

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

На правах рукописи



СТРЕКАЛОВА АННА АЛЕКСЕЕВНА

**МЕДЬСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО
ГИДРИРОВАНИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ И СЛОЖНЫХ
ЭФИРОВ**

1.4.14. – Кинетика и катализ

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Научный руководитель:

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

Москва – 2023

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	5
Глава 1. Обзор и обобщение литературных данных	11
1.1 Применение процессов гидрирования в промышленности	11
1.2 Каталитическое гидрирование сложных эфиров и непредельных соединений.....	13
1.2.1 Каталитическое гидрирование сложных эфиров.....	13
1.2.2 Каталитическое гидрирование непредельных соединений.....	24
1.3 Приготовление нанесенных медьсодержащих катализаторов	28
1.3.1 Исследование нанесенных монометаллических медьсодержащих катализаторов	30
1.3.2 Исследование нанесенных биметаллических медьсодержащих катализаторов	35
1.3.3 Исследование нанесенных биметаллических катализаторов редокс-методом	43
1.4 Заключение	48
Глава 2. Экспериментальная часть	50
2.1 Характеристики коммерческих носителей и используемые реактивы	50
2.2 Методики синтеза нанесенных монометаллических катализаторов	51
2.2.1 Получение медьсодержащих катализаторов методом пропитки по влагоемкости носителя	51
2.2.2 Получение медьсодержащих катализаторов методом осаждения термически гидролизованной мочевиной	52
2.2.3 Получение платинусодержащего катализатора методом пропитки носителя по влагоемкости.....	53
2.2.4 Получение железосодержащего катализатора методом пропитки носителя по влагоемкости.....	54

2.3 Методики синтеза нанесенных биметаллических катализаторов.....	54
2.3.1 Получение биметаллических медь-платиновых катализаторов методом последовательной пропитки носителя.....	54
2.3.2 Получение биметаллического медь-платинового катализатора методом прямой редокс-реакции	55
2.3.3 Получение биметаллических железо-медных катализаторов методом последовательной пропитки носителя по влагоемкости	56
2.3.4 Получение биметаллического железо-медного катализатора методом соосаждения гидролизом мочевины	57
2.4 Характеризация полученных катализаторов комплексом физико–химических методов анализа.....	58
2.4.1 Температурно-программированное восстановление водородом (ТПВ-Н ₂).....	58
2.4.2 Рентгенофазовый анализ (РФА).....	59
2.4.3 Инфракрасная спектроскопия диффузного отражения (ИКСДО-СО).....	59
2.4.4 Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ)	60
2.4.5 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС).....	60
2.5 Исследование каталитической активности полученных катализаторов.....	61
2.5.1 Описание эксперимента жидкофазного гидрирования в автоклаве фирмы «Parr»	61
2.5.2 Жидкофазное гидрирование фенилацетилена	62
2.5.3 Жидкофазное гидрирование диметилэтинилкарбинола	63
2.5.4 Исследование каталитической конверсии изопренилацетата.....	64
2.5.5 Описание эксперимента в проточной установке	64
2.5.6 Газофазное гидрирование диметилноксалата	65
2.5.7 Анализ продуктов реакции	66

Глава 3. Результаты и обсуждение	67
3.1 Основные особенности синтезированных образцов	67
3.2 Физико-химические свойства катализаторов.....	69
3.2.1 Исследование нанесенных биметаллических медь-платиновых катализаторов	69
3.2.2 Исследование нанесенных биметаллических железо-медных катализаторов	77
3.3 Каталитическое гидрирование на медьсодержащих катализаторах.....	83
3.3.1 Жидкофазное гидрирование фенилацетилена	83
3.3.2 Жидкофазное гидрирование диметилэтинилкарбинола	85
3.3.3 Газофазное гидрирование диметилноксалата до этиленгликоля.....	88
3.4 Каталитическая конверсия изопренилацетата на медьсодержащих катализаторах.....	90
Выводы	94
Список литературы	95
Список используемых сокращений и условных обозначений	116

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность проблемы

Процессы селективного парциального гидрирования лежат в основе производства большого числа ценных соединений, находящих 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 °C и давлении водорода около 20 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%Pd, нанесенного на CaCO₃, 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 этоксилирование, 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 (SiO₂, Al₂O₃). 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 C=O в таких соединениях, как альдегиды, кетоны, сложные

эффиры, 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 $C\equiv C$ связей с образованием $C=C$ связи, а также для конверсии сложных эфиров до спиртов в качестве перспективной альтернативы дорогостоящим катализаторам гидрирования, полученным на основе благородных металлов.

Цель работы

Цель настоящей 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 научной исследовательской работы были поставлены следующие задачи, а именно:

- 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 - SiO_2 и $\gamma-Al_2O_3$;
- 2) охарактеризовать полученные системы современными физико-химическими методами анализа (ТПВ- H_2 , РФА, ПЭМ, ИКСДО-СО, РФЭС);
- 3) исследовать каталитическую активность полученных образцов катализаторов в реакциях жидкофазного селективного гидрирования $C\equiv C$ связи, на примере гидрирования фенилацетилена (ФА) до стирола и диметилэтинилкарбинола (ДМЭК) до диметилвинилкарбинола (ДМВК), в реакции

гидрирования сложного эфира диметилноксалата (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 – Cu/SiO₂, Cu/γ-Al₂O₃, Pt-Cu/SiO₂, Pt-Cu/γ-Al₂O₃, Fe-Cu/γ-Al₂O₃, Fe-Cu/SiO₂, 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 - SiO₂ и γ-Al₂O₃, 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%Pt-1%Cu/SiO₂ 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 Fe-Cu/γ-Al₂O₃ 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-Н₂, 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.

Глава 1. Обзор и обобщение литературных данных¹

Селективное гидрирование ряда органических соединений является крайне важным процессом в химической и нефтехимической промышленности, позволяя получать как продукты с добавленной стоимостью, так и промежуточных соединений, которые в дальнейшем используются для синтеза более сложных продуктов [1-3]. Использование катализаторов зачастую является необходимым условием для избирательного образования целевых продуктов, в особенности в реакциях превращения соединений с несколькими функциональными группами, а также в процессах неполного гидрирования. Присутствие каталитического компонента позволяет изменять путь реакции и способствует снижению активации процесса, и, в большинстве случаев, дает возможность осуществлять реакцию в более «мягких» условиях [4-5].

1.1 Применение процессов гидрирования в промышленности

Изучение тонкой химии в направлении более высокого спроса, дифференциации и высокой добавленной стоимости привело к увеличению числа публикаций, связанных с селективным гидрированием сложных эфиров и непредельных соединений [6]. Данные реакции вызывают большой промышленный и научный интерес в связи с широким применением соответствующих полученных ненасыщенных спиртов и алкенов в фармацевтической и пищевой промышленности, в химическом производстве в качестве промежуточных продуктов для синтетических полимеров, пластификаторов, растворителей, экстрагентов и в органическом синтезе [7-10]. Кроме того, при получении высокомолекулярных соединений, чтобы избежать отравления катализаторов полимеризации, удаление примеси алкинов из алкенов

¹ В данной главе используется независимая нумерация схем и рисунков.

является необходимой стадией [11]. Дополнительную целесообразность процессу придает возможность получения продуктов реакции из биодоступного сырья.

В большинстве случаев катализатор необходим для реакции гидрирования, чтобы повысить скорость реакции и селективность образования целевых продуктов. Выбор катализатора оказывает большое влияние на механизм превращения исходных веществ. В основном, используются бифункциональные катализаторы с металлическими и кислотными центрами [12]. Наиболее широко используемыми гетерогенными катализаторами гидрирования являются системы, содержащие благородные металлы, такие как Pt, Pd, Rh и Ru [13–15]. Кроме того, несмотря на их высокую стабильность и активность в условиях высокотемпературного проведения процесса с промышленной точки зрения более желательно использование широко распространенных альтернативных металлов из первой группы переходных металлов с сопоставимой каталитической активностью, таких как медь, кобальт, железо и др. [16]. В отличие от большинства благородных металлов катализаторы на основе меди интенсивно исследуются для реакций гидрирования, так как центры меди ответственны за селективное гидрирование углерод-кислородных связей и относительно неактивны в гидрогенолизе углерод-углеродных связей [17,18]. По этой причине катализаторы на основе меди сводят к минимуму декарбонилирование и гидрирование ароматического кольца, поэтому они все чаще используются для реакций селективного гидрирования связей C=O [19, 20].

Медь и медьсодержащие материалы в последнее время все чаще применяются в каталитических процессах, благодаря своей электронной структуре, позволяющей варьировать степень окисления меди от Cu^+ до Cu^0 [21], высокой активности и стабильности в реакциях гидрирования [22, 23] и окисления [24, 25], а также относительно низкой стоимости по сравнению с благородными металлами.

