomez S., Idriss H., Keane M. // *J. Catal.* – **2009**. – V.268. – P.223–234.
75. Cárdenas-Lizana F. Carbon supported gold and silver: Application in the gas phase hydrogenation of m-dinitrobenzene / F. Cárdenas-Lizana, Z. M. De Pedro, S. Gómez-Quero, L. Kiwi-Minsker, M.A. Keane // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – **2015**. – V. 408. – P.138–146.
76. Xie M. Pt nanoparticles supported on carbon coated magnetic microparticles: an efficient recyclable catalyst for hydrogenation of aromatic nitro-compounds / M. Xie, F. Zhang, Y. Long, J. Ma // *RSC Adv.* – **2013**. – V.3. – P. 10329–10334.
77. Cai S. Highly Active and Selective Catalysis of Bimetallic Rh₃Ni₁ Nanoparticles in the Hydrogenation of Nitroarenes / S. Cai, H. Duan, H. Rong, D. Wang, L. Li, W. He, Y. Li // *ACS Catal.* – **2013**. – V.3. – P. 608–612.
78. Lyu J. Size-Dependent Halogenated Nitrobenzene Hydrogenation Selectivity of Pd Nanoparticles / J. Lyu, J. Wang, C. Lu, L. Ma, Q. Zhang, X. He, X. Li // *J. Phys. Chem. C.* – **2014**. – V.118. – P. 2594–2601.
79. Möbus K. Palladium-catalyzed selective hydrogenation of nitroarenes: Influence of platinum and iron on activity, particle morphology and formation of β-palladium hydride / K.

- Möbus, E. Grünewald, S.D. Wieland, S.F. Parker, P.W. Albers // *J. Catal.* – **2014**. – V.311. – P. 153–160.
80. Liu L. Novel chemoselective hydrogenation of aromatic nitro compounds over ferric hydroxide supported nanocluster gold in the presence of CO and H₂O / L. Liu, B. Qiao, Z. Chen, J. Zhang, Y. Deng // *Chem. Commun.* – **2009**. – Issue 6. – P. 653–655.
81. Yang X.-J. Highly efficient and selective photocatalytic hydrogenation of functionalized nitrobenzenes / X.-J. Yang, B. Chen, L.-Q. Zheng, L.-Z. Wu, C.-H. Tung // *Green Chem.* – **2014**. – V.16. – P.1082–1086.
82. Subramanian T. Selective Reduction of Nitroarenes by using Zeolite- Supported Copper Nanoparticles with 2- Propanol as a Sustainable Reducing Agent / T. Subramanian, K. Pitchumani // *ChemCatChem.* – **2012**. – V.4. – P. 1917–1921.
83. Verho O. Nanopalladium on Amino- Functionalized Mesocellular Foam as an Efficient and Recyclable Catalyst for the Selective Transfer Hydrogenation of Nitroarenes to Anilines / O. Verho, A. Nagendiran, C.-W. Tai, E.V. Johnston, J.-E. Backvall // *ChemCatChem.* – **2014**. – V.6. – P. 205–211.
84. Liu X. Mild, selective and switchable transfer reduction of nitroarenes catalyzed by supported gold nanoparticles / X. Liu, S. Ye, H.-Q. Li, Y.-M. Liu, Y. Cao, K.-N. Fan // *Catal. Sci. Technol.* – **2013**. – V.3. – P. 3200–3206.
85. Cantillo D. Hydrazine-mediated Reduction of Nitro and Azide Functionalities Catalyzed by Highly Active and Reusable Magnetic Iron Oxide Nanocrystals / D. Cantillo, M.M. Moghaddam, C.O. Kappe // *J. Org. Chem.* – **2013**. – V.78. – P. 4530–4542.
86. Shokouhimehr M. Magnetically recyclable hollow nanocomposite catalysts for heterogeneous reduction of nitroarenes and Suzuki reactions / M. Shokouhimehr, J.E. Lee, S.I. Hana, T. Hyeon // *Chem. Commun.* – **2013**. – V.49. – P. 4779–4781.
87. Rai R.K. Room-Temperature Chemoselective Reduction of Nitro Groups Using Non-noble Metal Nanocatalysts in Water / R.K. Rai, A. Mahata, S. Mukhopadhyay, S. Gupta, P.-Z. Li, K.T. Nguyen, Y. Zhao, B. Pathak, S.K. Singh // *Inorg. Chem.* – **2014**. – V.53. – P. 2904–2909.
88. Li F. Selective reduction of halogenated nitroarenes with hydrazine hydrate in the presence of Pd/C / F. Li, B. Frett, H.-Y. Li // *Synlett.* – **2014**. – V.25. – P. 1403–1408.
89. Junge K. Iron-catalyzed selective reduction of nitroarenes to anilines using organosilanes / K. Junge, B. Wendt, N. Shaikh, M. Beller // *Chem. Commun.* – **2010**. – V.46. – P. 1769–1771.
90. Liu W. Assembly of evenly distributed Au nanoparticles on thiolated reduced graphene oxide as an active and robust catalyst for hydrogenation of 4-nitroarenes / W. Liu, D. Sun, J. Fu, R. Yuan, Z. Li // *RSC Adv.* – **2014**. – V.4. – P. 11003–11011.

