

**Стрекалова Анна Алексеевна**

«Медьсодержащие катализаторы для селективного гидрирования непредельных соединений и сложных эфиров»

Шифр специальности –1.4.14. – Кинетика и катализ

Химические науки

Шифр диссертационного совета 24.1.092.02

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

119991, Москва, Ленинский проспект, 47

Тел.:(499) 137-13-79

E-mail: [sci-secr@ioc.ac.ru](mailto:sci-secr@ioc.ac.ru)

Дата размещения полного текста диссертации на сайте Института <http://zioc.ru/>

18 августа 2023 года

Дата приема к защите

28 августа 2023 года

Дата размещения автореферата на сайте ВАК <https://vak.minobrnauki.gov.ru>

30 августа 2023 года

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

---

*На правах рукописи*



**Стрекалова Анна Алексеевна**

**Медьсодержащие катализаторы для селективного гидрирования  
непредельных соединений и сложных эфиров**

1.4.14. – Кинетика и катализ

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

**Москва - 2023**

Работа выполнена в Лаборатории разработки и исследования полифункциональных катализаторов № 14 Федерального государственного бюджетного учреждения науки Института органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН) и в Лаборатории нанохимии и экологии НИТУ МИСИС

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

Официальные оппоненты **Михаленко Ирина Ивановна**  
доктор химических наук, профессор кафедры физической и коллоидной химии Российского университета дружбы народов им. Патриса Лумумбы

**Акопян Аргам Виликович**  
доктор химических наук, доцент кафедры химии нефти и органического катализа Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова

Ведущая организация Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тверской государственный технический университет» (ТвГТУ)

Защита диссертации состоится «07» ноября 2023 г. в 11<sup>00</sup> часов на заседании Диссертационного совета 24.1.092.02 в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте органической химии им. Н. Д. Зелинского Российской академии наук (ИОХ РАН) по адресу: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, 47.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ИОХ РАН и на сайте ИОХ РАН  
<http://zioc.ru/>.

Автореферат разослан «20» сентября 2023 года

Ваш отзыв в двух экземплярах, заверенный гербовой печатью, просим направлять по адресу: 119991, г. Москва, Ленинский проспект, 47, ученому секретарю Диссертационного совета ИОХ РАН.

Ученый секретарь  
Диссертационного совета 24.1.092.02  
Кандидат химических наук



Е. А. Редина

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы

Процессы селективного парциального гидрирования лежат в основе производства большого числа ценных соединений, находящихся применение в основном и тонком органическом синтезе. Продукты селективного гидрирования сложных эфиров и непредельных соединений, а именно соответствующие непредельные спирты и алкены, применяются в ряде индустриальных процессов. Непредельные спирты имеют перспективу в использовании в качестве топлива и могут являться альтернативой существующим топливам, а также широко используются в качестве промежуточных продуктов для синтеза фармацевтических препаратов и различных растворителей. Алкены, получаемые селективным гидрированием ненасыщенных тройных  $C\equiv C$  связей, в свою очередь являются ценными полупродуктами для нефтехимической, химической и фармацевтических отраслей.

Существующие промышленные процессы получения спиртов и алкенов требуют серьезной модернизации в соответствии с принципами «зеленой» химии и разработкой экологичных систем, поскольку не позволяют получать важные органические соединения с меньшими энергетическими и экономическими затратами и высокой экологической эффективностью. Наиболее часто спирты из эфиров получают путем селективного восстановления с использованием стехиометрических восстановителей, таких как комплексные гидриды и бораты натрия и лития, которые небезопасны и приводят к образованию большого количества отходов, либо в присутствии токсичных катализаторов на основе хромитов меди и цинка (катализаторы Адкинса), которые проявляют эффективность лишь при высоких температурах реакции до  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$  и давлении водорода около  $20\text{ МПа}$ . Селективное каталитическое гидрирование ненасыщенных тройных  $C\equiv C$  связей в двойную  $C=C$  связь протекает, как правило, при использовании катализаторов на базе благородных металлов, в первую очередь из-за их способности к высокой реакционной активности, а также с применением катализатора Линдлара, который представляет собой  $5\%\text{Pd}$ , нанесенного на  $\text{CaCO}_3$ , травленный комплексами свинца и хинолином, недостатком которого являются повышенное содержание активного компонента, быстрая дезактивация в ходе реакции, а также токсичность.

В связи с этим, за последние десять лет значительно увеличилось число публикаций по оптимизации процессов селективной конверсии как сложных эфиров на гетерогенных катализаторах с получением различных спиртов, так и алкинов с образованием соответствующих алкенов.

Медьсодержащие катализаторы находят широкое применение и успешно используются в ряде промышленных процессов, таких как: окисление, аминирование, гидрирование, а также

этоксילирование, метатезис и изомеризация эфиров жирных кислот. Однако существующие на сегодняшний день медьсодержащие катализаторы активны только при высоком содержании в катализаторе активного компонента - Cu (до 40 масс. %), что способствует быстрой дезактивации катализатора в высокотемпературном процессе, происходящей за счет спекания крупных наночастиц Cu. Несмотря на высокую селективность существующих медьсодержащих катализаторов в процессах гидрирования различных классов соединений, разработка более эффективных и стабильных катализаторов в высокотемпературных областях реакции с пониженным содержанием активного компонента, проявляющих высокую каталитическую активность и селективность в реакциях гидрирования сложных эфиров и непредельных соединений, является актуальной и практически важной задачей.

С этой точки зрения в научной литературе повышенный интерес уделяется разработке новых биметаллических медьсодержащих катализаторов путем варьирования как способа синтеза катализаторов, так и состава активных компонентов и природы носителя ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Одной из причин является высокая распространенность меди в природе, ее сравнительно низкая стоимость, а также низкая токсичность получаемых из нее катализаторов. Вместе с тем катализаторы на основе наночастиц меди и ее оксидов проявляют высокую активность в реакциях гидрирования связи  $\text{C}=\text{O}$  в таких соединениях, как альдегиды, кетоны, сложные эфиры, карбоновые кислоты; в свою очередь, селективность данных процессов можно значительно повысить за счет введения промоторов.

Возрастающий научный и практический интерес к получению двухатомных и длинноцепочечных спиртов, а также алкенов различного строения из возобновляемого сырья, делает актуальным поиск новых подходов к получению и использованию эффективных экономически доступных каталитических систем.

В связи с вышеперечисленными факторами вектор настоящей работы был направлен на разработку новых подходов к получению более эффективных нанесенных медьсодержащих катализаторов для гидрирования  $\text{C}\equiv\text{C}$  связей с образованием  $\text{C}=\text{C}$  связи, а также для конверсии сложных эфиров до спиртов в качестве перспективной альтернативы дорогостоящим катализаторам гидрирования, полученным на основе благородных металлов.

**Цель работы** заключалась в разработке медьсодержащих каталитических систем для процессов селективного гидрирования ацетиленовых соединений до соответствующих алкенов и конверсии сложных эфиров до соответствующих спиртов в мягких условиях проведения процесса.

Для осуществления научно-исследовательской работы были поставлены следующие **задачи**:

- 1) разработать методики синтеза эффективных нанесенных моно- и биметаллических катализаторов (Pt-Cu, Fe-Cu) с содержанием благородного металла не более 1 масс.%, нанесенных на оксидные носители -  $\text{SiO}_2$  и  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ;
- 2) охарактеризовать полученные системы современными физико-химическими методами анализа (ТПВ- $\text{H}_2$ , РФА, ПЭМ, ИКСДО-СО, РФЭС);
- 3) исследовать каталитическую активность полученных образцов катализаторов в реакциях жидкофазного селективного гидрирования  $\text{C}\equiv\text{C}$  связи, на примере гидрирования фенилацетилена (ФА) до стирола и диметилэтинилкарбинола (ДМЭК) до диметилвинилкарбинола (ДМВК), в реакции гидрирования сложного эфира диметилосалата (ДМО) до этиленгликоля (ЭГ), а также в конверсии изопренилацетата до изопренола.

### **Научная новизна и практическая значимость работы**

В рамках научного исследования синтезирован ряд новых нанесенных моно- и биметаллических медьсодержащих катализаторов –  $\text{Cu}/\text{SiO}_2$ ,  $\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pt-Cu}/\text{SiO}_2$ ,  $\text{Pt-Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe-Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe-Cu}/\text{SiO}_2$ , которые проявили высокую активность и селективность в превращении ФА с образованием стирола, а так же в конверсии изопренилацетата до изопренола. С помощью комплекса физико-химических методов анализа изучен процесс формирования активных фаз как в моно-, так и в биметаллических медьсодержащих катализаторах на оксидных носителях -  $\text{SiO}_2$  и  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , имеющих близкие текстурные характеристики. Установлено, что условия термической обработки и метод приготовления катализаторов влияют на морфологию и фазовый состав нанесенных медьсодержащих катализаторов.