В настоящее время филлосиликатные материалы вызывают большой интерес в области катализа из-за большой дисперсности нанесенного металла, высокой удельной поверхности и сильного взаимодействия между нанесенным переходным металлом и носителем. Филлосиликат меди, или хризоколла, представляет собой

медьсодержащий материал на основе кремнезема с многослойной структурой, состоящей из слоев, образованных октаэдрами CuO_6 и расположенных между слоями, сформированными тетраэдрами SiO_4 [26]. В отличие от традиционного оксида меди, нанесенного на SiO_2 , филлосиликат обладает более высокой дисперсностью меди, улучшенной термической стабильностью и большей удельной площадью поверхности благодаря своей слоистой структуре [27-29].

Каталитическое гидрирование $\text{C}=\text{O}$ связей в присутствии медьсодержащих катализаторов достигло значительного прогресса за последнее десятилетие. Гетерогенные медные катализаторы используются в устоявшихся промышленных процессах гидрирования. Последние разработки катализаторов, ориентированные на применение новых типов носителей, контролирующую структуру наночастиц меди и промотирование катализаторов вторым металлом, способствовали повышению производительности процессов гидрирования, а также позволили улучшить хемоселективность, каталитическую активность и стабильность катализаторов. Стоит отметить, что субстраты, подвергаемые каталитическому гидрированию, являются биодоступными альдегидами, кетонами, сложными эфирами и карбоновыми кислотами. Условия реакции в целом, более мягкие (90–270 °С и 1–79 атм H_2), чем для катализаторов на базе благородных металлов, используемых в данных процессах [30].

Таким образом, процессы парциального селективного гидрирования сложных эфиров и ацетиленовых соединений, в том числе спиртов с применением катализаторов на основе наночастиц меди и оксидов меди являются весьма актуальными и менее исследованными.

1.2 Каталитическое гидрирование сложных эфиров и непредельных соединений

1.2.1 Каталитическое гидрирование сложных эфиров

Постепенно растущий спрос на энергию, вызванный ростом населения и быстрым истощением невозобновляемых топливных ресурсов, дает серьезные

основания для развития технологий возобновляемой энергетики для устойчивого производства биотоплива из экологически чистых источников за счет различных подходов к производству, который также может решить экономические проблемы, связанные с ископаемым топливом и загрязнением окружающей среды [31, 32].

Перспективные виды биотоплива, такие как высшие спирты, полученные из изопреноидов и жирных кислот и эфиров жирных кислот, обладают лучшими физико-химическими свойствами, имеют близкие температуры замерзания, а также привлекают внимание своими свойствами в процессе горения, при этом рассматривается плотность энергии, близкая к значениям топлив на нефтяной основе. В частности, изобутанол, н-бутанол и спирты C_{5+} являются альтернативами бензину с более высокой плотностью энергии и меньшей гигроскопичностью по сравнению с этанолом [33-35].

Каталитическое превращение сложных эфиров является одновременно чрезвычайно важной и непростой научной задачей. Реакции гидрирования сложных эфиров до соответствующих спиртов относят к числу наиболее значимых процессов в синтетической органической химии и нефтехимии. Примерно около 3 млн. тонн спиртов ежегодно производят во всем мире. Традиционное получение спиртов путем восстановления соответствующих сложных эфиров осуществляется либо в присутствии стехиометрических восстановителей, таких как комплексные гидриды и бораты натрия и лития, которые приводят к большому количеству отходов и крайне небезопасны [36], либо в присутствии токсичных катализаторов на основе хромитов меди и цинка (катализаторы Адкинса), которые эффективны лишь в жестких условиях реакции в температурном диапазоне 200–300 °C и давлении H_2 140–300 бар [37]. Несмотря на значительный рост публикаций за последние 5 лет по оптимизации процесса каталитического гидрирования сложных эфиров в ценные продукты органического синтеза, изучение новых высокоэффективных нетоксичных и доступных катализаторов, которые не требуют использования дорогостоящих и взрывоопасных стехиометрических восстановителей, а также дорогостоящих металлов для данного процесса, представляет собой практически важную и фундаментальную научную задачу.

Как и в нефтехимической промышленности, считается, что катализатор играет особую роль в устранении научных и инженерных препятствий в производстве биотоплива и химикатов на их основе [38–41]. Как известно, гомогенные каталитические системы (использующие минеральные кислоты или щелочи) имеют очевидные недостатки, такие как коррозия оборудования, образование отходов и ограниченная возможность повторного использования катализатора. Этих недостатков можно избежать, используя гетерогенные каталитические системы, которые, как считается, способствуют производству 90 % химикатов и более 20 % всех промышленных продуктов.

По сравнению с гомогенными катализаторами, гетерогенные каталитические системы, которые являются "зеленой" устойчивой альтернативой, могут избежать использования вредных субстратов и образования токсичных отходов. Что еще более важно отметить - гетерогенные катализаторы можно использовать повторно, они не вызывают коррозии оборудования и безвредны для окружающей среды, а также легко отделяемы от продуктов реакции, что способствует сокращению технологических стадий и отходов [42, 43]. В настоящее время эффективное применение возобновляемого биосырья с целью превращения в биотопливо с помощью гетерогенного катализа является широко исследуемым направлением в современной химии во всем мире.

Наиболее ценным продуктом конверсии изопренилацетата является непредельный спирт изопренол (3-метил-3-бутен-1-ол) (схема 1.1), который используется при производстве смазочных материалов и в качестве добавки к биотопливу, а также является участником в процессах биосинтеза и метаболизма [44]. Кроме того, изопреноиды и их производные оказывают положительное влияние на процесс старения и возрастные заболевания [45]. Помимо ферментативного способа получения изопренола [46], также известно его получение некаталитической реакцией между изобутиеном и формальдегидом при температурах до 350 °С и давлении H_2 до 50 МПа в спиртовой среде. При этом конверсия формальдегида достигает 94,7 %, выход изопренола - 75-95 % [47]. Недостатками этого метода являются низкая селективность за счет образования

побочного продукта 4,4-диметил-1,3-диоксана, который сильно ухудшает качество изопренола.

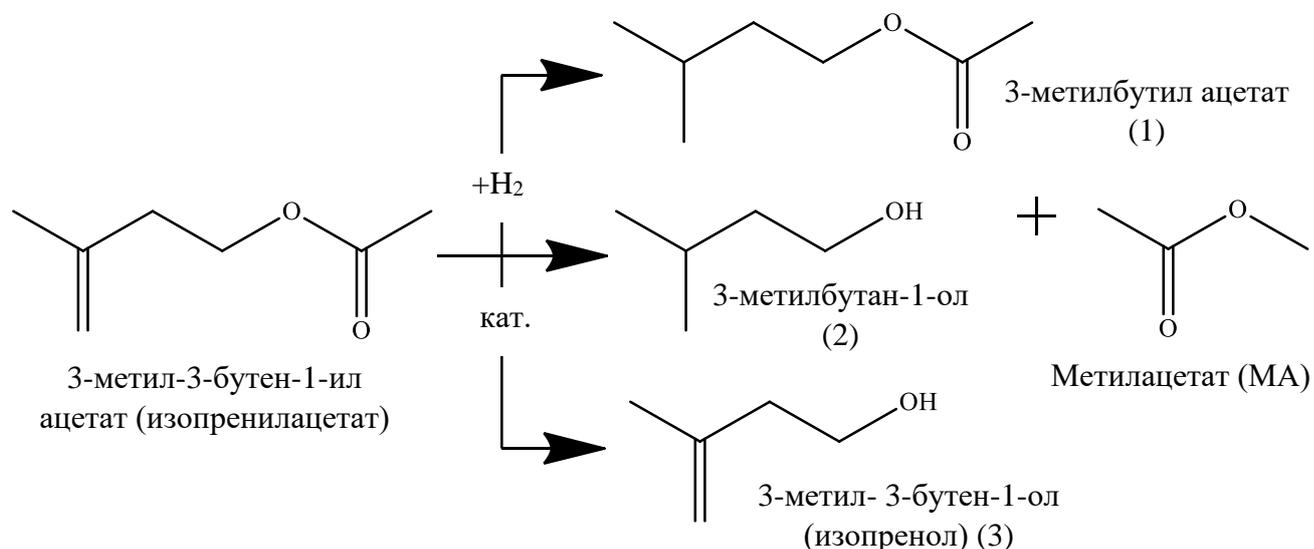


Схема 1.1 - Конверсия изопренилацетата [44].

Были предложены различные методы синтеза изопренола, который является одним из синтетических блоков для терпенов. По данным Курто (Courtot A. P.) изопренол может быть получен из метакрилхлорида и формальдегида с помощью реактива Гриньяра [48]. Также изопренол был получен из изобутена и формальдегида при высокой температуре (508–673 К) и высоком давлении (100 МПа) без каких-либо катализаторов [49]. Реакция изобутена и формальдегида с хорошим выходом изопренола может быть реализована при использовании хлоридов металлов (SnCl₄, ZnCl₂ и т. д.) в качестве катализаторов, причем в мягких условиях [50, 51]. Однако хлориды металлов хорошо растворимы в органическом растворителе во время реакции, в связи с чем выделение продукта из реакционной смеси затруднено.