91. Layek K. Gold nanoparticles stabilized on nanocrystalline magnesium oxide as an active catalyst for reduction of nitroarenes in aqueous medium at room temperature / K. Layek, M.L. Kantam, M. Shirai, D. Nishio-Hamane, T. Sasaki, H. Maheswarana // *Green Chem.* – **2012.** – V.14. – P. 3164–3174.
92. Tamiolakis I. Mesoporous Au–TiO₂ nanoparticle assemblies as efficient catalysts for the chemoselective reduction of nitro compounds / I. Tamiolakis, S. Fountoulaki, N. Vordos, I.N. Lykakisb, G.S. Armatas // *J. Mater.Chem. A.* – **2013.** – V.1. – P.14311–14319.
93. Chinnappan A. Transition metal based ionic liquid (bulk and nanofiber composites) used as catalyst for reduction of aromatic nitro compounds under mild conditions / A. Chinnappan, H. Kim, *RSC Adv.* – **2013.** – V.3. – P. 3399–3406.
94. Nilesh M., Patil, T. Sasaki, B. M. Bhanage // *ACS Sustainable Chem: Eng.* – **2016.** – V.4. – P. 429–436.
95. Huang H. Solvent-Free Selective Hydrogenation of Nitroarenes Using Nanoclusters of Palladium Supported on Nitrogen-Doped Ordered Mesoporous Carbon / H. Huang, X. Wang, M. Tan, C. Chen, X. Zou, W. Ding, X. Lu // *ChemCatChem.* – **2016.** – V. 8. – P. 1485 – 1489.
96. Yang H. Selective Hydrogenation of Nitroaromatic Compounds with a Nickel-Oxide-Supported Nano-Palladium Catalyst under Ambient Reaction Conditions / H. Yang, X. Cui, Y. Deng, F. Shi // *ChemCatChem.* – **2013.** – V. 5. – P. 1739 – 1743.
97. Wang Y. Active palladium catalyst preparation for hydrogenation reactions of nitrobenzene, olefin and aldehyde derivatives / Y. Wang, Y. Deng, F. Shi // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – **2014.** – V.395. – P. 195–201.
98. Shi X. Performance and Active Sites of a Ceria- Supported Palladium Catalyst for Solvent- Free Chemoselective Hydrogenation of Nitroarenes / X. Shi, X. Wang, X. Shang, X. Zou, W. Ding, X. Lu // *ChemCatChem.* – **2017.** – V. 19. – P. 3743-3751.
99. Yang H. Mesoporous silica nanoparticle supported PdIr bimetal catalyst for selective hydrogenation, and the significant promotional effect of Ir / H. Yang, C. Huang, F. Yang, X. Yang, L. Du, Sh. Liao // *Appl. Surf. Sci.* – **2015.** – V. 357. – P. 558-563.
100. Liu Sh. Gold supported on titania for specific monohydrogenation of dinitroaromatics in the liquid phase / Sh. Liu, X. Liu, L. Yu, Y. Liu, H. He, Y. Cao // *Green Chem.* – **2014.** – V. 16. – P. 4162–4169.
101. Martínez J. J. Hydrogenation of m-dinitrobenzene over Au catalysts on magnetic supports / J. J. Martínez, H. Rojas, L. Vargas, C. Parra, M. H. Brijaldo, F. B. Passos // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – **2014.** – V. 383–384. – P. 31–37.

102. Rojas H. Kinetics and mechanism of the hydrogenation of m-dinitrobenzene to m-phenylenediamine / H. Rojas, G. Borda, M. Brijaldo, P. Reyes, J. Valencia // *Reac. Kinet. Mech. Cat.* - **2012**. – V. 105. – Issue 2. – P. 271–284.
103. Brijaldo M. H. Hydrogenation of m-Dinitrobenzene Over Pt Supported Catalysts on TiO₂–Al₂O₃ Binary Oxides / M. H. Brijaldo, F. B. Passos, H. A. Rojas, P. Reyes // *Catal Lett.* - **2014**. – V. 144. – P.860–866.
104. Lamey D. Highly selective immobilized bimetallic Ni-Au nanoparticle catalyst for the partial hydrogenation of m-dinitrobenzene / D. Lamey, O. Beswick, F. Cárdenas-Lizana, P. J. Dyson, E. Sulman, L. Kiwi-Minsker // *Appl. Catal., A. Gen.* - **2017**. – V. 542. – P. 182–190.
105. Zhao L. Deactivation of Ni/K₂O-La₂O₃-SiO₂ catalyst in hydrogenation of m-dinitrobenzene to m-phenylenediamine / L. Zhao, J. Chen, J. Zhang // *J. Mol. Catal. A: Chem.* – **2006**. – V. 246. – P.140–145.
106. Liu Y. Effects of the Supports on Activity of Supported Nickel Catalysts for Hydrogenation of m-Dinitrobenzene to m-Phenylenediamine / Y. Liu, J. Chen, J. Zhang, J. Chin // *Chem. Eng.* – **2007**. – V. 15. – P. 63 - 67.
107. Telkar M.M. Role of a co-metal in bimetallic Ni–Pt catalyst for hydrogenation of m-dinitrobenzene to m-phenylenediamine / M.M. Telkar, J.M. Nadgeri, C.V. Rode, R.V. Chaudhar // *Appl. Cat. A: Gen.* – **2005**. – P. 23 – 30.
108. Lauwiner M. Reduction of Aromatic Nitro Compounds with Hydrazine Hydrate in the Presence of an Iron Oxide Hydroxide Catalyst. I. The Reduction of Monosubstituted Nitrobenzenes with Hydrazine Hydrate in the Presence of ferrihydrite / M. Lauwiner, P. Rys, J. Wissmann // *Appl. Cat. A: Gen.* – **1998**. – V. 172. – P. 141-148.
109. Cui X. Facile fabrication of γ -Fe₂O₃-nanoparticle modified N-doped porous carbon materials for the efficient hydrogenation of nitroaromatic compounds / X. Cui, Q. Zhang, M. Tiana, Z. Dong // *New J. Chem.* – **2017**. – V. 41. – P. 10165-10173.
110. Zhong D. K. Solar Water Oxidation by Composite Catalyst/ α -Fe₂O₃ Photoanodes / D. K. Zhong, J. Sun, H. Inumaru and D. R. Gamelin // *J. Am. Chem. Soc.* – **2009**. – V. 131. – P. 6086-6087.
111. Tadic M. Synthesis, morphology and microstructure of pomegranate-like hematite (α -Fe₂O₃) superstructure with high coercivity / M. Tadic, N. Citakovic, M. Panjan, Z. Stojanovic, D. Markovic, V. Spasojevic // *J. Alloys Compd.* – **2012**. – V. 543. – P. 118-124.
112. Zhang W.- M. Carbon Coated Fe₃O₄ Nanospindles as a Superior Anode Material for Lithium- Ion Batteries / W.- M. Zhang, X.- L. Wu, J.- S. Hu, Y.- G. Guo, L.- J. Wan // *Adv. Funct. Mater.* – **2008**. – V. 18. – P. 880-887.