Разработан биметаллический катализатор  $1\%\text{Pt-1}\%\text{Cu}/\text{SiO}_2$  для селективного гидрирования ФА до стирола. Обнаружено, что его активность и селективность по стиrolу зависят от состояния нанесенных металлов и взаимодействия Cu и Pt в биметаллических частицах.

В работе показано, что биметаллические железо-медные катализаторы активны в конверсии изопренилацетата с образованием изопренола в мягких условиях реакции (170 °С, 2 МПа). Установлено, что  $\text{Fe-Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  катализатор, не содержащий в своем составе благородных металлов, позволяет осуществить конверсию изопренилацетата с высокой селективностью по изопренолу (82 %).

### **Личный вклад соискателя**

Стрекаловой А. А. проведен анализ современной научной литературы, который четко позволил определить возможные направления в постановке задач и целей квалификационной диссертационной работы, изучены методики синтеза и проведения реакций с участием водорода

в приведенной литературе, выполнен самостоятельный синтез серий образцов катализаторов различного состава, проведены испытания каталитической активности, проведено обобщение интерпретации полученных данных физико-химических методов анализа.

Автор, Стрекалова А. А., принимала участие в качестве исполнителя в гранте Президента Российской Федерации для государственной поддержки молодых российских ученых – кандидатов наук (соглашение 075-15-2021-335), а также в проектах РФФИ, РНФ и Минобрнауки России. Основные результаты исследования были представлены Стрекаловой А. А. на российских и международных конференциях для молодых ученых и аспирантов, а также автором были подготовлены статьи к публикации в рецензируемых научных изданиях, получен 1 патент.

### **Степень достоверности и апробация работы**

Получена серия нанесенных гетерогенных моно- и биметаллических медьсодержащих катализаторов, которые были охарактеризованы физико-химическими методами анализа (ТПВ-Н<sub>2</sub>, РФА, ИКСДО-СО, ПЭМ, РФЭС). Реакции жидкофазного и газофазного гидрирования проводили на лабораторном оборудовании, продукты реакции селективного гидрирования анализировали методом газожидкостной хроматографии с внутренним стандартом.

Основные результаты работы представлены на международных и всероссийских конференциях в виде 6 докладов: Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2020» (10-27 ноября, 2020, Москва); Шестой междисциплинарный научный форум с международным участием “Новые материалы и перспективные технологии” (23-27 ноября, 2020, Москва); IV Российский конгресс по катализу «РОСКАТАЛИЗ» (20-25 сентября, 2021, Казань); IX Молодежная конференция ИОХ РАН, посвященная 160-летию со дня рождения академика Н.Д. Зелинского (11-12 ноября, 2021, Москва); Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2022» секция “Химия” (11-22 апреля, 2022, Москва); VII International School-Conference for Young Scientists. Catalysis: from Science to Industry (11-15 October, 2022, Tomsk).

Публикации. По результатам исследования опубликовано 7 статей в ведущих рецензируемых научных журналах, из которых 4 публикации входят журналы первого квартиля.

### **Объем и структура работы**

Диссертация изложена на 116 страницах, состоит из введения, литературного обзора, экспериментальной части, обсуждения результатов, выводов, списка литературы, списка сокращений и условных обозначений. Список литературы насчитывает 193 источника.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обоснована актуальность проблемы, поставлена цель исследования, обозначены задачи, обсуждены научная и практическая значимость результатов.

В **Главе 1** представлен обзор современной научной литературы, охватывающий возможные исследования в области селективного гидрирования сложных эфиров и непредельных соединений. Показано, что медьсодержащие катализаторы рассматриваются в качестве перспективных каталитических систем. Особое внимание в обзоре уделено наиболее эффективным методам синтеза катализаторов на основе наночастиц меди.

В **Главе 2** приведены методики синтеза нанесенных моно- и биметаллических катализаторов (Cu, Pt-Cu, Fe-Cu) на оксидные носители  $\text{SiO}_2$  и  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и описаны методы исследования их физико-химических и каталитических свойств.

Состав и строение синтезированных образцов, полученных в настоящей работе, были подтверждены следующими современными физико-химическими методами анализа: порошковым рентгенофазовым анализом (РФА), просвечивающей электронной микроскопией (ПЭМ), температурно-программированным восстановлением водородом (ТПВ- $\text{H}_2$ ), инфракрасной спектроскопией диффузного отражения с использованием CO в качестве молекулы-зонда (ИКСДО-CO), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопией (РФЭС).

Исследование каталитических свойств синтезированных нанесенных катализаторов Pt-Cu и Fe-Cu в реакциях жидкофазного гидрирования ФА до стирола, ДМЭК до ДМВК и конверсии изопренилацетата до изопренола, изучали в реакторе автоклавного типа под давлением водорода в мягких условиях реакции (в реакции гидрирования ФА давление  $\text{H}_2$  0,5 МПа, температура 50-70 °С, в реакции гидрирования ДМЭК давление  $\text{H}_2$  1,3 МПа, температура 150 °С, а в конверсии изопренилацетата давление 2 МПа, температура 170°С). Анализ проб реакционной смеси проводили методом газожидкостной хроматографии (ГЖХ). Каталитические свойства катализаторов Pt-Cu/ $\text{SiO}_2$  и Fe-Cu/ $\text{SiO}_2$  изучали на проточной установке в реакции гидрирования ДМО до ЭГ при температурах 160-200 °С и давлении водорода 3 МПа.

В **Главе 3** описаны и обобщены результаты исследований синтезированных медьсодержащих катализаторов физико-химическими методами и их каталитических свойств в селективном гидрировании сложных эфиров и непредельных соединений.

### Основные особенности синтезированных образцов

В настоящей работе синтезированы три серии образцов, отличающихся методикой приготовления, представленные в Таблице 1.

**Таблица 1** - Серия нанесенных медь-платиновых и железо-медных катализаторов.

Образец	Метод синтеза	Прекурсоры	Дополнительная термическая обработка
1%Cu/SiO <sub>2</sub>	Пропитка	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=1 М	Прокаливание в атмосфере воздуха при 300 °С, восстановление в H <sub>2</sub> при 300 °С
5% Cu/SiO <sub>2</sub>			
1% Cu/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
5% Cu/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
0,5%Fe/SiO <sub>2</sub>	Пропитка	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C=1 М	Прокаливание в атмосфере воздуха при 300 °С
1% Fe/SiO <sub>2</sub>			
5% Fe/SiO <sub>2</sub>			
0,5%Fe/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
1%Fe/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
5%Fe/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
1%Pt/SiO <sub>2</sub>	Пропитка	H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub> C=0,01 М	Прокаливание в атмосфере воздуха при 300 °С, восстановление в H <sub>2</sub> при 300 °С
0,5% Fe- 5% Cu/SiO <sub>2</sub>	Последовательная пропитка	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Прокаливание в атмосфере воздуха при 300 °С
0,5% Fe- 5% Cu/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
1% Fe-1% Cu/SiO <sub>2</sub>			
1% Fe-1% Cu/ γ- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
5% Fe-5% Cu/SiO <sub>2</sub>			
5% Fe-5% Cu/ γ- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>			
1% Pt-1% Cu/SiO <sub>2</sub>	Последовательная пропитка	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	Прокаливание в атмосфере воздуха при 300 °С, восстановление в H <sub>2</sub>

1%Pt-5% Cu/SiO <sub>2</sub>			при 400 °С
1% Cu/SiO <sub>2</sub>	Осаждение	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=1 M	Прокаливание в атмосфере воздуха при 300 °С, восстановление в H <sub>2</sub> при 300 °С
5% Cu/SiO <sub>2</sub>			
0,5% Fe – 5% Cu/SiO <sub>2</sub>	Соосаждение	Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Прокаливание в атмосфере воздуха при 300 °С
5% Fe – 5% Cu/SiO <sub>2</sub>			
1%Pt-1% Cu/SiO <sub>2</sub>	Редокс-метод	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> H <sub>2</sub> PtCl <sub>6</sub>	

### Селективное каталитическое гидрирование непредельных соединений и сложных эфиров

Гидрирование кратных связей C≡C является ключевым этапом в синтезе многих ценных органических соединений. Например, селективное гидрирование ФА представляет большой практический интерес, поскольку основной продукт реакции стирол, является одним из самых крупнотоннажных продуктов нефтехимической промышленности (Схема 1). При синтезе стирола ФА, образующийся на стадии дегидрирования этилбензола (ЭБ), является неблагоприятной примесью в стирольной фракции, поскольку инициирует неконтролируемый рост полимерной цепи при получении полистирола, значительно ухудшает качество готового продукта, а также дезактивирует катализаторы полимеризации. Стирольная фракция очищается от примесей ФА путем селективного каталитического гидрирования.