Одним из методов получения изопренола является метод с использованием цеолита типа ZSM-5 в качестве катализатора [52, 53]. Несмотря на высокую конверсию, селективность процесса была невысокой (около 80 моль % на основе формальдегида). Основными побочными продуктами были 3-метилбутан-1,3-диол

(МБД) и 4,4-диметил-1,3-диоксан (ДМД). Исследован синтез изопренола из изобутена и формальдегида в жидкой фазе на цеолите FeMCM-22. Было установлено, что селективное образование изопренола требует соответствующего размера пор и достаточной силы кислотных центров. Таким образом, пористая структура цеолита MCM-22 имела необходимый размер для селективного подавления образования основных побочных продуктов, таких как 3-метилбутан-1,3-диол и 4,4-диметил-1,3-диоксан, а средняя сила кислотных центров H-FeMCM-22 была эффективной для продления срока службы катализатора. В присутствии цеолита H-FeMCM-22, внешняя поверхность которого была ингибирована 4,4-диметилхинолином, получена конверсия формальдегида 45 % и селективность образования изопренола 90 мол. % [54].

На сегодняшний день использование гетерогенных катализаторов для селективного гидрирования ненасыщенных эфиров ограничено из-за необходимости использования высоких давлений водорода и температур реакции, что способствует невысокой селективности образования ненасыщенных спиртов. Большинство работ по каталитическому гидрированию сложных эфиров посвящено оптимизации медьсодержащих катализаторов путем варьирования методик синтеза катализаторов, прекурсоров меди, используемого типа носителя (применяется довольно широкий спектр носителей, таких как SiO_2 , Al_2O_3 , CeO_2 - SiO_2), составом образцов [55, 56], это неизбежно связано с поиском новых подходов к процессам гидрирования. Также следует отметить и тот факт, что описанные в литературе медьсодержащие катализаторы активны при высоком содержании Cu (до 40 масс. %), однако такие системы быстро дезактивируются в высокотемпературном процессе за счет спекания частиц меди [57].

Превращение диэфиров еще более затруднено на гетерогенных катализаторах. Катализаторы на основе меди активны в гидрировании диметилксалата (ДМО) с получением этиленгликоля (ЭГ) [58] и этанола [59].

ЭГ является важным химическим соединением, которое широко применяется в промышленности, например, при производстве полиэфиров, смазочных материалов и присадок к антифризам, а также в качестве растворителя [60]. В

настоящее время основным промышленным методом получения ЭГ является гидратация окиси этилена, которая обычно производится из этилена, получаемого из нефти. В ходе реакции происходит раскрытие эпоксидного цикла и образование гидроксильных групп [61]. В условиях снижения добычи нефти и резкого роста стоимости этилена, наибольший интерес представляют методы синтеза этиленгликоля из альтернативного сырья, такого как синтез-газ, метанол, СО и вода при температуре 200 °С и давлении 70 МПа или в жидкой фазе при 40 МПа в присутствии медно-магниевого или родиевого катализаторов, а также из СО и Н₂ через диэфиры щавелевой кислоты [60].

В основном используют промышленные медь-хромовые катализаторы, которые высокоэффективны в гидрировании ДМО в ЭГ, но токсичность хрома ограничивает их применение, особенно с учетом концепции "зеленой" химии [63]. Таким образом, катализаторы на основе меди, не содержащие в своем составе хром, представляют собой перспективное направление в гидрировании оксалатов [64, 65]. Известно, что гидрирование ДМО состоит из нескольких последовательных стадий (Рисунок 1.1), поэтому "тонкая" настройка свойств катализатора путем подбора состава многокомпонентной системы особенно важна для достижения сбалансированной способности к гидрированию для обеспечения как высокой активности, так и повышенной селективности по ЭГ [64].

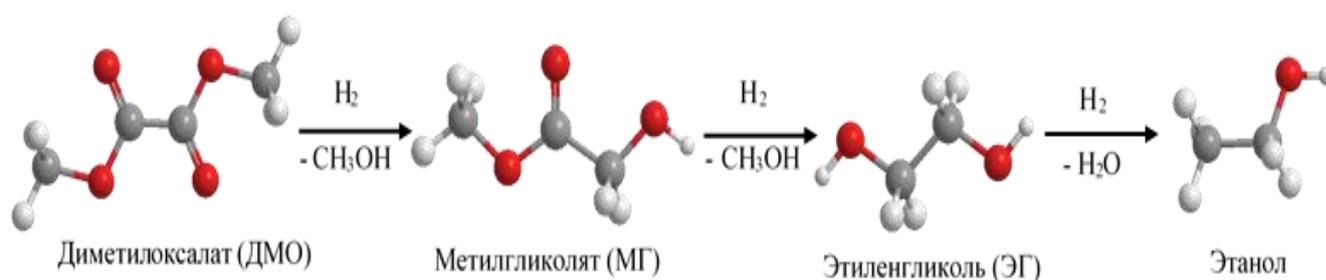


Рисунок 1.1 - Последовательные реакции в гидрировании ДМО до ЭГ [64].

В последние годы активно исследуются катализаторы на основе нанесенных наночастиц меди. В ряде работ авторы отмечают основную роль активных центров меди в гидрировании ДМО, и предполагается, что именно образование

гидросиликата меди, в основном, влияет на реакционную способность и селективность. Согласно механизму гидрирования ДМО на медьсодержащих катализаторах, представленному в литературе, для диссоциации водорода и активации С=О группы необходимо наличие центров Cu^+ и Cu^0 , что повышает эффективность монометаллических медных катализаторов [64]. Полная конверсия ДМО с высокой селективностью по этиленгликолю (выше 90 %) была достигнута на монометаллическом 5%Cu/HMS катализаторе (HMS - мезопористый силикат) в оптимизированных условиях реакции: 200 °С, 2.5 МПа H_2 [65]. Однако данный катализатор быстро дезактивировался в ходе реакции.

Для повышения стабильности, активности и селективности медьсодержащих катализаторов в гидрировании диэфиров в их состав вводят различные добавки, такие как La [66], В [67], Pt [68], Pd [69], Ag [70] а также маннит [71] и цеолит HZSM-5 [72], которые способствуют снижению восстановительной способности частиц меди или значительно увеличивают концентрацию Cu^+ на поверхности катализатора. Эти исследования показали, что центры Cu^+ функционируют как эффективные активные центры для активации сложноэфирных групп.

В недавней статье [73] сообщалось о влиянии добавок церия на каталитические свойства катализаторов 16%Cu/SiO₂ в гидрировании ДМО в ЭГ. Содержание церия в церий-медных катализаторах варьировалось от 1,41 до 3,56 мас.%. Исследования каталитической активности проводили при 2,0 МПа H_2 , 185 °С, $\text{H}_2/\text{DMO} = 100$ моль·моль⁻¹, $\text{WLHSV}_{\text{DMO}} = 1,2$ г·гкат⁻¹ ч⁻¹. Показано, что добавление церия на разных стадиях синтеза образцов приводит к различному распределению фрагментов церия и меди. Наилучшие каталитические свойства (конверсия ДМО = 100,0 %, селективность ЭГ = 95,3 %) были получены на образце с одновременным добавлением прекурсоров меди и церия при синтезе катализаторов. Чен (Chen Ch.-Ch.) и соавт. [73] показали, что катализатор Ce–Cu/SiO₂ содержит большое число звеньев Cu–O–Si, а именно, хорошо диспергированные частицы Cu^0 и Cu^+ , которые являются активными центрами, а также новые биметаллические активные центры Cu–Ce. Следует также отметить, что в биметаллическом катализаторе значительно увеличилось содержание ионов

Cu^+ при соотношении $\text{Cu}^+ / (\text{Cu}^+ + \text{Cu}^0)$ до 79,7%. Таким образом, частицы Се находились в сильном контактном взаимодействии с ионами Cu^+ , что успешно стабилизировало валентное состояние частиц Cu^+ и уменьшало агрегацию и миграцию наночастиц Cu. Кроме того, было обнаружено, что синергетический эффект между Cu^0 и Cu^+ усиливается в смешанном оксиде Cu–Се.

В статье [74] обсуждалось промотирующее влияние добавок индия на каталитические свойства медных катализаторов, нанесенных на SiO_2 , в реакции гидрирования ДМО в ЭГ. Показано, что активность катализатора $10\% \text{Cu} - 0.5\% \text{In} / \text{SiO}_2$ и его селективность по отношению к ЭГ значительно выше, чем у монометаллического образца $10\% \text{Cu} / \text{SiO}_2$. Причиной повышенной селективности является образование новых активных биметаллических центров на поверхности путем модификации кристаллитов Cu^0 частицами In^0 , которые способствуют диссоциации H_2 . Влияние добавок индия на $10\% \text{Cu} / \text{SiO}_2$ при гидрировании ДМО в ЭГ представлено на Рисунке 1.2.