113. Sayed F. N. Facile and Sustainable Synthesis of Shaped Iron Oxide Nanoparticles: Effect of Iron Precursor Salts on the Shapes of Iron Oxides / F. N. Sayed, V. Polshettiwar // *Scientific Reports* – **2015**. – V. 5. – P. 9733.
114. Diefallah El-H.M. Thermal decomposition of ammonium trioxalatoferrate (III) trihydrate in air / El-H.M. Diefallah // *Thermochimica Acta* – **1996**. – V. 290. – P. 123-132.
115. Yuan E. One-pot construction of Fe/ZSM-5 zeolites for the selective catalytic reduction of nitrogen oxides by ammonia / E. Yuan, G. Wu, W. Dai, N. Guan, L. Li. // *Catal. Sci. Technol.* – **2017**. – V. 7. – P. 3036-3044.
116. Magnacca G. Novel magnetite nanoparticles coated with waste-sourced biobased substances as sustainable and renewable adsorbing materials / G. Magnacca, A. Allera, E. Montoneri, L. Celi, D. E. Benito, L. G. Gagliardi, M. C. Gonzalez, D. O. M'artire, L. Carlos, *ACS Sust. Chem. Eng.* – **2014**. – V. 2. – P. 1518-1524.
117. Mascolo M.C. Room Temperature Co-Precipitation Synthesis of Magnetite Nanoparticles in a Large pH Window with Different Bases / M.C. Mascolo, Y. Pei, T. A. Rin // *Materials* – **2013**. – V. 6. – P. 5549-5567.
118. Bae S. Effect of NaBH₄ on properties of nanoscale zero-valent iron and its catalytic activity for reduction of p-nitrophenol / S. Bae, S. Gim, H. Kim, K. Hanna // *App.Catal.B: Environ.* - **2016**. – V. 182. – P. 541-549.
119. Teng W. Nanoscale zero-valent iron in mesoporous carbon (nZVI@C): stable nanoparticles for metal extraction and catalysis / W. Teng, J. Fan, W. Wang, N. Bai, R. Liu, Y. Liu, Y. Deng, B. Kong, J. Yang, D. Zhao, W. X. Zhang // *J. Mat. Chem. A.* – **2017**. – V. 5. – P. 4478-4485.
120. L. Li, C. Zeng, L. Ai, J. Jiang // *J. Alloys Compd.* – **2015**. – V. 639. – P. 470.
121. Hoch L. B. Carbothermal Synthesis of Carbon-supported Nanoscale Zero-valent Iron Particles for the Remediation of Hexavalent Chromium / L. B. Hoch, E. J. Mack, B. W. Hydutsky, J. M. Hershman, J. M. Skluzacek, T. E. Mallouk // *Environ. Sci. Technol.* – **2008**. – V.42. – P. 2600-2605.
122. Jamei M. R. Investigation of ultrasonic effect on synthesis of nano zero valent iron particles and comparison with conventional method / M. R. Jamei, M. R. Khosravi, B. Anvaripour // *Asia-Pac. J. Chem. Eng.* – **2013**. – V. 8. – P. 767-774.
123. Jamei M. R. A novel ultrasound assisted method in synthesis of NZVI particles / M. R. Jamei, M. R. Khosravi, B. Anvaripour // *Ultrason. Sonochem.* – **2014**. – V. 21. – P. 226-233.
124. Crane R. A. Nanoscale zero-valent iron: future prospects for an emerging water treatment technology / R. A. Crane, T. B. Scott // *J. Hazard. Mater.* – **2012**. – V. 211 – P. 112-125.