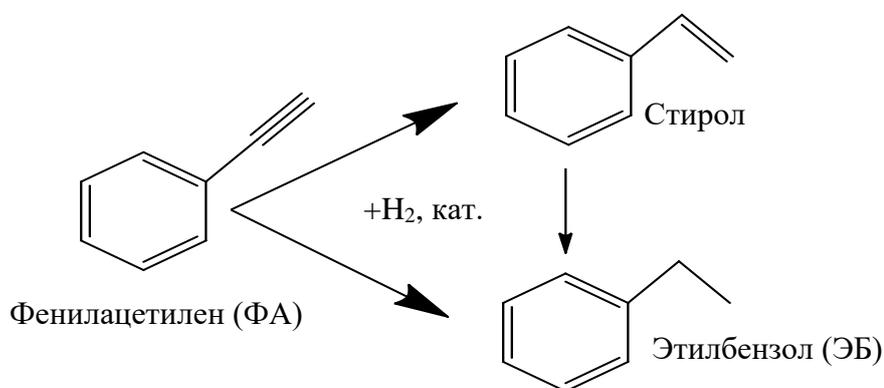


Схема 1 - Гидрирование ФА до Стирола

В работе проводилась оценка эффективности моно- и биметаллических медь-платиновых катализаторов в жидкофазном каталитическом гидрировании ФА в мягких условиях. Получен новый биметаллический катализатор для этой реакции Pt-Cu/SiO<sub>2</sub> с содержанием благородного металла 1 масс. %.

Биметаллический катализатор 1%Pt-1%Cu/SiO<sub>2</sub> был синтезирован двумя различными методами: методом последовательной пропитки носителя по влагоемкости (ППр) с последующим прокаливанием в атмосфере воздуха (П) и восстановлением в токе водорода (В), и редокс-методом (Red).

Реакцию жидкофазного гидрирования ФА до стирола проводили на полученных Pt-Cu/SiO<sub>2</sub> катализаторах в автоклаве при давлении H<sub>2</sub> 0,5 МПа при относительно невысоких температурах 50–70 °С в течение 6 ч в присутствии внутреннего стандарта (ундекана). Продукты реакции идентифицировали методом газожидкостной хроматографии. Основными продуктами гидрирования ФА в этаноле в качестве растворителя для всех полученных катализаторов являлись стирол и ЭБ. Гидрирование бензольного кольца не наблюдалось.

Результаты каталитической активности биметаллических катализаторов 1%Pt-1%Cu/SiO<sub>2</sub>, а также катализаторов сравнения - монометаллических систем Cu/SiO<sub>2</sub> и Pt/SiO<sub>2</sub> - в реакции жидкофазного гидрирования ФА в мягких условиях реакции приведена в Таблице 2.

**Таблица 2** - Каталитические свойства полученных катализаторов.

Катализатор	Состояние металлов <sup>a</sup>	Время реакции, ч	T <sub>реакции</sub> , °С	X <sub>ФА</sub> , %	S <sub>Ст</sub> , %
1%Pt/SiO <sub>2</sub> -Пр-П-В	Pt <sup>0</sup>	1	50	64	20
		1	70	98	4
1%Cu/SiO <sub>2</sub> -Пр-П-В	Cu <sup>0</sup>	6	70	20	86
1%Pt-1%Cu/SiO <sub>2</sub> -ППр-П-В	Cu <sup>+1</sup>	6	50	30	75
	Pt <sup>σ</sup>	6	70	100	82
1%Pt-1%Cu/SiO <sub>2</sub> -Red	Cu <sup>2+</sup>	6	50	40	87
	Pt <sup>2+</sup>	6	70	86	60

<sup>a</sup> Исследовано методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС).

Монометаллический восстановленный катализатор 1%Pt/SiO<sub>2</sub>-Пр-П-В в условиях реакции был чрезвычайно активным, но основным продуктом реакции при 100% конверсии ФА был продукт полного гидрирования - ЭБ. Монометаллический восстановленный катализатор 1%Cu/SiO<sub>2</sub>-Пр-П-В, в котором медь присутствовала в металлическом состоянии, показал очень низкую каталитическую активность, конверсия ФА составила всего 20%. Формирование

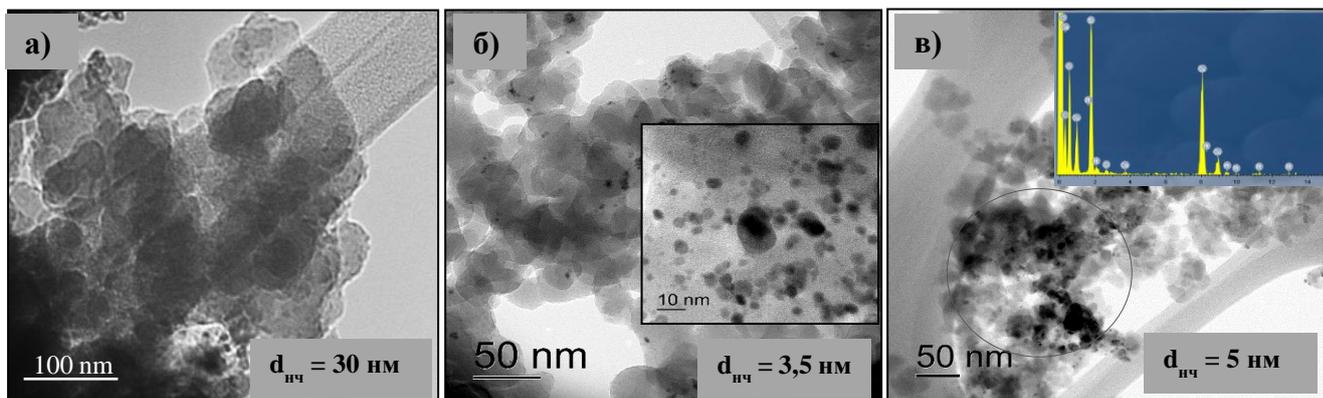
биметаллических катализаторов 1%Pt-1%Cu/SiO<sub>2</sub> приводит к значительному улучшению каталитических свойств, однако каталитическая активность и селективность по стиролу сильно зависят от способа приготовления катализатора, условий реакции и условий термической обработки образцов. Во-первых, на каталитические свойства влияли параметры реакции, такие как температура реакции и давление. Конверсия ФА на биметаллических катализаторах увеличивалась почти в 2-3 раза при повышении температуры реакции с 50 до 70 °С. Оптимальными условиями реакции были следующие: давление водорода 0,5 МПа и температура реакции 70 °С. Однако даже при выбранных оптимальных условиях реакции селективность по стиролу зависела от способа приготовления катализаторов. В таблице 2 приведены результаты конверсии и селективности по стиролу. На биметаллическом катализаторе, полученном редокс-методом 1%Pt-1%Cu/SiO<sub>2</sub>-Red, наблюдалась низкая конверсия ФА, а селективность по стиролу составила 60%. Следует отметить, что оба металла, согласно данным РФЭС, в полученном катализаторе находились в окисленном состоянии (PtO и CuO).

Биметаллический катализатор 1%Pt-1%Cu/SiO<sub>2</sub>-ППр-П-В, полученный последовательной пропиткой, привлек особое внимание. В присутствии восстановленного катализатора 1%Pt-1%Cu/SiO<sub>2</sub>-ППр-П-В, для которого характерно перераспределение электронной плотности между Pt<sup>0</sup> и Cu<sup><sup>2+</sup></sup>, согласно результатам исследования методом РФЭС, наблюдается преимущественное образование стирола с высокой селективностью 82% при полной конверсии ФА. Таким образом, очевидно, что сильное контактное взаимодействие между Cu и Pt играет важную роль в гидрировании связей C≡C до связей C=C.