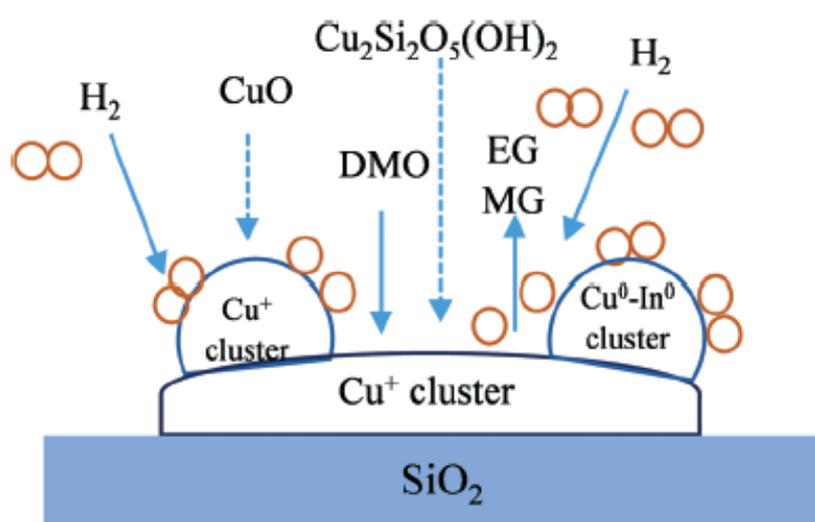


Рисунок 1.2 – Влияние добавок индия для катализатора $10\% \text{Cu} / \text{SiO}_2$ в реакции гидрирования ДМО до ЭГ [74].

В таблице 1.1 обобщены результаты гидрирования ДМО на различных биметаллических медьсодержащих катализаторах. Как видно из представленных данных, высокие значения частоты оборотов (TOF – Turnover frequency) наблюдаются в присутствии биметаллических медьсодержащих систем, в

частности, в случае образования сплавов меди с золотом и индием. Металлические наночастицы In^0 и Au^0 могут образовывать сплавы или твердые растворы с наночастицами Cu^0 с получением новых биметаллических наночастиц с повышенной способностью к диссоциации H_2 , что может объяснить увеличение каталитической активности биметаллических катализаторов. Следует отметить, что такие каталитические системы активны при более низких температурах, вплоть до $180\text{ }^\circ\text{C}$.

Таблица 1.1 – Каталитические свойства медьсодержащих катализаторов в гидрировании ДМО в ЭГ.

№	Катализатор	Активная фаза	T, °C	P _{H₂} , МПа	LHSV (L)/ WLHSV (W) / WHSV(H), ч ⁻¹	H ₂ /ДМО, моль/моль	ДМО, % wt.	m _{кат} , Г	X _{ДМО} , %	S _{ЭГ} , %	TOF _{Cu} , ч ⁻¹	Ссылка
1	20%Cu/HMS (SiO ₂)	Cu ⁰ / Cu ⁺	200	2.5	L, 0.45	50	15	2.0	100	96	2.7	64
2	30%Cu-TEOS (SiO ₂)	Cu ⁰ / Cu ⁺	190	2.5	L, 1.5	80	10	0.4	100	98		60
3	2.5%Ce- 15.8%Cu/SiO ₂	КОМПОЗИТ Cu-Ce, Cu ⁺ , Cu ⁰	185	2.0	W, 1.2	100	20	0.8	100	95.3	11.3	73
4	6%Cu-1.9%Au/SBA- 15	Сплав Au-Cu, Cu ⁺ и Cu ⁰	180	3.0	W, 0.6	80			100	99.1	86	79
5	Ag/Cu/ SiO ₂ (общее кол-во металла 25%)	Cu ⁰ , Ag ⁰	220	2.5	L, 1.6	110	12.5	0.5	100	94.6	15.3	70
6	7.9%Cu- 0.65%Ag/SiO ₂	Сплав Cu-Ag, Cu ⁺ / Cu ⁰	190	3.0	W, 1.05	80		0.2	100	97	18.3	80
7	9.4%Cu-0.5%Pd/SiO ₂	Cu ⁰ / Cu ⁺	200	2.5	W, 0.5	100			100	96		69
8	10%Cu-3.2%Fe/SiO ₂	Cu ⁺ , Cu ⁰ и FeO _x	210	5.0	L, 0.6	350	5*	0.1	96.3	93.3 1,3-пропан- диол	17,3	78
9	Cu _{0,80} -ZnO _{0,20} / SiO ₂	Cu ⁺ , Cu ⁰ и ZnO	200	3.0	L, 0.4	80	5	2.0	99	95.2	-	80
10	4.5%Cu-1.4%Pt/ SBA-15	Cu ⁰ , Cu ⁺ , Pt ⁰	190	3	W, 0.6	80		0.1	100	98	-	81

11	Cu/SiO ₂ модифицированный с Na ₂ SiO ₃	Cu ⁺ >>Cu ⁰	200	2.5	W, 1.5	80	20		100	99.8 метилгликолят	-	76
12	10%Cu-0.5%In/ SiO ₂	Cu ⁰ , In ⁰	190	2.5	H, 0.5	95	10	0.8	100	99	64,2	75
13	20%Cu-2%Zn/ SiO ₂	Cu ⁺ , Cu ⁰ и ZnO	200	1.5	W, 1.0	130	20	1	99.6	96	-	64

*WLHSV – весовая объемная скорость по жидкости.

*диэтилмалонат

Известно применение биметаллических железо-медных катализаторов в гидрировании фурфурола и левулиновой кислоты в биотопливо [77]. В присутствии высокоэффективных железо-медных интерметаллидов были получены 2-метилфуран и γ -валеролактон с выходами 51 % и 90 %, соответственно, при температуре реакции 220 °С и давлении водорода 90 бар в течение 14 ч. В работе [78] железо-медные катализаторы исследованы в реакции селективного гидрирования фурфурола в фурфуриловый спирт. Показано, что катализатор, содержащий Cu–Fe–Al, проявляет наибольшую активность (конверсия достигает 96%) и селективность по фурфуриловому спирту 97%. Авторы сообщают, что высокая активность нанесенного железо-медного катализатора, по-видимому, обусловлена наличием в катализаторе стабилизированных высокодисперсных частиц меди.

Как можно видеть из представленных выше данных, описанные в литературе гетерогенные нанесенные медные катализаторы активно изучаются в области селективного гидрирования сложных эфиров и диэфиров. Несмотря на высокую активность существующих монометаллических катализаторов на основе меди, основными недостатками их использования являются низкая стабильность и быстрая дезактивация вследствие спекания и выщелачивания меди в ходе реакции.

1.2.2 Каталитическое гидрирование непредельных соединений

Гидрирование ненасыщенных органических соединений является одной из наиболее важных химических реакций как с научной точки зрения, так и с практической [80, 81], в частности при получении фармпрепаратов, продуктов тонкой химии и функциональных материалов [82]. Для осуществления большинства традиционных реакций гидрирования непредельных соединений требуется повышенное давление молекулярного водорода [83, 84] и использование катализаторов на основе переходных (благородных) металлов, которые, несмотря на их высокую стоимость, считаются наиболее эффективными катализаторами в этой области [85–88]. Недавние разработки по гидрированию ненасыщенных

соединений, приводят к выводу о том, что большинство научных исследований сосредоточено на модифицировании каталитических систем на основе наночастиц палладия путем варьирования прекурсоров, носителей, стабилизаторов, подбором условий приготовления, а также варьированием состава образцов [89–92].

Исследование различных методик синтеза катализаторов и усовершенствование традиционных методов нанесения металлов позволяет создавать уникальные дисперсные биметаллические наночастицы с контактным взаимодействием металл-носитель или металл-металл. Катализаторы, содержащие в своем составе платину, обладают низкой селективностью в образовании алкенов, особенно при полной конверсии алкинов, несмотря на их высокую активность в реакциях гидрирования. Например, на коммерческих катализаторах Pt/C проводят реакции с образованием алкана при 100 % конверсии алкина [93]. Отсутствие контроля селективности по алкену при более высоких степенях превращения алкина сильно ограничивает выход алкена. В связи с этим, гидрирование алкинов обычно проводят при низкой конверсии алкинов с целью получения повышенных выходов алкенов.

Наибольший практический интерес представляет получение стирола путем селективного гидрирования фенилацетилена. В свою очередь, основная часть стирола используется как мономер для получения полимеров, таких как бутадиен-стирольные каучуки и полистирольные пластмассы, а также для производства лакокрасочных материалов и клея, растворителя полиэфиров и полиэфирных смол [94]. Таким образом, производство стирола является одной из важнейших отраслей химической промышленности, как в России, так и за рубежом. Спрос на стирол ежегодно возрастает на 3–4 %, и в настоящее время его производство составляет около 12 млн. т. в год.