125. Li S. Solvent-free production of nanoscale zero-valent iron (nZVI) with precision milling /S. Li, W. Yan, W. X. Zhang // *Green Chem.* – **2009**. – V. 11. – P. 1618-1626.
126. Santos F. S. Synthesis and characterization of zero-valent iron nanoparticles supported on SBA-15/ F. S. Santos, F. R. Lago, L. Yokoyama, F. V. Fonseca // *j. mat. technol.* – **2017**. – V. 6. – P. 178–183.
127. Чоркендорф И. Современный катализ и химическая кинетика: Научное издание/ Чоркендорф И., Наймантсведрайт Х. – Долгопрудный: Издательский дом «Интеллект». – **2010**. – 504 с.
128. Dimas-Rivera G. L. Bimetallic Pd-Fe supported on γ -Al₂O₃ catalyst used in the ring opening of 2- methylfuran to selective formation of alcohols / G. L. Dimas-Rivera, J. Rivera De la Rosa, C. J. Lucio-Ortiz, D. X. Martínez-Vargas, L. Sandoval-Rangel, D. I. García Gutiérrez, C. S. Maldonado // *Appl. Catal. A, Gen.* – **2017**. – V. 543. – P. 133–140.
129. Raupp G.B. Mössbauer investigation of supported Fe and FeNi catalysts. I. Effect of pretreatment on particle size / G.B. Raupp, W.N. Delgass // *J. Catal.* – **1979**. – V. 58. – P. 337-347.
130. Selva P. F. Pd-Fe/SiO₂ Catalysts in the Hydrogenation of 2,4-Dinitrotoluene / P. F. Selva, M. Signoretto, M. Strukul, G. Boccuzzi, F. Benedetti, A. Canton P. Fagherazzi // *J. Catal.* - **1994**. – V.150. – Issue. 2. – P. 356-367.
131. Sitthisa S. Conversion of furfural and 2-methylpentanal on Pd/SiO₂ and Pd–Cu/SiO₂ catalysts / S. Sitthisa, T. Pham, T. Prasomsri, T. Sooknoi, R. Mallinson, D.E. Resasco // *J. Catal.* – **2011**. – V.280. – P. 17–27.
132. Xu H. Structural transformation of Pd-a-Fe₂O₃ and Pd-g- Fe₂O₃ catalysts and application in the CO oxidation reaction / H. Xu, K. Ni, X. Li, G. Fang, G. Fan // *RSC Adv.* – **2017**. – V. 7. – P. 51403-15410.
133. Kirichenko O. Evaluation of stability of silica-supported Fe–Pd and Fe–Pt nanoparticles in aerobic conditions using thermal analysis/ O. Kirichenko, G. Kapustin, V. Nissenbaum, I. Mishin, L. Kustov // *J Therm Anal Calorim* – **2014**. – V. 118. – P. 749–758.
134. Stein M. Iron Nanoparticles Supported on Chemically-Derived Graphene: Catalytic Hydrogenation with Magnetic Catalyst Separation /M. Stein, J. Wieland, P. Steurer // *Adv. Synth. Catal.* – **2011**. – V. 353. – P. 523– 27.
135. Penn D. R. Quantitative chemical analysis by ESCA / D. R. Penn // *J. Electron Spectrosc.* – **1976**. – V.9. – P. 29-40.
136. Качала В. В. Комплексное исследование структуры и механизмов получения и превращений газообразных, жидких и твердых химических систем методами масс-спектрометрии, спектроскопии ЯМР и электронной микроскопии / В. В. Качала, Л. Л.

Хемчян, А. С. Кашин, Н. В. Орлов, А. А. Грачев, С. С. Залесский, В. П. Анаников // *Успехи химии* – **2013**. – Т. 82. – С. 648-685.

137. Кашин А.С. Формирование наноразмерных покрытий и наночастиц металлов путем магнетронного распыления и их исследование методом сканирующей электронной микроскопии / А.С. Кашин, В.П. Анаников // *Изв. АН Сер. Хим.* – **2011**. - №12. – С. 2551-2556.

138. Davydov A.A., *Molecular Spectroscopy of Oxide Catalyst Surfaces*, Wiley Interscience Publ., **2003**. – 691 p.

139. Pan T.J. Diamond deposition on Fe-Cr-Al alloy substrates: Effect of native oxidation by XPS and XAS investigation / T.J. Pan, Y.S. Li, Q. Yang, D.M. Korotin, E.Z. Kurmaev, M. Sanchez-Pasten, I.S. Zhidkov, S.O. Cholakh // *J. Alloys Compd.* – **2018**. – V. 740. – P. 887-894.

140. Sgrolli N. Copper-based magnetic catalysts for alkyne oxidative homocoupling reactions / N. Sgrolli, N. Imlyhen, J. Volkman, A.M. Raspolti-Galletti, P. Serp / *Mol. Catal.* – **2017**. – V.438. – P. 143–151.

141. Wagner C.D. *Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy* / C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, J.F. Moulder // Physical Electronics Division, Eden Prairie, Minnesota, USA. – **1979**. – 190 pp.

142. Sun Y.-P. A method for the preparation of stable dispersion of zero-valent iron nanoparticles/ Y.-P. Sun, X.-Q. Li, W.-X. Zhang, H. P.Wang // *Colloids Surf., A: Physicochem. Eng. Aspects* – **2007**. – V. 308. – P. 60–66.

143. Boudart M. Surface, catalytic and magnetic properties of small iron particles: I. Preparation and characterization of samples / M. Boudart, A. Delboille, J.A. Dumesic, S. Khammouma, H. Topsøe // *J. Catal.* – **1975**. – V.37. – P.486-502.

144. Nitta Y. Partial hydrogenation of phenylacetylene on copper-promoted iron catalyst / Nitta Y., Matsugi S., Imanaka T. // *Catal. Lett.* – **1990**. – V.5. – P.67-72.

145. Nitta Y. Partial hydrogenation of alkynes and dienes on highly selective Fe-Cu/SiO₂ catalysts/ Nitta Y, Hiramatsy Y, Okamoto Y and Imanaka T. // *New Frontiers in Catalysis. Elsevier Science Publishers.* – **1993**. - P. 2333 - 2336.

146. Kirichenko O.A. Genesis of phase composition of supported Al-Fe-O catalysts/ Kirichenko O.A., Ushakov V.A., Poluboyarov V.A. // *React. Kinet. Catal. Lett.* – **1993**. – V.51. – P. 167– 175.

147. Gabelica Z. Thermal degradation of iron chelate complexes adsorbed on mesoporous silica and alumina/ Gabelica Z., Charmot A., Vataj R., Soulimane R., Barrault J., Valange S. // *J Therm Anal Cal.* – **2009**. – V. 95. – P. 445–454.