Морфологические характеристики, как монометаллических Cu, так и биметаллических катализаторов 1%Pt-1%Cu/SiO<sub>2</sub> изучены методом просвечивающей электронной микроскопии. Микрофотография ПЭМ восстановленного монометаллического 1%Cu/SiO<sub>2</sub>-Пр-П-В катализатора (Рис. 1а) показывает, что средний размер наночастиц составляет порядка 30 нм. Это позволяет предположить, что частицы подверглись значительной агрегации в результате восстановительной обработки образца при 400 °С.

Данные просвечивающей электронной микроскопии для монометаллического восстановленного платинового катализатора 1%Pt/SiO<sub>2</sub>-Пр-П-В, представленные на Рисунке 1б, указывают на присутствие множества изолированных сферических наночастиц, при этом средний диаметр наночастиц, основанный на анализе 200 частиц, составляет 3,5 нм.

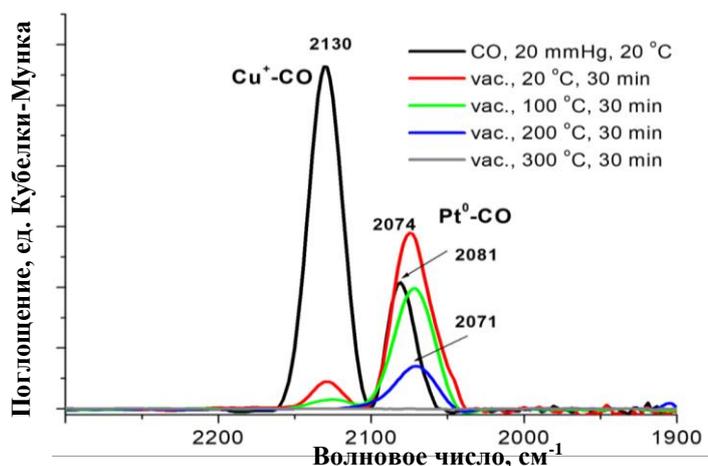
Биметаллический катализатор 1%Pt-1%Cu/SiO<sub>2</sub>-ППр-П-В содержит преобладающее количество наночастиц размером менее 5 нм, однако можно также отметить наличие крупных агломератов частиц размером более 10 нм, в частности размером 20-30 нм, которые равномерно распределены по поверхности носителя (Рис. 1в).



**Рисунок 1** - Микрофотографии ПЭМ: а) монометаллического 1%Cu/SiO<sub>2</sub>-Пр-П-В катализатора, б) монометаллического 1%Pt/SiO<sub>2</sub>-Пр-П-В катализатора, в) биметаллического катализатора 1%Pt-1%Cu/SiO<sub>2</sub>-ППр-П-В.

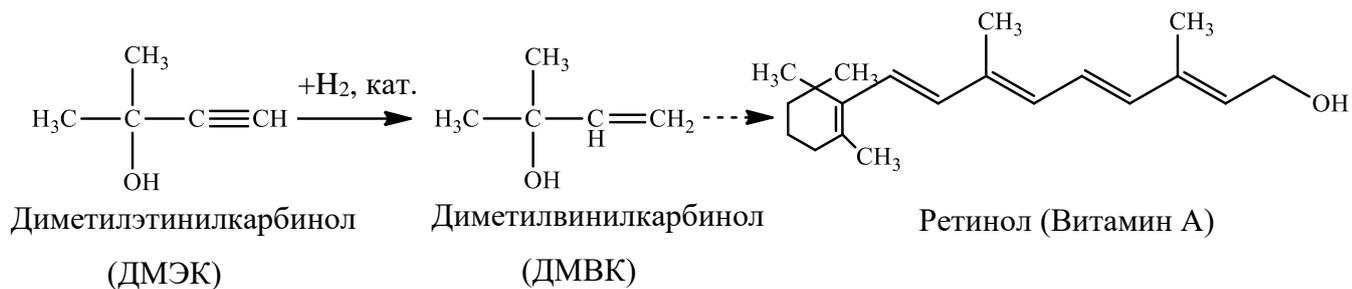
На основании результатов анализа энергодисперсионных рентгеновских спектров катализатора 1%Pt-1%Cu/SiO<sub>2</sub>-ППр-П-В, можно сделать вывод о том, что поверхностные слои биметаллического образца обогащены медью. Это также подтверждается методами РФЭС и ИКСДО-СО. Кроме того, исследования других микрофотографий этого образца показывают, что агломераты частиц, в основном, состоят из меди. Приведенные выше результаты свидетельствуют о том, что добавление Pt снижает агрегацию кристаллитов и улучшает дисперсность частиц Cu.

Электронное состояние металлов в образцах исследовали методом инфракрасной спектроскопии диффузного отражения с использованием адсорбированного СО (ИКСДО-СО). В соответствии с данными ИКСДО -СО, платина в монометаллическом образце 1%Pt/SiO<sub>2</sub>-Пр-П-В находилась полностью в восстановленном состоянии, о чем свидетельствует наличие полосы при 2088 см<sup>-1</sup>. В ИКСДО-СО спектре восстановленного биметаллического 1%Pt-1%Cu/SiO<sub>2</sub>-ППр-П-В образца наблюдались полосы при 2130 см<sup>-1</sup> и 2081 см<sup>-1</sup>, которые соответствуют карбонильным комплексам Cu<sup>+</sup> и Pt<sup>0</sup>, соответственно (Рисунок 2).



**Рисунок 2** - Спектры ИКСДО-СО для восстановленного 1%Pt-1%Cu/SiO<sub>2</sub>-ППр-П-В образца.

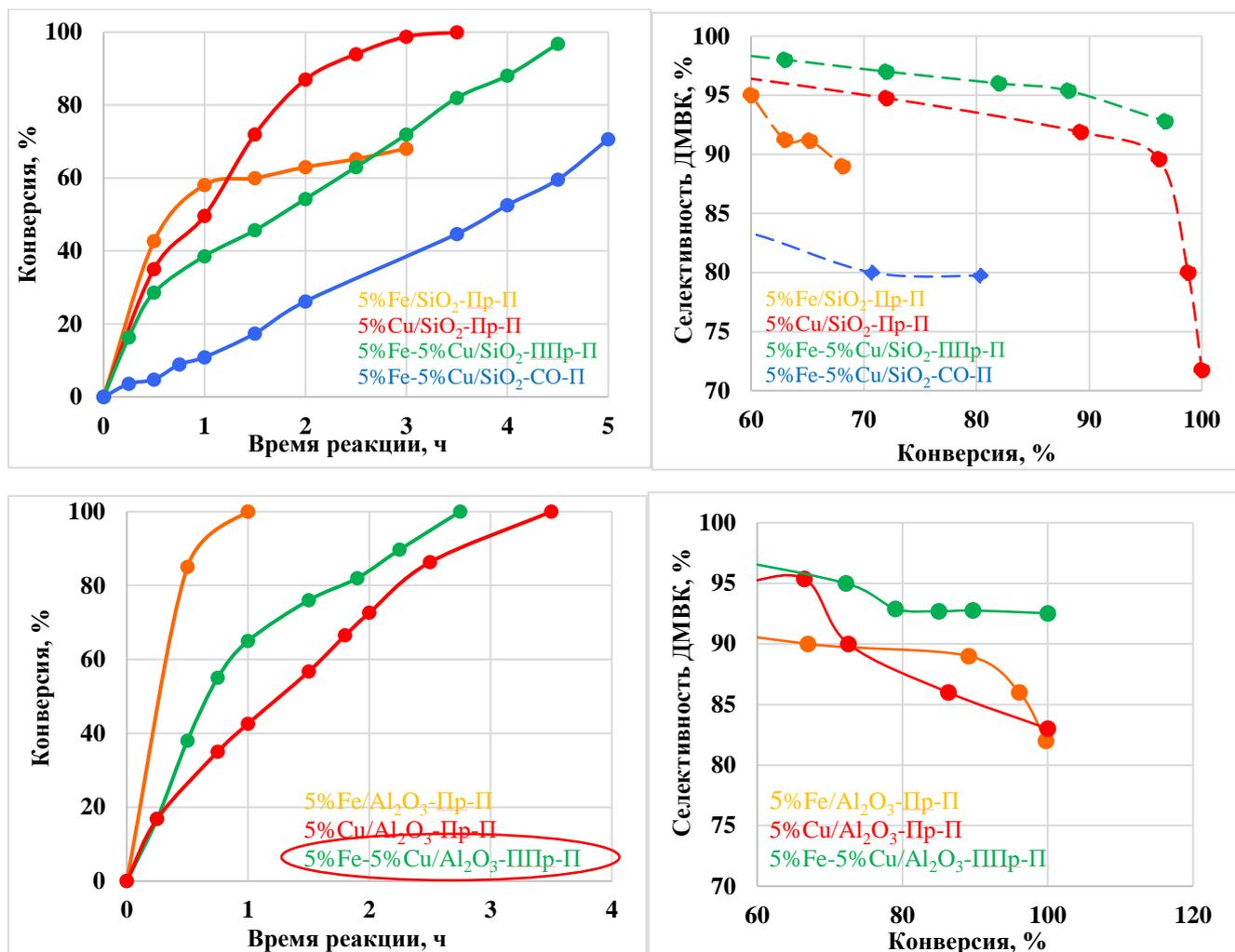
Гидрирование соединений с тройной связью в присутствии различных функциональных групп до соответствующих алкенов является важной практической задачей. Так диметилвинилкарбинол (ДМВК), продукт гидрирования диметилэтинилкарбинола (ДМЭК), используется для получения синтетических витаминов А и Е (Схема 2). В настоящей работе исследована реакция гидрирования ДМЭК до ДМВК на железо-медных катализаторах при давлении  $\text{H}_2$  1.3 МПа и температуре 150 °С в течение 5 часов, в качестве растворителя использовали этанол. Отбор проб и анализ продуктов реакции проводили с помощью газожидкостной хроматографии с внутренним стандартом.