В настоящее время стирол в основном производится по двум технологиям, а именно, путем каталитического дегидрирования этилбензола и эпоксицирования пропилена гидропероксидом этилбензола [95]. Однако, при полном дегидрировании этилбензола наблюдается образование некоторого количества фенилацетилена (ФА) [96]. Поскольку ФА и стирол похожи по химической структуре и свойствам,

то возникает трудность их разделения в смеси. Также, присутствие следовых количеств ФА в стироле приводит к отравлению используемых катализаторов в процессе полимеризации [97]. Следовательно, стоит задача удаления ФА из потока стирола, и в то же время потери стирола должны быть как можно меньше. Соответственно, разработка высокоэффективного катализатора для селективного гидрирования ФА становится ключевой задачей повышения чистоты мономера стирола в промышленности.

Катализаторы содержащие благородные и неблагородные металлы широко используются в каталитическом селективном гидрировании алкинов и алкенов. Наиболее частым выбором катализаторов гидрирования являются металлы на основе палладия из-за его способности к диссоциации водорода в условиях реакции гидрирования [98, 99]. Однако высокая токсичность, связанная с использованием свинца, ограничивает использование катализатора Линдлара (Lindlar H.) [100], в связи с этим поиск новых подходов к созданию более эффективных каталитических систем является актуальной задачей. По этой причине сообщалось о различных носителях и катализаторах для селективного гидрирования ФА. В работе [101] было показано, что наночастицы Pt, нанесенные на мезопористый TiO_2 , значительно улучшают характеристики в селективном гидрировании ФА до стирола. Селективность по стиrolу была выше 80 % в широком диапазоне конверсий ФА (20–75 %) в течение 10–25 ч реакции при 50 °С и 0,4 МПа H_2 .

В работе [102] наночастицы Pd наносили на оксид титана путем фотоосаждения для проведения реакции гидрирования ФА, при этом получали высокие значения конверсии и селективности, 85 и 100 %, соответственно. Кроме того, использование мезопористых материалов в качестве подложки было изучено Янгом и соавт. (Yang L. et. al.) [103], которые изучали реакцию гидрирования ФА на моно- и биметаллических катализаторах, таких как Ni и Ni–Me (Me = Zn, Ga, Cu или Fe) на алюмосиликатах SBA–15 при 40 °С и давлении H_2 1 бар. Результаты каталитических исследований показали, что в присутствии катализатора $\text{NiZn}_3/\text{AlSBA–15}$ была достигнута высокая селективность образования стирола (90,3 %) при конверсии ФА 99,6 % за 16 ч проведения процесса. В работе [104]

исследовали каталитические свойства образца $0,5\%Pd/Al_2O_3$ в гидрировании ФА при $50\text{ }^\circ\text{C}$ и давлении H_2 1 бар, в результате чего была достигнута конверсия 98 % и селективность образования стирола 70 %.

Установлено, что добавление второго металла к Pd может эффективно повысить селективность катализатора по стиrolу за счет электронных и геометрических факторов. Что касается гидрирования ФА, то Гучи и др. (Guczi et al.) [105] приготовили медь-палладиевый катализатор, нанесенный на пемзу, и сообщили, что селективность по стиrolу составляет 83-92 % при конверсии ФА 95 %. Увеличение селективности они объясняют электронным эффектом при наличии CuO в катализаторе или геометрическим фактором для системы Pd-Cu. Буше и соавторы (Boucher et al.) [106] разработали и синтезировали наноразмерные медь-палладиевые катализаторы, которые продемонстрировали заметное увеличение селективности образования стирола по сравнению с катализатором Pd/Al_2O_3 , что в основном связано с переносом H_2 на поверхность Cu. Совсем недавно в работе [107] был получен катализатор $Pd-Cu/Al_2O_3$, который показал 95 % селективность образования стирола при конверсии ФА 90 % и около 82 % селективности по стиrolу даже при 99 % конверсии ФА.

В работах [108–110] были получены и исследованы высокодисперсные наночастицы оксида железа на оксиде кремния, а также катализаторы $Pd-Fe/SiO_2$ с сильным взаимодействием Pd с Fe с использованием триоксалатоферратного комплекса. Данный комплекс (триоксалатоферратный) был также использован для повышения активности Cu^{2+} в образце $3\%Cu/SiO_2$ для селективного гидрирования п-динитробензола до п-фенилендиамина [111].

В недавнем исследовании Редди (Reddy S. et. al.) [112] исследован тандемный процесс 2-пропанол/гидрокоричный альдегид с использованием ряда оксидов (SiO_2 , Al_2O_3 , MgO и ZrO_2) с нанесенными наночастицами Cu и объяснены различия в каталитической реакции изменениями в дисперсности меди и кислотно-основными свойствами носителя. Медь способствует гидрированию связи $-C\equiv C-$ [113], активная форма меди в гидрировании алкинов до сих пор остается неизвестной, и нет единого мнения относительно степени окисления меди,

ответственной за каталитическую активность в дегидрировании спирта, т. е. Cu^+ [114] и/или Cu^0 [115] были идентифицированы как активные формы. Предельная степень окисления меди определяется предшественником Cu, методом синтеза, условиями активации и природой носителя [116, 117]. Из доступной литературы трудно установить явную связь между реакцией гидрирования и степенью окисления Cu.

Учитывая, что образцы $\text{Cu}^0\text{-Fe}^0/\text{SiO}_2$ каталитически активны в гидрировании алкинов и их активность возрастает с уменьшением размера металлических наночастиц Cu^0 до 13 нм, контактирующих с вдвое большими кристаллитами Fe^0 [118, 119], можно ожидать дальнейшего увеличения активности для материалов, содержащих более мелкие поверхностные наночастицы Cu^0 , взаимодействующие с наночастицами Fe размером 1–4 нм. Однако следует отметить, что частицы Fe^0 очень нестабильны на воздухе и в условиях реакции, что приводит к окислению активной поверхности и быстрой дезактивации катализатора. В связи с этим, необходимо разработать другие подходы к получению указанных систем, и возможными способами являются: синтез путем получения биметаллической фазы на основе оксида кремния, легко разлагающейся при восстановлении водородом с образованием высокодисперсных монометаллических наночастиц, или синтез путем преимущественного осаждения прекурсора Cu непосредственно на поверхность прекурсора Fe на основе SiO_2 .

В заключение, можно отметить, что селективное гидрирование на наночастицах CuO_x и Cu^0 является важным направлением в современном катализе.

1.3 Приготовление нанесенных медьсодержащих катализаторов

Разработка гетерогенно-каталитических подходов к получению ряда химических субстратов представляет собой ключевое направление для достижения задач устойчивого развития [120]. С другой стороны, использование более экологически безопасных гетерогенных катализаторов, отделение катализаторов из реакционных смесей дает как экономические, так и экологические преимущества

[121]. В последнее время металлические наночастицы всесторонне используются в качестве альтернативных катализаторов в органическом синтезе из-за их высокой реакционной способности, устойчивости, легкого восстановления и возможности повторного использования. Реакции, катализируемые наночастицами металлов, имеют преимущества по сравнению с обычными реакциями, катализируемыми металлами, с точки зрения низкой загрузки катализатора, низкой стоимости, высокой атомной эффективности, лучших выходов, более короткого времени реакции и возможности повторного использования катализаторов. Высокая реакционная способность наночастиц, среди других прочих факторов, является результатом их большой площади поверхности (которая, безусловно, влияет на скорость реакции), и они часто проявляют более высокую реакционную способность по сравнению с объемными катализаторами за счет диспергирования до нанометрового масштаба [122]. Кроме того, высокая дисперсность и высокая стабильность во время каталитических реакций в большинстве химических сред делают наночастицы предпочтительной альтернативой. Благодаря этим особенностям наночастицы металлов, особенно меди, успешно используются в таких процессах как окисление, гидратация, гидрирование, а также паровая конверсия и нейтрализация токсичных газов [123-130].

Основным ограничением использования наночастиц меди в гетерогенном катализаторе является выщелачивание меди из катализатора в раствор при определенных условиях реакции, таких как природа основания, тип носителя, полярность растворителя, а также температура и давление реакции [130]. Однако, наночастицы меди обладают высокой активностью и селективностью в ряде процессов, хорошей термической стабильностью и легкостью восстановления [131].

Каталитическая активность катализаторов на основе меди сильно зависит от состава, структуры и морфологии катализатора в целом. Согласно литературным данным, катализаторы на основе меди можно разделить на три типа: объемный оксид меди (CuO_x), оксид меди, нанесенный на носитель ($\text{CuO}_x/\text{носитель}$) и оксид меди в твердом растворе (CuO_x -твердый раствор) [132].