148. Ding Z. Thermal activation of copper nitrate/ Ding Z., Martens W., Frost R. L.// *J Mater Sci Lett.* – **2002.** – V. 21. – P. 1415–1417.
149. Radovanovic S.B.C. Thermal behavior of Cu(II)-urea complex / Radovanovic B. C., Premovic P. I.// *J Therm Anal.* – **1992.** – V.38. – P. 715-719.
150. Lundstrom A. Urea decomposition and HNCO hydrolysis studied over titanium dioxide, Fe-beta and g-alumina/ Lundström A., Snelling T., Morsing P., Gabrielsson P., Senar E., Olsson L. // *Appl Catal. B.* – **2011.** – V. 106 – P. 273–279.
151. Geus J.W. Preparation of Supported Catalysts by Deposition–Precipitation/ Geus J.W, van Dillen A.J. // In: Ertl G, Knözinger H, Schüth F, Weitkamp J (Eds.). Handbook of Heterogeneous Catalysis, vol. 1, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, **2008**, pp. 428-467.
152. Ghose J. Studied on the thermal decomposition of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ / Ghose J., Kanungo A.// *J Therm Anal.* – **1981.** – V. 20. – P. 459-462.
153. Van der Grift C.J.G. Characterization of silica-supported copper catalysts by means of temperature-programmed reduction/ Van der Grift C.J.G, Mulder A, Geus J.W. // *Appl Catal.* – **1990.** – V.60. – P. 181.
154. Van der Grift C.J.G. Preparation of silica-supported copper catalysts by means of deposition-precipitation. / Van der Grift C.J.G., Elberse P.A., Mulder A., Geus J. W. // *Appl Catal.* – **1990.** – V.59. – P. 275.
155. Van der Grift C.J.G. The reduction behavior of silica-supported copper catalysts prepared by deposition-precipitation / Van der Grift C.J.G., Wielers A.F.H., Mulder A, Geus J.W // *Thermochim Acta.* – **1990.** – V.171. – P. 95-113.
156. Jeon G.S. Effect of iron on Cu/SiO₂ catalysts for the dehydrogenation of cyclohexanol to cyclohexanone/ Jeon G.S., Chung J.S.// *Korean J Chem Eng.* – **1997.** – V. 14. – P. 49-58.
157. Rajić N. On the thermal decompositions of the trivalent trioxalato complexes of Al, Cr, Mn, Fe and Co/ Rajić N., Stojakovic D., Gabrovšek R. // *J Therm Anal Calorim.* – **2001.** – V. 63. – P. 191–195.
158. Pike J. Formation of stable Cu₂O from reduction of CuO nanoparticles/ Pike J., Chan S.-W., Zhang F., Wang X., Hanson J.// *Appl Catal A: General.* – **2006.** – V. 303. – P. 273–277.
159. M. D dos Santos. Thermal decomposition of precursors and iron oxide properties. Influence of promoters (Mn and Cu) and preparation method/ M. D dos Santos, M.O.da Guarda Souza. // *J Therm Anal Calorim.* – **2016.** – V. 123. – P. 955–963.
160. Drakshayani D.N. Reactivity with hydrogen of pure iron oxide and of iron oxides doped with oxides of Mn, Co, Ni and Cu/ Drakshayani D.N., Mallya R.M.// *J Therm Anal.* – **1991.** – V. 37. – P. 891-906.

161. Shi X. Synergistic effect of nitrogen-doped carbon-nanotube-supported Cu–Fe catalyst for the synthesis of higher alcohols from syngas / X. Shi, H. Yu, S. Gao, X. Li, H. Fang, R. Li, Y. Li, L. Zhang, X. Liang, Y. Yua // *Fuel* - **2017**. – V.210. – P. 241–248.
162. Nikolaev S.A. The effect of metal deposition order on the synergistic activity of Au–Cu and Au–Ce metal oxide catalysts for CO oxidation / S.A. Nikolaev, E.V. Golubina, I.N. Krotova, M.I. Shilina, A.V. Chistyakov, V.V. Kriventsov // *Appl. Catal. B.* – **2015**. – V.168-169. – P.303-312.
163. Lietz G. Double promotion of palladium/silica catalysts by iron and magnesium oxide in the synthesis of methanol from carbon monoxide and hydrogen / G. Lietz, M. Mimz, J. Völter, K. Lázár, Gucci L. // *Appl Catal.* – **1988**. – V. 45. – P.71-83.
164. Lingaiah N. Structure and activity of microwave irradiated silica supported Pd–Fe bimetallic catalysts in the hydrodechlorination of chlorobenzene / N. Lingaiah, P.S. Sai Prasad, P. Kanta Rao, F.J. Berry, L.E. Smart // *Catal. Com.* – **2002**. – V.3. – P. 391-397.
165. Juszczak W. Reaction of 2,2-dimethylpropane with dihydrogen over silica-supported PdFe catalysts / W. Juszczak, J. Pielaszek, Z. Karpiński, F. Pinna // *Appl Catal A Gen.* – **1996**. – V.144. – P. 281-291.
166. Boccuzzi F. Surface composition of Pd–Fe catalysts supported on silica / F. Boccuzzi, E. Guglielminotti, F. Pinna, M. Signoretto // *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* – **1995**. – V.91. – P. 3237-3244.
167. Voog E.H. XPS analysis of palladium oxide layers and particles / E.H. Voog, A.J.M. Mens, O.L.J. Gijzeman, J.W. Geu // *Surf. Sci.* – **1996**. – V.350. – P. 21-31.
168. Beketov G. XPS structural characterization of Pd/SiO₂ catalysts prepared by cogelation / G. Beketov, B. Heinrichs, J.-P. Pirard, S. Chenakin, N. Kruse // *Appl. Surf. Sci.* – **2013**. – V.287. – P.293–298.
169. Hoflund G.B. ELS and XPS study of Pd/PdO methane oxidation catalysts / G.B. Hoflund, H. A. E.Hagelin, J. F.Weaver, G. N. Salaita // *Appl. Surf. Sci.* – **2003**.- V.205. – P.102-112.
170. Bond G.C. Metal-catalysed reactions of hydrocarbon / Geoffrey C. Bond // Springer. Fundamental and applied catalysis. – **2005**. – 676 pp.