**Схема 2** -Схема гидрирования ДМЭК до ДМВК

Для данной части исследования был синтезирован 5%Fe-5%Cu/SiO<sub>2</sub> катализатор методом совместного осаждения термическим гидролизом мочевины, а также катализаторы 5%Fe-5%Cu/SiO<sub>2</sub> и 5%Fe-5%Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, приготовленные методом последовательной пропитки с последующей сушкой и прокаливанием в атмосфере воздуха при 300 °С.

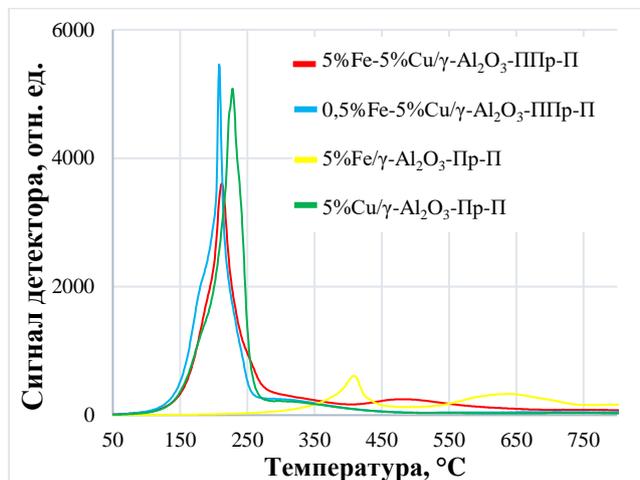
Образец 5%Fe-5%Cu/SiO<sub>2</sub>-CO, полученный методом соосаждения, проявил низкую каталитическую активность с низкой селективностью образования ДМВК, по сравнению с катализаторами 5%Fe-5%Cu/SiO<sub>2</sub> и 5%Fe-5%Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученными методом пропитки (Рисунок 3). Таким образом, метод пропитки является оптимальным для получения активных и селективных железо-медных катализаторов реакции селективного гидрирования ацетиленового спирта ДМЭК. Результаты каталитических испытаний прокаленных биметаллических катализаторов 5%Fe-5%Cu/SiO<sub>2</sub> и 5%Fe-5%Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> показали, что способ обработки образцов и природа носителя оказывают значительное влияние на их каталитические свойства.



**Рисунок 3** - Зависимости конверсии ДМЭК от времени и селективности по ДМВК от конверсии ДМЭК для образцов моно и биметаллических 5%Fe-5%Cu, нанесенных на  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub>.

Каталитическая активность биметаллического катализатора 5%Fe-5%Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ППр-П превосходила активность других изученных систем: за 2,5 часа была достигнута полная конверсия ДМЭК (100%), а селективность образования ДМВК составляла 92%. Таким образом, во всех случаях, когда моно- и биметаллические наночастицы были нанесены на  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полная конверсия с образованием ДМВК была достигнута в несколько раз быстрее по сравнению с образцами, нанесенными на SiO<sub>2</sub>. Катализатор 5%Fe-5%Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ППр-П оставался стабильным в течение 3-х циклов с промежуточной промывкой катализатора в этаноле, сохраняя при этом высокую селективность 92% и 90% для 2-го и 3-го циклов, соответственно. Согласно результатам ТПВ-H<sub>2</sub> (Рис. 4), температура реакции гидрирования 150 °С соответствует началу восстановления оксидов меди в прокаленном катализаторе 5%Fe-5%Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в ходе реакции. Вероятно, причиной высокой каталитической активности биметаллического катализатора на основе  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> является высокая дисперсность наночастиц Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO и Cu<sup>0</sup> с сильным контактным взаимодействием между металлами. Для сравнения был приготовлен

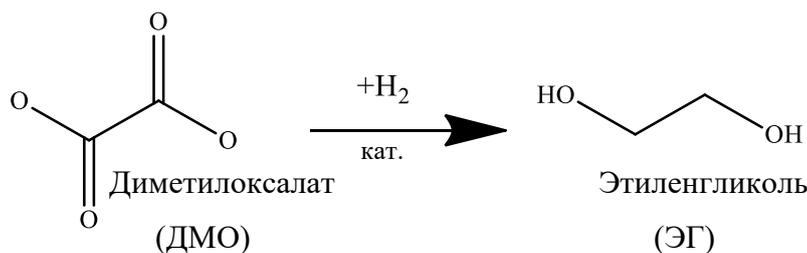
восстановленный катализатор 5%Fe-5%Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ППр-П-В, который, как предполагается на основе ТПВ исследований, содержит фазы Cu<sup>0</sup> и Fe<sup>2+</sup>. Этот образец был высокоактивен в условиях реакции, полная конверсия ДМЭК была достигнута за 1,5 ч, но селективность по целевому продукту составляла всего 11%.



**Рисунок 4** - Профиль ТПВ-Н<sub>2</sub> для моно- и биметаллических Fe-Cu катализаторов нанесенных на  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Таким образом, восстановление катализаторов в токе Н<sub>2</sub> нежелательно для синтеза активных железо-медных катализаторов для селективного гидрирования тройной связи в ненасыщенных спиртах.

Каталитическое гидрирование сложных эфиров является одновременно чрезвычайно важной и непростой научной задачей. Спирты, получаемые конверсией соответствующих сложных эфиров, широко применяются в качестве пластификаторов, растворителей, при производстве ПАВ и лекарственных препаратов. На примере гидрирования деметилоксалата (ДМО) (схема 3) была исследована активность биметаллических медьсодержащих катализаторов в гидрировании сложных эфиров. Реакцию гидрирования ДМО проводили на проточной установке при температурах 160-200 °С и давлении водорода 3 МПа. Продукты реакции гидрирования анализировали методом ГЖХ.



**Схема 3** - Схема гидрирования ДМО до ЭГ

В реакции селективного гидрирования ДМО были испытаны биметаллические медные катализаторы, модифицированные благородными и неблагородными металлами. Как показало исследование, монометаллический медный 5%Cu/SiO<sub>2</sub>-ППр-П катализатор проявлял низкую активность, максимальная конверсия на нем составила 27%, а селективность образования целевого продукта (ЭГ) не превышала 86%, и при повышении температуры до 200 °С конверсия достигала лишь 43%. Введение 1 масс.% платины в каталитическую систему приводило к повышению конверсии субстрата до 60% с высокой селективностью по этиленгликолю (выше 96%) при более низкой температуре реакции - 160 °С. Однако, замена платины на железо в составе катализатора 5%Fe-5%Cu/SiO<sub>2</sub> привела к повышению его активности, по сравнению с образцом 5%Cu/SiO<sub>2</sub>, при сохранении высокой селективности 98% (Таблица 3). Таким образом, наиболее эффективной каталитической системой для гидрирования ДМО до ЭГ является биметаллический железо-медный катализатор, нанесенный на SiO<sub>2</sub>.