Гетерогенные катализаторы на основе меди обычно состоят из активных центров и носителя для диспергирования данных центров [133]. Состав катализатора определяет его применение в конкретных типах каталитических реакций. Метод синтеза катализатора очень важен, поскольку он определяет не только каталитические характеристики, но и производительность катализатора [134]. В литературе представлены различные методы синтеза гетерогенных катализаторов, такие как пропитка [135, 136], осаждение [137, 138] гидротермальный синтез [139], химическое осаждение из паровой фазы (CVD) [140], метод микроволнового синтеза [141] и др. Общей целью этих различных методов является получение катализатора с желаемыми свойствами, такими как развитая пористая структура, минимальные диффузионные затруднения, сбалансированное распределение кислотных центров или основных центров, высокая дисперсность металлических центров, сильное взаимодействие между металлами и носителями. Конечной целью подобных исследований является получение катализатора с высокими показателями по таким параметрам, как активность, селективность и стабильность.

Наночастицы меди являются многоцелевыми катализаторами, которые можно использовать для широкого спектра синтетически значимых реакций, они выходят далеко за рамки их традиционного применения.

1.3.1 Исследование нанесенных монометаллических медьсодержащих катализаторов

Важную роль в синтезе нанесенных монометаллических катализаторах играет носитель, так как от него зависят каталитические свойства активного центра.

Для синтеза катализаторов в качестве носителя часто используют оксид кремния, так как он хорошо изучен и обладает слабо выраженными кислотно-основными свойствами [142]. Однако существует ряд проблем, присущих катализатору на основе меди, нанесенной на SiO_2 . Одна из таких проблем – это жесткие температурные условия проведения реакции. При гидрировании ДМО при

температуре ниже 190 °С образуется побочный продукт – метилгликолят (МГ), в то время как при проведении реакции при температуре выше 210 °С ЭГ восстанавливается до этанола. Высокая селективность (более 90 %) катализатора Cu/SiO₂ по отношению к ЭГ может быть получена только в узком температурном диапазоне от 190 до 210 °С [143].

Второй проблемой является дезактивация катализатора из-за низкой теплопроводности оксида кремния и высокой экзотермичности реакции, которая создает горячие точки в слое катализатора. В результате наблюдается спекание частиц меди, в ходе которого наночастицы превращаются в более крупные кристаллы [144]. Существуют различные подходы к повышению стабильности катализатора, например, введение таких добавок, как лантан и бор [145, 146], серебро [147], никель [148], палладий-золото [149], платина, палладий, золото [150] кобальт [75], которые улучшают способность к восстановлению соединений меди, а также увеличивают поверхностную концентрацию Cu⁺. Добавление индия способствует образованию биметаллического Cu-In активного центра [152]. Добавление Се и Ni не только повышает стабильность медного катализатора за счет уменьшения степени спекания частиц меди, но и улучшает дисперсность меди [148, 153].

Исследование влияния метода приготовления на стабильность катализатора и дисперсность меди на оксиде кремния показало, что наиболее перспективным катализатором для гидрирования оксалатов до ЭГ оказался образец, приготовленный методом осаждения-разложения с использованием гидроксида аммония, поскольку он позволяет получить более сильное взаимодействие металл-носитель и высокую дисперсность Cu [154].

Соотношение Cu/Cu⁺ влияет на активность и селективность в реакции гидрирования ДМО до ЭГ. Считается, что металлическая Cu является активным участком для адсорбции H₂ и гидрирования, а Cu⁺ стабилизирует ацильные промежуточные соединения и способствует поляризации связи C=O в ДМО, увеличивая селективность по ЭГ [123]. Существует гипотеза, что между медью и гидроксильными группами, присутствующими на носителе SiO₂, происходит

ионный обмен, который после неполного восстановления может эффективно привести к уменьшению воздействия кислотных и основных участков носителя, снижая образование побочных продуктов и улучшая селективность по ЭГ [155]. Поэтому необходимо установить оптимальное соотношение между поверхностными центрами Cu^+ и Cu , которое в основном зависит от методики синтеза катализатора, условий восстановления, присутствия промоторов, условий проведения каталитического эксперимента, при этом оно может динамически изменяться [154].

В работе [155-157] авторы предложили синтезировать катализатор Cu/SiO_2 методом осаждения с использованием гидролиза мочевины в качестве осаждающего агента (Cu-DP). В качестве предшественника металла использовали водный раствор нитрата меди. Мочевину и соль меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($n(\text{Cu}):n(\text{мочевина}) = 1:3$) растворяли в деионизированной воде и добавляли подкисленный силикагель. Значение pH доводили до значения 2-3 путем добавления азотной кислоты при комнатной температуре. Затем суспензию перемешивали и выдерживали при 90 °C на масляной бане в течение 24 часов для обеспечения термического гидролиза мочевины. По достижению значения pH раствора 6-7 нагрев прекращали и полученный осадок отфильтровывали, а затем сушили при 110 °C в течение 12 часов. Синтезированный образец был прокален на воздухе при 450 °C в течение 4 часов.

Кроме того, был синтезирован образец Cu/SiO_2 методом совместного осаждения гидрокомплексов меди и силикагеля (Cu-CP) [76, 158]. Для его приготовления навеску $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ растворяли в деионизированной воде (раствор А). Кроме того, был приготовлен раствор В, содержащий навеску соли $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ и азотную кислоту, растворенные в деионизированной воде. Раствор А помещали в масляную баню, разогретую до 90 °C, затем раствор В добавляли по каплям к раствору А и перемешивали до образования суспензии, при этом pH раствора уменьшался с 14 до 7. После осаждения суспензию выдерживали при 90 °C при перемешивании в течение 5 часов. Осадок отфильтровывали и промывали, а затем сушили при 110 °C в течение 12 часов. Как и предыдущий

образец, его прокаливали на воздухе при 450 °С в течение 4 часов. Структурными методами были проанализированы физико-химические свойства полученных образцов. Методом рентгенофазового анализа было обнаружено, что в синтезированных катализаторах преобладает фаза филлосиликата меди (Рисунок 1.3). Никаких дифракционных пиков оксида меди не наблюдалось, что указывает на то, что частицы оксида меди сильно диспергированы в совместно осажденных катализаторах.

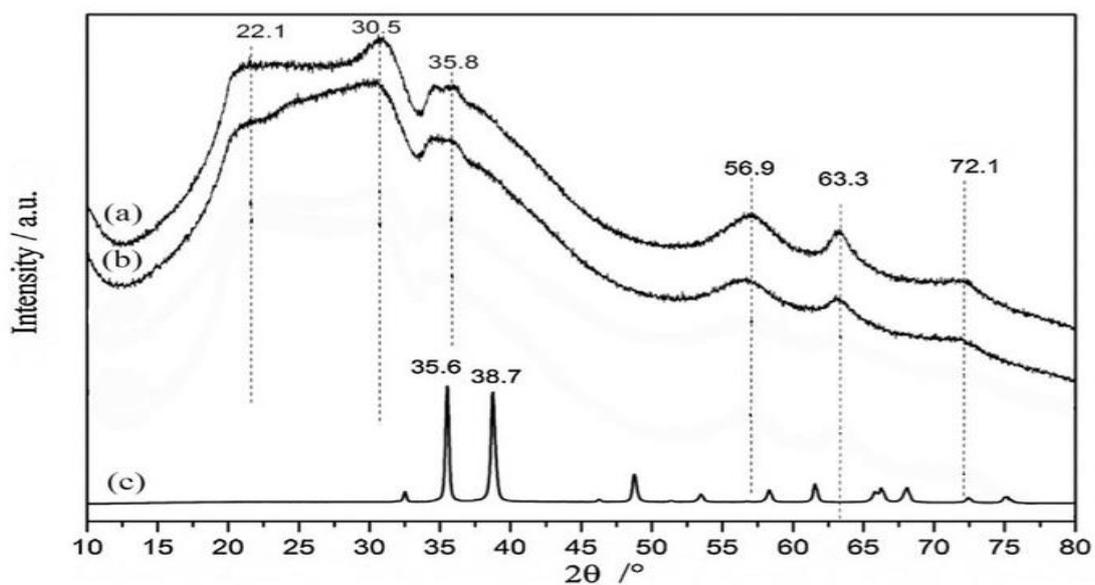


Рисунок 1.3 - Рентгенограммы прокаленных катализаторов Cu/SiO₂: (a) Cu-DP; (b) Cu-CP; (c) CuO [158].

Результаты просвечивающей электронной микроскопии позволили определить морфологию и размер частиц филлосиликата меди (Рисунок 1.4). Из рисунка видно, что средний размер частиц составляет около 8,4 нм для катализатора Cu-DP и 4,2 нм для катализатора Cu-CP.