Приложение 1. Результаты селективного гидрирования С≡С связи на палладийсодержащих катализаторах

Катализатор	Характеристика наночастиц	Условия реакции	Конверсия субстрата, %	Селективность по целевому продукту, %	Источник
0.5Pd/TiS (BASF NanoSelect)	TEM: $d_{\text{нч}} = 10$ нм	50 мг кат, растворитель-этанол (100 мл), 5 мл 3-гексин-1-ол, 30 °С, 0.3 МПа, 40 мин	3-гексин-1-ол: 97	3-гексен-1-ол: 99	40
Катализатор Линдлара		0.25 мол%Pd/ФА, растворитель - этанол, 25 °С, 0.1 МПа H ₂ , 80 мин реакции	ФА: 100	Стирол: 81,1	41
3Pd/Fe-N/C	TEM: $d_{\text{нч}} = 3 - 4$ нм, XPS: Pd ²⁺ , Pd ⁰		ФА: 100	Стирол: 96,2	
5Pd/C			ФА: 100	Стирол: 67,2	
9.1Pd/SiO ₂	TEM: $d_{\text{нч}} = 1-3$ нм	Растворитель - этанол, 25 °С, 1 атм H ₂ , 20 мг кат, 4.55 ммоль ФА, 120 мин	ФА: 85	Стирол: 95	42
3%Pd/дендример	TEM: $d_{\text{нч}} = 4-5$ нм XPS: Pd ⁰ , Pd ⁰ /PdO _x , Pd ²⁺ , PdO _x ,	15430 моль/моль ФА/Pd, 80 °С, 10 атм H ₂ , 15 мин	ФА: 100	Стирол: 96	43
PdAg/дендример		7780 моль/моль ФА/Pd, 80 °С, 30 атм H ₂ , 15 мин	ФА: 98	Стирол: 91	44

0.5Pd/ γ -Al ₂ O ₃	ТЕМ: d _{нч} = 4-5 нм	0.15 г кат., m _{ФА} = 5 г, растворитель - этанол, 40 °С, 0.1 МПа Н ₂ , 120 мин реакции	ФА: 100	Стирол: 30	45
0.4Pd-1.9Cu/ γ -Al ₂ O ₃	ТЕМ: d _{нч} = 5 нм		ФА: 100	Стирол: 80	
0.4Pd-1.8Zn/ γ -Al ₂ O ₃	ТЕМ: d _{нч} = 6-7 нм		ФА: 100	Стирол: 83	
1%Pd/бемит (γ -AlO(OH)·nH ₂ O, 60% Al ₂ O ₃)		0.58 ммоль ФА в 50 мл гексана или этанола, 5 мг кат-ра, 25 °С, 0.1 МПа Н ₂ , 70 мин	ФА: 94	Стирол: 90	46
0.5%Pd/ α -Al ₂ O ₃	ТЕМ: d _{нч} = 8-9 нм	6,8 мл ФА в 88 мл этанола, 0.3 г кат-ра, 50 °С, 0.1 МПа Н ₂ , 1000 об/мин,	ФА: 99 Нач. скорость – 6.45*10 ⁻⁵ моль/Г _{кат-ра} *с	Стирол: 55	47
3%Pd/SBA-15	ТЕМ: d _{нч} = 5-6 нм	5 ммоль ФА, 20 мг кат-ра, без растворителя, 1 атм Н ₂ , 30 С, 80-150 мин	ФА: 94 Гексин – 1: 94,5	Стирол: 95 Гексен – 1: 99	48
3%Pd/С (носитель пористой структуры)	ТЕМ: d _{нч} = 7-9 нм XPS: Pd ⁰	20 °С, 0.3 МПа Н ₂ , скорость потока по Н ₂ – 12 мл/мин, скорость потока по ФА – 0.9 мл/мин	ФА: 93	Стирол: 62	49
Pd-Co/С	ТЕМ: d _{нч} = 9-10 нм	5 мл метанола, 5 мл 1,4-диоксана, 1 ммоль ФА, 10 мг кат-ра, 30 °С, 0.1 МПа Н ₂ , 105 мин	ФА: 90	Стирол: 80	50

	XPS: Pd ⁰				
Fe ₃ O ₄ @SiO ₂ /0.3Pd-1.8Zn	ТЕМ: d _{нч} = 5-6 нм	140 мин	ФА: 99.5	Стирол: 86	51
SiO ₂ @CuFe ₂ O ₄ -Pd		0.43 мол%Pd/ФА, 0.1 МПа Н ₂	ФА: 98	Стирол: 98	52
1%Pd/MOF - 5	ТЕМ: d _{нч} = 1-2 нм	ФА:Pd = 479:1, Растворитель – метанол, 0.1 г кат, 20 °С, 0.1 МПа Н ₂	ФА: 98	Стирол: 90	53
1Pd-1In/MgAl ₂ O ₄	ТЕМ: d _{нч} = 6 нм	Субстрат:Pd = 4000, растворитель – гексан, 1МПа Н ₂ , 25 °С	ФА: 100 Дифенилацетилен: 100 1-фенил-1-пропин: 90	Стирол: 62 Дифенилэтилен: 88 1-фенил – 1 – пропен: 90	54
PdCu ₂ /Al ₂ O ₃		Субстрат:Pd = 4000, растворитель – гексан, 1 МПа Н ₂ , 25 °С	ФА: 95 Дифенилацетилен: 95	Стирол: 90 Дифенилэтилен: 93	55
Pd-Ag ₂ /γ-Al ₂ O ₃		C≡0,160M m _{кат} = 2.5 мг, растворитель – гексан, 1 МПа Н ₂ , 25 °С	ФА: 85 Дифенилацетилен: 82	Стирол: 91 Дифенилэтилен: 92	56

Приложение 2. Катализаторы гидрирования нитросоединений.