**Таблица 3** - Основные показатели гидрирования диметилноксалата на биметаллических медьсодержащих катализаторах.

Катализатор	Температура, °С	Конверсия	
		ДМО, %	Селективность по ЭГ, %
5%Cu/SiO <sub>2</sub>	180	27	86
	200	43	99
1%Pt- 5%Cu/SiO <sub>2</sub>	160	60	97
	180	74	94
5%Fe- 5%Cu/SiO <sub>2</sub>	180	69	98
	200	79	99

#### **Каталитическая конверсия изопренилацетата на медьсодержащих катализаторах**

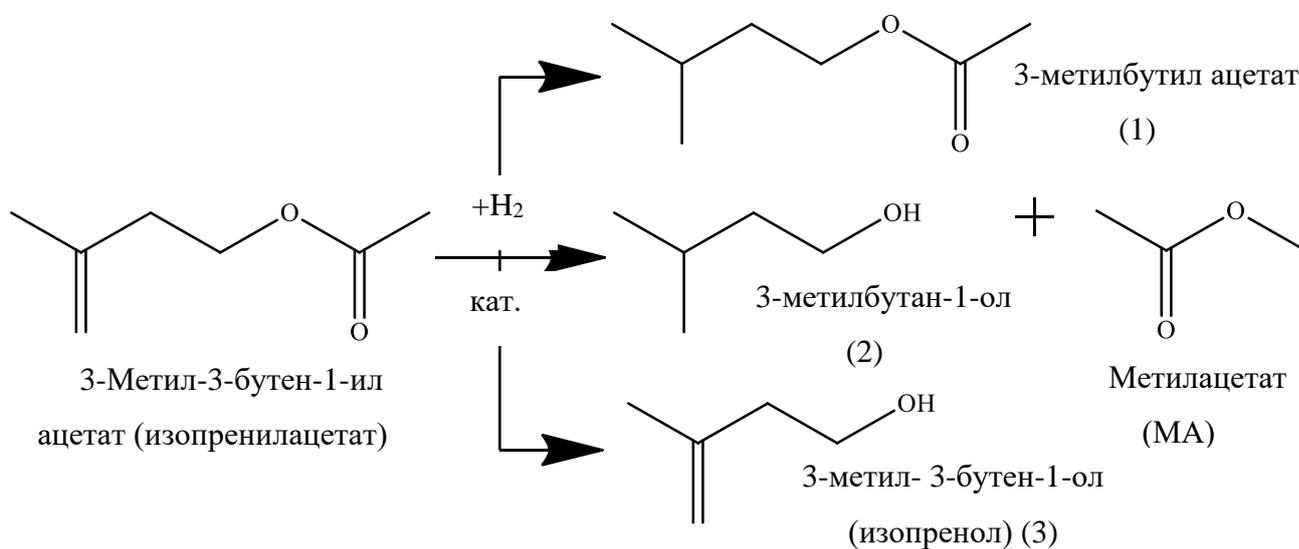
В настоящей работе также был исследован процесс жидкофазной конверсии изопренилацетата до изопренола (схема 4) на моно- (Cu, Fe, Pt) и биметаллических (Pt-Cu и Fe-Cu) катализаторах, нанесенных на оксидные носители, такие как инертный носитель SiO<sub>2</sub> ( $S_{уд.} = 250 \text{ м}^2/\text{г}$ ;  $V_{пор} = 1.05 \text{ см}^3/\text{г}$ ) и кислотный носитель  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $S_{уд.} = 260 \text{ м}^2/\text{г}$ ;  $V_{пор} = 1,4 \text{ см}^3/\text{г}$ ).

Исследование каталитической активности проводили в жидкой фазе в реакторе автоклавного типа при давлении водорода 2 МПа и температуре 170 °С в среде растворителя – метанола в течение 4–6 часов. Продукты реакции анализировали методом газожидкостной хроматографии с использованием н-декана в качестве внутреннего стандарта.

Для исследования каталитической активности биметаллических Pt-Cu и Fe-Cu катализаторов были синтезированы несколько серий образцов с различным содержанием активных компонентов, а именно:

- 1) последовательным нанесением металлов методом пропитки на коммерческие носители  $\text{SiO}_2$  и  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  по их влагоемкости сначала из водного раствора прекурсора  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ , а затем из водного раствора прекурсора  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  с промежуточной сушкой медьсодержащего образца;
- 2) последовательным нанесением путем последовательной пропитки на коммерческие носители  $\text{SiO}_2$  и  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  по влагоемкости водным раствором прекурсора меди ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ), а затем водным раствором прекурсора железа  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  с промежуточной сушкой медьсодержащего образца.

В дальнейшем все сухие образцы были подвергнуты термической обработке при  $300\text{ }^\circ\text{C}$  в течение 3 часов в атмосфере воздуха. Температура прокаливания образцов была выбрана на основании результатов термического анализа ТГ-ДТА.



**Схема 4** - Конверсия изопренилацетата

Все синтезированные образцы как монометаллические, так и биметаллические являлись каталитически активными в конверсии изопренилацетата в сравнительно мягких условиях реакции (Таблица 4), однако в присутствии биметаллических Pt-Cu катализаторов преимущественно образовывались продукты (1) и (2) гидрирования двойной связи (Схема 4).

**Таблица 4** - Основные показатели каталитической активности катализаторов Cu-M (M=Fe, Pt) конверсии изопренилацетата

Катализатор	Время реакции, ч	$\chi$ изопренилацетата, %	S изопренола, %
Без катализатора	6	0	0
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -П	6	15	6
SiO <sub>2</sub>	6	3	0
5%Cu/SiO <sub>2</sub>	6	87	60
5%Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6	100	65
1%Pt/SiO <sub>2</sub>	6	78	26
5%Fe/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6	86	58
1%Pt-5%Cu/SiO <sub>2</sub>	6	98	54
1%Pt-5%Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6	78	50
5%Fe-5%Cu /SiO <sub>2</sub>	4	100	75
5%Fe-5%Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	100	82

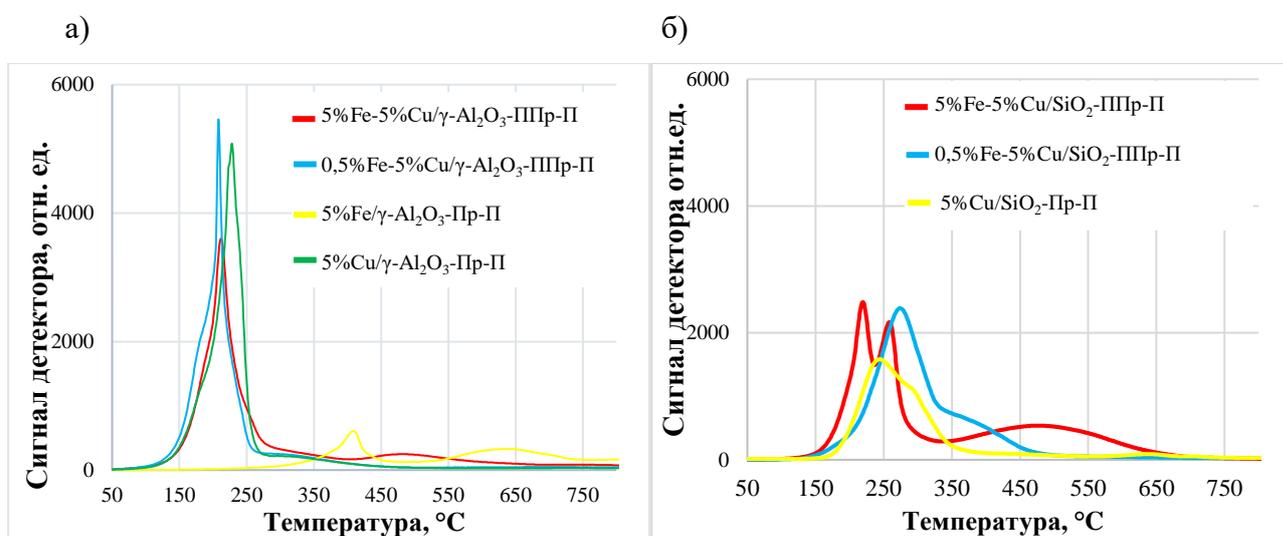
Модификация медного катализатора добавками железа приводит к повышению активности медь-содержащего катализатора и селективности в образовании изопренола.