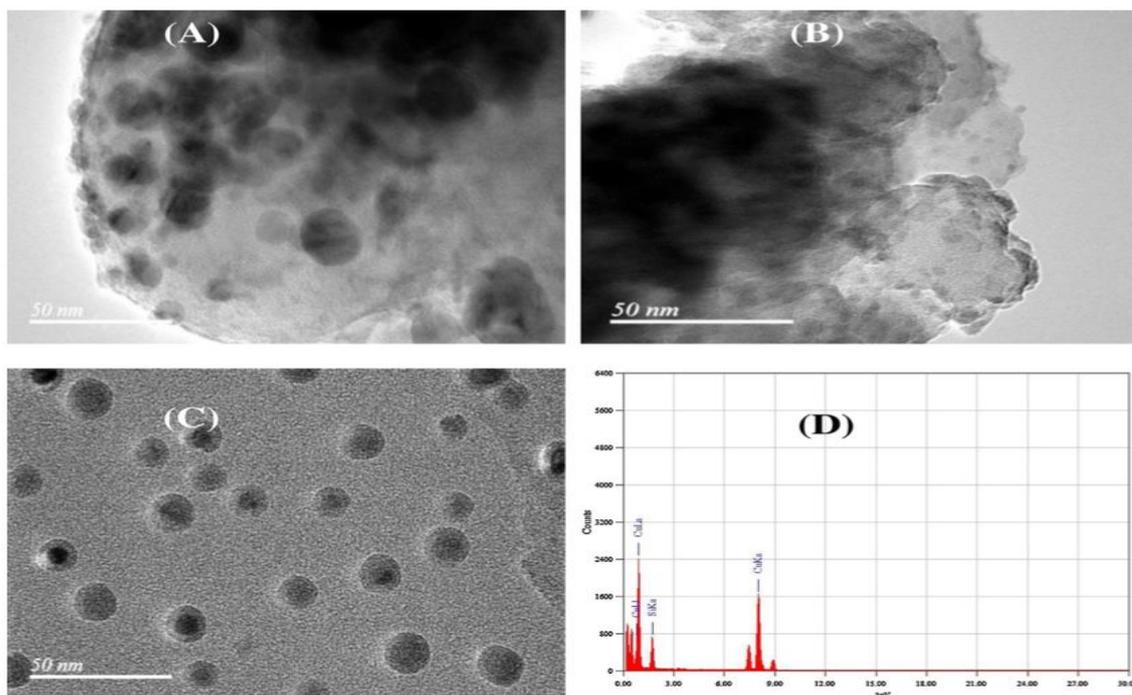


Рисунок 1.4 - ПЭМ-изображения и данные ЭДС для прокаленных образцов Cu/SiO₂: (A) Cu-DP; (B, C, D) Cu-CP [158].

Еще одним широко используемым носителем катализаторов гидрирования сложных эфиров является оксид алюминия, в частности γ -Al₂O₃, главным образом из-за его высокой удельной поверхности и сильного взаимодействия с активным компонентом. Ванг и соавт. (Wang F. et al.) путем пропитки синтезировали серию катализаторов Cu/ γ -Al₂O₃ с содержанием меди от 3 до 15 %, для этого, соль нитрата меди (Cu(NO₃)₂·3H₂O) растворяли в 60 мл деионизированной воды и затем наносили на носитель γ -Al₂O₃ ($S_{уд}$ =305,3 м²/г, $D_{пор}$ =6,2 нм), после чего сушили, прокаливали при 400 °С и восстанавливали при 350 °С в атмосфере H₂. Приготовленные катализаторы Cu/ γ -Al₂O₃ были использованы для гидрирования метиллаурата с получением кислоты C₁₂, спирта C₁₂, альдегида C₁₂ и додециллаурата, причем все катализаторы показали хорошую эффективность в гидрировании метиллаурата. Эффективность гидрирования метиллаурата на катализаторе Cu/ γ -Al₂O₃ связана с дисперсностью, размером кристаллитов меди и содержанием активного компонента Cu⁰ [159].

В работе [160] исследовано гидрирование левулиновой кислоты до γ -валеролактона на медных катализаторах, нанесенных на γ - Al_2O_3 методом пропитки, при варьировании содержания меди от 2 до 20 масс.%. Показано, что дисперсность оксида меди на поверхности носителя увеличивается при увеличении содержания металла до 5 % и уменьшается при более высоких нагрузках. При полной конверсии (98%) левулиновой кислоты, селективность образования валеролактона составляет 87 % при проведении процесса при 265 °С.

В реакции гидрирования диметилноксала для синтеза этиленгликоля в качестве носителя также используется ZnO . Исследование, проведенное Конгом и соавт. (Kong X. et al.), показали, что эффективный катализатор может быть синтезирован путем соосаждения Cu/ZnO , в газофазном гидрировании ДМО выход ЭГ составил 75%. Корреляция между каталитическим поведением и физико-химическими характеристиками катализаторов на основе Cu/ZnO позволила предположить, что поверхностные участки Cu^+ играют важную роль в каталитическом процессе при наличии достаточного количества участков Cu^0 [161].

1.3.2 Исследование нанесенных биметаллических медьсодержащих катализаторов

Добавление второго металла является важным способом варьирования электронной и геометрической структуры катализатора. Второй металл может усиливать каталитическую активность и модулировать его селективность в отношении продуктов [162-166]. В последнее время большое внимание привлекают биметаллические катализаторы, поскольку они обладают лучшими характеристиками по сравнению с их монометаллическими аналогами [167]. Структура, химический состав и морфологические особенности поверхности катализатора играют решающую роль в определении его каталитических свойств.

Из-за различий в собственных каталитических свойствах каталитически активных центров на разных металлических центрах образуются разные продукты.

Следовательно, распределение продуктов для биметаллических катализаторов можно регулировать. В биметаллических системах сочетание меди с другим металлом, который дает различные промежуточные продукты для активации эффекта синергизма, является эффективной стратегией улучшения каталитических свойств. В связи с этим к Cu чаще всего добавляют Au, Ag и Pd [168].

В ряде случаев, введение второго металла также способствует изменению электронной структуры Cu, а именно, координационного окружения и электронных орбиталей. В этом случае электроны на d-орбитали меди могут взаимодействовать с электронами s-орбиталей или p-орбиталей адсорбата, облегчая тем самым адсорбцию реагентов и образование интермедиатов. Помимо этого, введение второго металла показывает влияние и на геометрическую структуру катализаторов, что проявляется изменением морфологии, созданием границ раздела фаз и изменением межатомных расстояний.

Медьсодержащие биметаллические катализаторы, такие как Au-Cu [169, 170], Ag-Cu [171] и Pd-Cu [172], демонстрируют улучшенные каталитические свойства в различных реакциях. Вен совместно с коллегами (Wen C. et. al.) [79] приготовили декорированный кобальтом катализатор Cu/HMS с содержанием кобальта 1 масс. % и наблюдали усиление активности в гидрировании ДМО до этиленгликоля (ЭГ). Показано, что частицы металлического кобальта в сплаве Cu-Co облегчают активацию H_2 и, следовательно, повышают каталитическую активность. Ван и соавторы (Wang Y. et. al.) [173] обнаружили, что введение небольшого количества Au в 6%Cu/SBA-15 привело к улучшению каталитических характеристик в гидрировании ДМО в ЭГ. Однако большинство введенных металлов-модификаторов представляют собой благородные металлы, что приводит к более высокой стоимости катализаторов [174].

Модифицирование медьсодержащего катализатора различными неблагородными металлами привлекает все большее внимание исследователей. Например, катализаторам на основе Fe-Cu посвящено много исследований, но некоторые проблемы не решены должным образом, это касается дезактивации катализатора, низкого выхода спирта, недостаточной селективности и сложных

смесей продуктов реакции [175]. Для биметаллических катализаторов равномерное распределение компонентов и расстояние между активными фазами являются ключевыми факторами, определяющими активность и селективность. Одним из путей повышения каталитических характеристик катализаторов на основе Cu-Fe является введение соответствующих носителей. До сих пор традиционные носители, такие как SiO_2 , ZnO , Al_2O_3 , использовались для повышения эффективности катализатора в гидрировании за счет взаимодействия между металлом и носителем в сочетании с хемосорбцией [176-178]. Лу и др. (Lu R. et. al.) [175] приготовили катализатор Cu-Fe/ SiO_2 путем обработки SiO_2 аммиаком и обнаружили, что присутствие Si-OH групп на поверхности носителя может способствовать образованию спиртов. Сан и др. (Sun C. et. al.) [179] при исследовании гидрирования CO сравнили характеристики катализаторов Cu-Fe/ SiO_2 , приготовленных с помощью ультразвуковой пропитки, соосаждения, твердофазной пропитки, твердофазной химической реакции и сжигания лимонной кислоты, и обнаружили, что катализаторы Cu-Fe/ SiO_2 , приготовленные ультразвуковой пропиткой, обладают высокой дисперсностью и лучшими каталитическими характеристиками для гидрирования. В работе Соланки (Solanki V. S. et. al.) [180] в результате исследования было выявлено, что биметаллический Cu-Fe катализатор, полученный методом соосаждения, обладал магнитными свойствами и проявлял высокую селективность (93%) в гидрировании 5-гидроксиметилфурфура до диметилфурана.