Состав	Субстрат	Растворитель, мл	$C_{\text{субстр}}$	$m_{\text{кат}}$, мг	T, °C	Восстановитель	τ , ч	$X_{\text{субстр}}$, %	TOF, ч ⁻¹	СВ-ва, %	$\eta_{\text{в-ва}}$, %	Ссылка
Pd/C	НБ	Метанол, 100 мл	0.78 М		30-70	pH ₂ 2-4 МПа	3.5	100		Анили н - 100		58
Pd/C-N	НБ	Без растворителя	20 ммоль	20	40	pH ₂ 1 МПа	3.5	100	1681	НА:99		95
Pd/NiO	НБ	Этанол, 2 мл	1 ммоль	20	25	pH ₂ 0,1 МПа	1	100			НА: 99	96
Pd/Fe ₃ O ₄	НБ	Этанол, 2 мл	1 ммоль	10	25	pH ₂ 0.1 МПа	2	100			НА: 99	97
2.5%Pd/CeO ₂	НБ	Без растворителя	10 ммоль	16	40	pH ₂ 6 МПа	1	99	4428 6	НА: 99		98
PdIr/SiO ₂	НБ	Этанол, 10 мл	1 г	20 $m_{\text{NB}}/m_{\text{Pd}} =$ 2500:1	25	pH ₂ 0.9 МПа	0.5	99		НА: 99		99

Ru- SnO _x /Al ₂ O ₃ - 2%	м-ДНБ	Этанол, 20 мл	0.02 ммоль	20	100	pH ₂ 4 МПа	6	98		м-НА: 97		57
Au/TiO ₂	о-ДНБ	Этанол, 5 мл	0.5 ммоль	0.5 моль % по отношению к ДНБ	60	pH ₂ 3 МПа	7.5	99		о-НА: 83		100
1Au/Fe ₃ O ₄ - SiO ₂	м -ДНБ	Этанол, 25 мл	0.02 М	100	90	pH ₂ 4 МПа	2	100			м- ФДА: 88	101
1Au/Fe ₃ O ₄							2	100			м- ФДА: 91	
5%Pt/TiO ₂	м-ДНБ	Этанол, 50мл	0.1 М	-	90	pH ₂ 0.82 МПа	7	100			М- ФДА: 80	102

Pt/TiO ₂ -Al ₂ O ₃	м-ДНБ	Этанол, 100 мл	0.1 М	100	70	pH ₂ 0.82 МПа	7	98			м- ФДА: 98	103
Ni-Au/C	м-ДНБ	Метанол, 80 мл	0.0037М	15-30	150	pH ₂ 0.6 МПа		99	1,9 мин- 1	м-НА: 98		104
20%Ni/SiO ₂ 5%Ni/TiO ₂	п-ДНБ	ТГФ	0.4 г	200	90 100	pH ₂ 1.3 МПа	1.2 1.1	99.9		п- ФДА: 52 п- ФДА: 54		84
Ni/K ₂ O- La ₂ O ₃ -SiO ₂	м-ДНБ	Этанол, 100мл	2.4 (40г)	1.2	100	pH ₂ 3 МПа	6	99.9		м- ФДА: 99.6		105
20%Ni/SiO ₂	м-ДНБ	Этанол, 100 мл	2.72 г	0.27	100	pH ₂ 2.6 МПа	6	97.3			м- ФДА: 95.1	106
20%Ni/TiO ₂								83.6			м- ФДА: 21.8	

20%Ni/диато мит								50.3			м- ФДА: 7	
20%Ni/MgO								3.5			м- ФДА: 0.2	
20%Ni/Al ₂ O ₃								4.8			м- ФДА: 0.8	
10%Ni– 0.25%Pt/C	м-ДНБ	Метанол (объема нет)	0.31кмоль/ м ³	C _{кат} = 0.86 г/см ³	120	pH ₂ 3.44 МПа		100	111. 4	м- ФДА: 99,2	107	
10%Ni/C								100	11.2 3	м- ФДА: 46		
10%Ni– 0.25%Pt/C	п-ДНБ							100	623	п- ФДА: 99,2		
10%Ni/C								100	66.2	п- ФДА: 89		

β -FeO(OH)	м-ДНБ	Этанол, 100 мл	10 ммоль	300	65	15 ммоль гидразин гидрат	13 0 ми н	100			м-НА: 99	108
«ИммFe-ИЖ»	п-ДНБ	8 мл этиленглико ля	1mM	3 %мол.	110	3 мл гидразин гидрата	12	88		п-НА: 99		94
γ -Fe ₂ O ₃ /C-N γ -Fe ₂ O ₃ /SiO ₂	НБ	Этанол, 5 мл	1 ммоль	10	80	4 mmol N ₂ H ₄ ·H ₂ O	30 ми н	99.9 6.97	311. 8 27.7	АН:10 0 АН:10 0		109
8%Fe ₂ O ₃ /C	НБ	Этанол, 100 мл	0.126 M	2 моль%	60	Гидразин гидрат/НБ = 3 моль/моль	90	95		АН:10 0		67

Приложение 3.