Обнаружено, что природа носителя биметаллических железо-медных систем оказывает сильное влияние на каталитические свойства. При использовании  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> вместо SiO<sub>2</sub> в качестве носителя биметаллического катализатора 5%Fe-5%Cu селективность значительно увеличилась. Оптимальным биметаллическим катализатором является образец состава 5Fe-5Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ППр-П, который обеспечивает 100%-ную конверсию изопренилацетата за 4 ч с высокой селективностью по изопренолу - 82%.

На кривой ТПВ-H<sub>2</sub> (Рис. 5а) для биметаллического образца 5%Fe-5%Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ППр-П восстановление происходит в области более низких температур относительно монометаллического медьсодержащего образца и характеризуется узким интенсивным пиком с небольшим плечом в диапазоне температур от 100 до 300 °С с максимумом при 215 °С и широким пиком при температурах 400 – 600 °С. Профиль ТПВ-H<sub>2</sub> для монометаллического 5%Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Пр-П образца катализатора свидетельствует о присутствии высокодисперсной фазы оксида меди в частично восстановленном состоянии, поскольку на кривой ТПВ представлен одним симметричным пиком с максимумом при 229 °С. Деконволюция первого пика, полученного для биметаллического катализатора 5%Fe-5%Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ППр-П, и рассчитанные молярные соотношения H<sub>2</sub>/Fe=0,88 и H<sub>2</sub>/Cu=1,01 для этой области указывают на промотирующий эффект Cu<sup>0</sup> на восстановление оксида Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и образование смешанной фазы оксида меди и железа.

Смещение профиля ТПВ для данного образца в область более низких температур, вероятно, является причиной высокой дисперсности оксидов металлов для биметаллических образцов, нанесенных на  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Второй пик в диапазоне высоких температур 400 - 650 °С и молярное соотношение  $\text{H}_2/\text{Fe}=0,89$  относятся к восстановлению оксидных наночастиц  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , нанесенных на оксид алюминия. Восстановление монометаллического железосодержащего образца 5%Fe/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  происходит в два этапа: восстановление  $\text{Fe}^{3+}$  в  $\text{Fe}^0$  через  $\text{Fe}^{2+}$  при высоких температурах в диапазоне 380-750 °С.

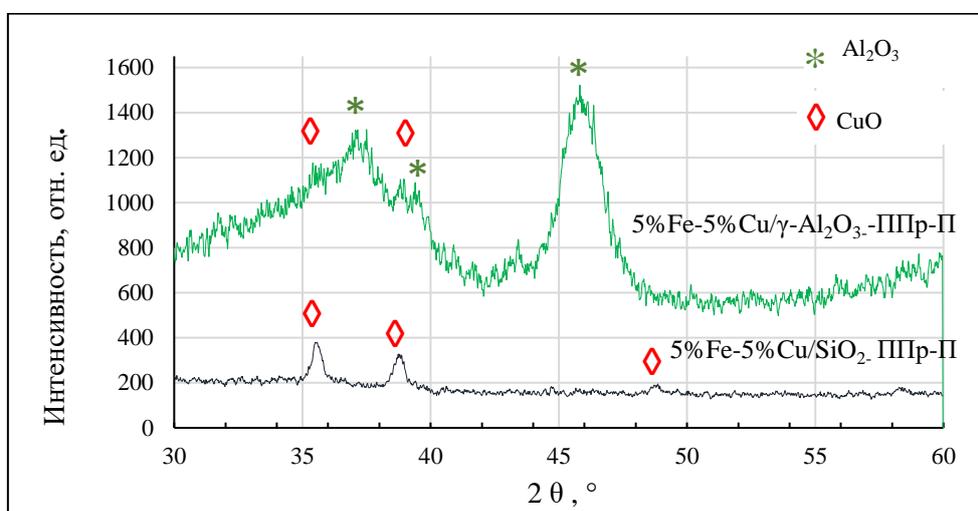
Кривые ТПВ для биметаллических железо-медных образцов, нанесенных на  $\text{SiO}_2$ , имеют другой характер - профили восстановления представлены несколькими пиками и смещены в область более высоких температур по отношению к катализаторам на основе оксида алюминия. На кривой ТПВ- $\text{H}_2$  биметаллического образца 5%Fe-5%Cu/ $\text{SiO}_2$ -ППр-П присутствует двойной пик низкой интенсивности (Рисунок 5б) при температурах 150-330 °С, соответствующий области восстановления  $\text{CuO}$  до  $\text{Cu}^0$  (с максимумом при 221 °С) и  $\text{Fe}^{3+}$  до  $\text{Fe}^{2+}$  (с максимумом при 260 °С). Пик в диапазоне 400–650 °С с максимумом при 492 °С соответствует восстановлению  $\text{Fe}^{2+}$  до  $\text{Fe}^0$ . Таким образом, в биметаллическом железо-медном катализаторе происходит тесное контактное взаимодействие между оксидными фазами железа и меди, а фаза  $\text{Cu}^0$  способствует более легкому восстановлению  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .



**Рисунок 5** - Профиль ТПВ- $\text{H}_2$  для моно- и биметаллических Fe-Cu катализаторов нанесенных на  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (а) и  $\text{SiO}_2$  (б).

На основании результатов ТПВ- $\text{H}_2$  исследования (рис. 5б) можно предположить, что температура конверсии изопренилацетата 170 °С способствует начальному частичному восстановлению оксидной фазы меди в прокаленном биметаллическом образце Fe-Cu/ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -ППр-П в ходе реакции.

Состояние металлов в полученных биметаллических катализаторах было изучено методами РФА и ИКСДО-СО. На рентгенограмме биметаллического образца 5%Fe-5%Cu/SiO<sub>2</sub>-ППр-П (Рис. 6) видны два основных рефлекса при  $2\theta = 35.6^\circ$ ,  $38.7^\circ$  и интенсивный рефлекс при  $48.4^\circ$ , которые соответствуют характерному дифракционному сигналу кристаллического CuO (JCPDS № 45-0937). Для биметаллического Fe-Cu образца, нанесенного на  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, основные рефлексы наблюдаются при значениях  $2\theta = 37.5^\circ$ ,  $39.5^\circ$ ,  $45.8^\circ$ ,  $67.2^\circ$ , приписываемых структуре  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, хорошо согласующихся с картой JCPDS № 51-0769. Кроме того, на рентгенограмме этого образца можно видеть очень слабые сигналы, которые соответствуют оксиду меди, причиной этого может быть перекрытие сигналов носителя и образования высокодисперсной фазы оксидов меди. В обоих образцах железосодержащих фаз обнаружено не было, вероятно, из-за высокой дисперсности частиц оксида железа или их аморфной природы.

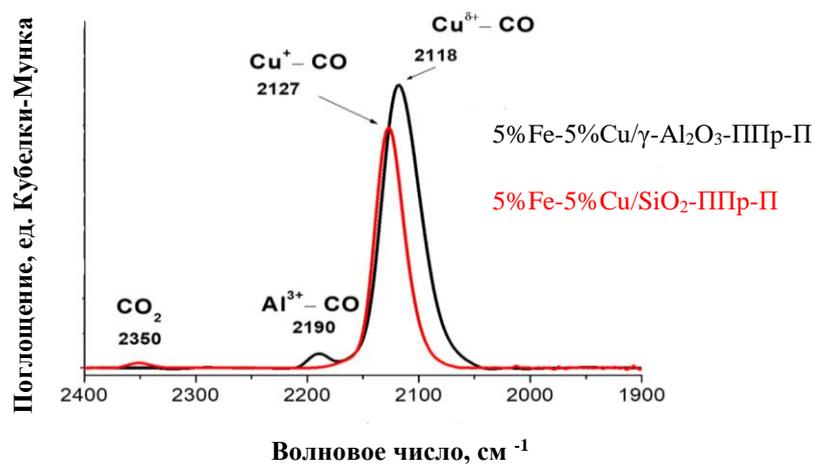


**Рисунок 6** – Данные РФА для биметаллических железо-медных катализаторов.

Электронные состояния металлов в поверхностных слоях биметаллических железо-медных образцов исследовали методом ИК-спектроскопии адсорбированного СО. В спектре прокаленного 5%Fe-5%Cu/SiO<sub>2</sub>-ППр-П катализатора присутствует полоса очень слабой интенсивности при  $2360\text{ см}^{-1}$ , которая характеризует адсорбированный СО<sub>2</sub> и указывает на окисление СО кислородом решетки на участках Fe<sup>3+</sup>, которые затем восстанавливаются до ионов Fe<sup>2+</sup>. Также в спектре прокаленного образца 5Fe-5Cu/SiO<sub>2</sub> наблюдается интенсивная полоса при  $2127\text{ см}^{-1}$ , которая соответствует линейно адсорбированному СО на ионах меди Cu<sup>+</sup>.