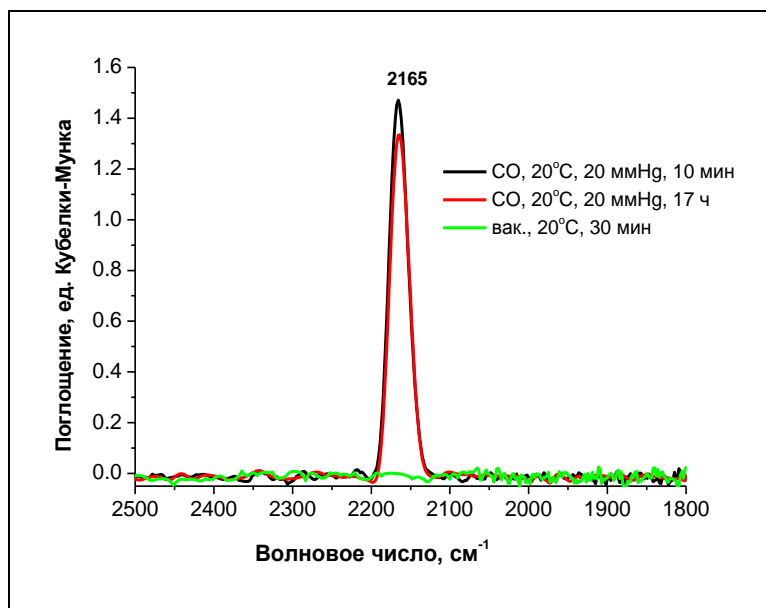


Рисунок 1. Спектры образца 8Fe/HS-250С, обработанного в вакууме при 350 °С, в районе валентных колебаний СО.

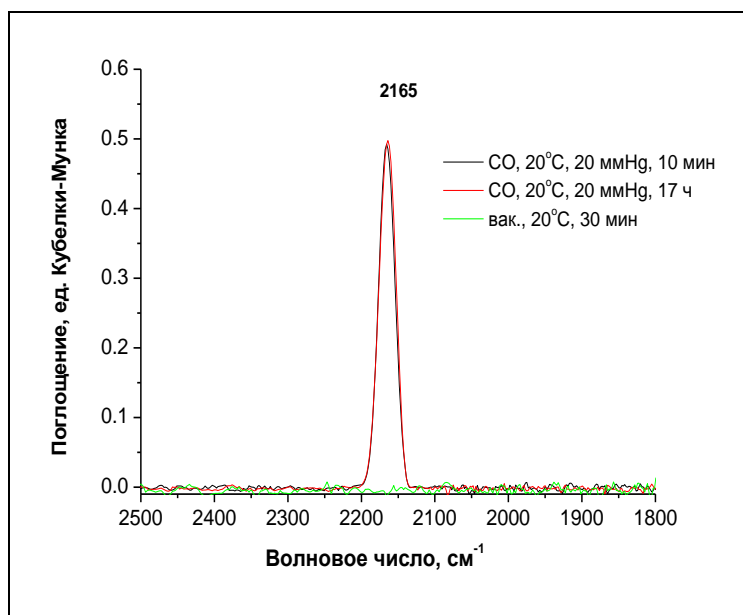


Рисунок 2. Спектры образца 8Fe/HS-350С, обработанного в вакууме при 350 °С, в районе валентных колебаний СО.

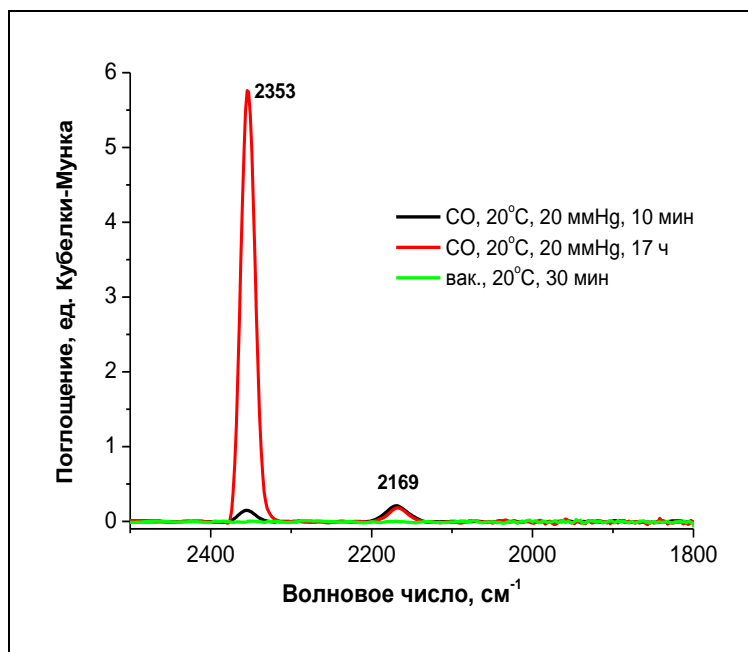


Рисунок 3. Спектры образца 8Fe/HS-400С, обработанного в вакууме при 350 °С, в районе валентных колебаний СО.

Список используемых сокращений и условных обозначений

РФА	Рентгенофазовый анализ
СЭМ (СЭМ-ЭДС)	Сканирующая электронная микроскопия (с использованием энергодисперсионного рентгеновского спектрометра)
ПЭМ	Просвечивающая электронная микроскопия
DRIFTS (Diffuse reflectance infrared fourier transform spectroscopy)	Инфракрасная спектроскопия диффузного отражения
РФЭС	Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия
ТПВ-Н ₂	Термопрограммируемое восстановление водородом
ТГ-ДТА	Термогравиметрический анализ
ТПВ-Н ₂	Термопрограммируемое восстановление водородом
ТГ-ДТА	Термогравиметрический анализ
DPU (deposition-precipitation with urea)	Метод нанесения металла его осаждением мочевиной
SDU	Метод нанесения металла пропиткой с мочевиной
ФА	Фенилацетилен
Ст	Стирол
ДМЭК	Диметилэтинилкарбинол (2-метил-1,3-бутин-2-ол)
ДМВК	Диметилвинилкарбинол (2-метил-1,3-бутен-2-ол)
п-ДНБ	п-динитробензол
п-НА	п-нитроанилин
п-ФДА	п-фенилендиамин
ТГФ	Тетрагидрофуран

Выражаю искреннюю благодарность своему научному руководителю д.х.н., проф. Кустову Леониду Модестовичу за предоставленную интересную тему для исследований 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 коллектив лаборатории № 14 ИОХ РАН за 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).