В спектре прокаленного образца 5%Fe-5%Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ППр-П можно наблюдать сдвиг полосы, характеризующий адсорбцию СО на медных центрах, в сторону низких волновых чисел, а именно до  $2118\text{ см}^{-1}$  (Рисунок 7). Полоса при  $2118\text{ см}^{-1}$  характеризует линейный карбонил на электронодефицитных частицах меди (Cu<sup>δ+</sup>-СО). Вероятно, наличие этой полосы указывает на сильное взаимодействие частиц меди и железа в образце 5%Fe-5%Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ППр-П, что также

согласуется с результатами ТПВ для данного катализатора. Полосу при  $2190\text{ см}^{-1}$  можно отнести к адсорбции CO на катионах  $\text{Al}^{3+}$ .



**Рисунок 7** - Спектры ИКСДО-CO для железо-медных катализаторов, нанесенных на  $\text{SiO}_2$  и  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , полученных методом последовательной пропитки.

## Выводы

1. Проведен синтез нанесенных на  $\text{SiO}_2$  и  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  медьсодержащих монометаллических и биметаллических катализаторов гидрирования органических соединений. С применением физико-химических методов (РФА, ТПВ- $\text{H}_2$ , ИКСДО-СО, ПЭМ) изучен процесс формирования активной фазы в моно- и биметаллических нанесенных медьсодержащих катализаторах. Установлено, что электронное состояние нанесенных металлов зависит от метода синтеза катализатора. Показано, что наиболее эффективны катализаторы, полученные методом последовательной пропитки носителя по влагоемкости.

2. Показано, что на катализаторе  $1\%\text{Pt}-1\%\text{Cu}/\text{SiO}_2$  приготовленном методом последовательной пропитки имеет место сильное контактное взаимодействие между  $\text{Pt}^0$ ,  $\text{Pt}^{>2+}$  и  $\text{Cu}^{<2+}$  в активной фазе, что обеспечивает высокую селективность образования стирола до 82% при практически полной конверсии исходного субстрата - фенилацетилена. Согласно полученным данным, для катализатора, синтезированного редокс-методом, взаимодействие между фазами  $\text{PtO}$  и  $\text{CuO}$  приводит к уменьшению селективности образования стирола до 60% при 80% конверсии ФА.

3. Методом последовательной пропитки приготовлен высокоактивный катализатор  $5\%\text{Fe}-5\%\text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  селективного гидрирования ДМЭК до ДМВК, позволяющий за 2,5 часа достигать практически полной конверсии субстрата, при этом селективность образования ДМВК составляет около 92%. Установлен синергизм взаимодействия оксида железа  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и меди  $\text{Cu}^{\delta+}$  в биметаллическом образце  $5\%\text{Fe}-5\%\text{Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$ .

4. Предложены новые эффективные медь-платиновые и железо-медные катализаторы гидрирования ДМО в ЭГ, которые обеспечивают высокую селективность процесса (до 99%) при высокой степени конверсии исходного ДМО (80-100%).

**Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:**

1. **Strekalova A.A.**; Shesterkina A.A.; Kustov L. M. Recent progress in hydrogenation of esters on heterogeneous bimetallic catalysts // *Catalysis Science and Technology*. – 2021. – V. 11. – P. 7229-7238.
2. Shesterkina A.A.; **Strekalova A.A.**; Shuvalova E.V.; Kapustin G.I.; Tkachenko O.P.; Kustov L.M. CuO-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticles Supported on SiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for Selective Hydrogenation of 2-Methyl-3-Butyn-2-ol // *Catalysts*. – 2021. – V. 11. – P. 625.
3. Shesterkina A.A.; Shuvalova E.V.; **Strekalova A.A.**; Tkachenko O.P.; Kustov L.M. Influence of the electronic state of the metals in Cu-Pt/SiO<sub>2</sub> catalysts on the catalytic properties in selective hydrogenation of the C≡C bond // *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. – 2021. – V. 96. – P. 3436-3441.
4. **Strekalova A. A.**; Shesterkina A. A.; Shuvalova E. V.; Correia C. R. D.; Boqing Xu; Xuezhi Duan; Yanhui Yang; Kustov L.M. Hydrogenation of 3-Methyl-3-buten-1-yl Acetate to Alcohols in the Presence of Bimetallic Cu-Pt Catalysts // *Russian Journal of Organic Chemistry*. – 2022. – V. 58. – P. 720-723.
5. Shesterkina A.A.; **Strekalova A.A.**; Shuvalova E.V.; Kapustin G.I.; Tkachenko O.P.; Kustov L.M. Catalytic synthesis of isoprenol from fatty acid ester over bimetallic Cu-Fe catalysts // *Mendeleev Communications*. – 2022. – V. 32. – P. 672-674.
6. Shesterkina A.A.; Vikanova K.V.; Kostyukhin E. M.; **Strekalova A.A.**; Shuvalova E.V.; Kapustin G.I.; Tapio Salmi. Microwave Synthesis of Copper Phyllosilicates as Effective Catalysts for Hydrogenation of C≡C Bonds // *Molecules*. – 2022. – V 27. – P. 988.
7. **Strekalova A.A.**; Shesterkina A.A.; Kustov A.L.; Kustov L.M. Recent Studies on the Application of Microwave-Assisted Method for the Preparation of Heterogeneous Catalytic Hydrogenation Processes // *International Journal of Molecular Sciences*. – 2023.- Vol. 24.- P. 8272.
8. Патент РФ 2022125134, 26.09.2022. Биметаллический катализатор для жидкофазного селективного гидрирования ацетиленовых углеводородов и способ его получения. // Патент России № 2786218. 19.12.2022 Бюл. № 35. / Шестеркина А.А.; **Стрекалова А.А.**; Кустов А.Л.; Кустов Л.М.
9. **Стрекалова А.А.**, Шестеркина А. А. Биметаллические Fe-Cu катализаторы для селективного гидрирования диметилэтинилкарбинола. Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2020», Москва, 10-27 ноября 2020.
10. **Стрекалова А.А.**, Шестеркина А. А., Кустов Л. М. Синтез нанесенных биметаллических Fe-Cu наночастиц для селективного гидрирования непредельных соединений.

Шестой междисциплинарный научный форум с международным участием “Новые материалы и перспективные технологии”, Москва, 23-27 ноября 2020.

11. **Стрекалова А.А., Шестеркина А. А.** Применение биметаллических Fe-Cu катализаторов в селективном гидрировании сложных эфиров. IV Российский конгрессе по катализу «РОСКАТАЛИЗ», Казань, 20-25 сентября 2021.

12. **Стрекалова А. А., Шестеркина А. А.** Биметаллические медьсодержащие (Cu-Pt, Cu-Fe) катализаторы для синтеза изопрена, IX Молодежная конференция ИОХ РАН, посвященная 160-летию со дня рождения академика Н.Д. Зелинского, Москва, 11-12 ноября 2021.

13. **Стрекалова А.А., Шестеркина А. А.** Биметаллические Cu-содержащие катализаторы для селективного гидрирования сложных эфиров, Международная научная конференция студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов-2022» секция “Химия”, Москва, 11-22 апреля 2022.

14. **Strekalova A. A., Shesterkina A. A., Kustov L. M.** Hydrogenation of esters to alcohols in the presence of bimetallic Cu-containing catalysts, VII International School-Conference for Young Scientists Catalysis: from Science to Industry, Tomsk, 11-15 October 2022.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает искреннюю благодарность своему научному руководителю д.х.н., проф. Кустову Леониду Модестовичу за предоставленную интересную тему для исследований, обсуждение полученных результатов, помощь и поддержку, оказанные в ходе подготовки диссертационной работы. Также автор выражает благодарность д.х.н., проф. Грейшу А.А., к.х.н. Шестеркиной А.А. за ценные советы и помощь в работе по теме исследования. Автор благодарит к.х.н. Капустина Г.И., к.х.н. Ткаченко О.П., д.х.н. Мишина И.В., к.х.н. Шувалову Е.В. за помощь в исследовании синтезированных катализаторов. Автор благодарит к.х.н. Финашину Е. Д., к.х.н. Кириченко О. А., к.х.н. Ниссенбаум В. Д. за всестороннюю помощь и поддержку. Автор отдельно выражает благодарность своей семье и близким за поддержку.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, проект № 075-15-2021-591.