Ребелли и соавт. (Rebelli et. at.) [181] приготовили биметаллический медь-железный катализатор методом совместного осаждения [182, 183]. В качестве прекурсора меди использовали водный раствор нитрата меди ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, концентрацией 0,25 М), а в качестве прекурсора железа - водный раствор нитрата железа (III) ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, концентрацией 0,25 М). Предшественники активных металлов смешивали в соотношении Cu/Fe равным 1/4 или 4/1. Через 30 минут при к раствору добавляли по каплям водный раствор 1 М гидроксида натрия при перемешивании до достижения pH раствора равное 9-10 и продолжали перемешивание в течение 4 часов при 80 °С, а затем 1 час при комнатной

температуре. Полученный осадок центрифугировали, отделяли от раствора и сушили при 110 °С (обозначение образцов Cu/4Fe-pre и 4Fe/Cu-pre, в зависимости от соотношения Cu/Fe: 1/4 или 4/1, соответственно). Приготовленные образцы были прокалены при 300 °С в течение 4 часов на воздухе (Cu/4Fe-C300 и 4Cu/Fe-C300), а затем они были восстановлены в атмосфере водорода при различных температурах (150, 200 и 500 °С) в течение 90 минут (обозначение, Cu/4Fe-R150). Кроме того, для сравнения были приготовлены тем же методом нанесенные монометаллические катализаторы Cu/SiO₂ и Fe/SiO₂ [184].

Методом РФА образцов было установлено, что медь находится в виде фазы CuO, а железо - в аморфном состоянии. Это доказывают рефлекссы, которые представлены ниже на рисунке 1.5.

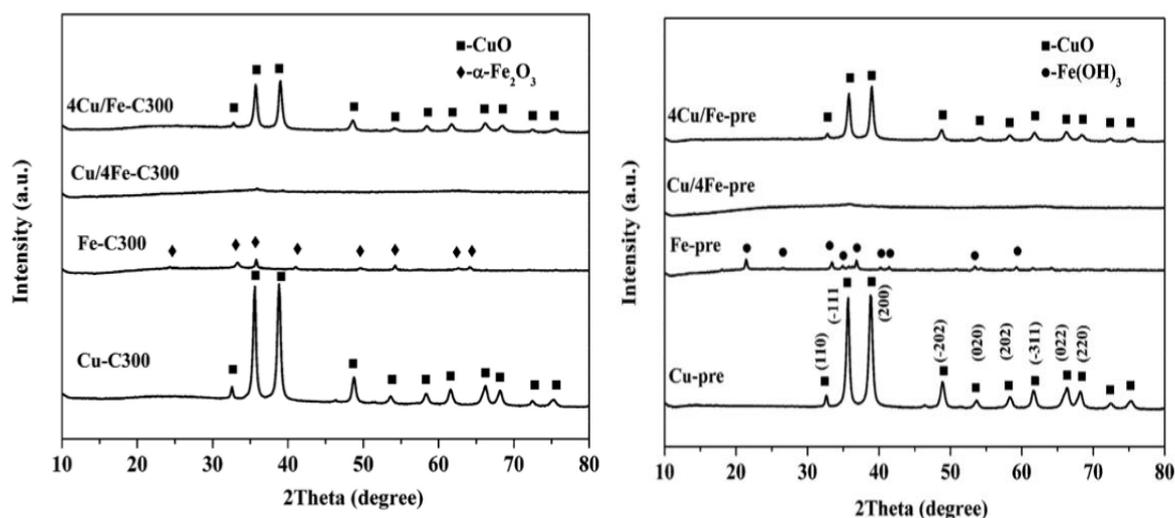


Рисунок 1.5 - Рентгенограмма прекурсоров и прокаленных Cu/Fe катализаторов [184].

Исследованием методом ТПВ-H₂ было обнаружено, что интенсивный пик восстановления наблюдался для Cu-C300 при температуре 204 °С, что было связано с восстановлением CuO до металлической Cu, но некоторые частицы Cu₂O все еще присутствовали в образце, восстановленном при 200 °С. После стадии восстановления при 600 °С CuO был почти полностью восстановлен до металлической Cu с очень небольшим количеством фазы Cu₂O. Для образца Fe-C300 область восстановления при температуре около 360 °С была отнесена к

восстановлению оксидных фаз железа Fe_2O_3 до Fe_3O_4 , в то время как область восстановления в температурном диапазоне 372–580 °С можно отнести к глубокому восстановлению фазы Fe_3O_4 до металлической Fe (Рисунок 1.6).

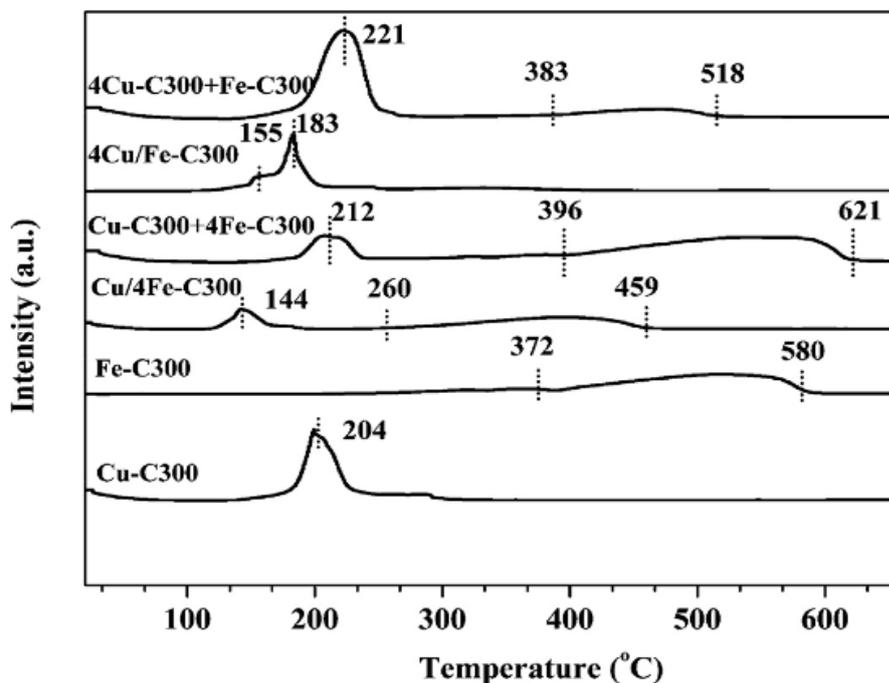


Рисунок 1.6 - Кривые ТПВ- H_2 для монометаллических и биметаллических катализаторов, прокаленных при 300 °С. Для сравнения, физические смеси Cu-C300+4Fe-C300 и 4Cu-C300+Fe-C-300 (смешанные в равных количествах) [184].

В работе [185] сообщается, что монометаллический медьсодержащий катализатор являлся высокоактивным и селективным в реакции гидрирования за счет высокой дисперсности нанесенного активного металла. Для увеличения дисперсности нанесенных наночастиц меди, а также повышения активности и селективности катализатора было изучено влияние совместного осаждения прекурсоров Fe и Cu. Для приготовления нанесенных биметаллических железо-медных катализаторов в качестве носителя был выбран высокодисперсный силикагель ($S_{\text{уд.}} = 320 \text{ м}^2/\text{г}$). Избыток раствора Na_2CO_3 добавляли в суспензию носителя в водных растворах исходных соединений активных металлов. В качестве исходных соединений использовали сульфаты железа (III) и меди (II). Полученную суспензию тщательно перемешивали при 75 °С и выдерживали в течение 15 мин,

далее полученный осадок промывали 3 раза горячей водой и высушивали в течение 20 ч при 110 °С. Восстановление сухих образцов прекурсоров катализаторов проводили в токе водорода при 500 °С в течение 1 часа. Средний размер частиц α -Fe и Cu в зависимости от состава катализатора составлял 11–20 нм и 5–15 нм, соответственно. Полученные Fe-Cu/SiO₂ системы проявили высокую каталитическую активность в реакции гидрирования фенилацетилена в мягких условиях. Таким образом, применение биметаллической системы Fe-Cu (7:3)/SiO₂ позволило повысить конверсии ФА до 98 % с повышением селективности образования целевого продукта стирола до 99 %.

В работе [186] нанесенные биметаллические железо-медные катализаторы были приготовлены стандартным методом пропитки, используя спиртовые растворы нитратов железа и меди, соответственно. В качестве носителя применяли углеродные нановолокна и аморфный диоксид кремния ($S_{уд.} = 234 \text{ м}^2/\text{г}$). Нанесенные образцы сушили при 110 °С в течение 10 ч с последующим прокаливанием при температуре 250 °С в течение 4х часов на воздухе для получения оксидов металлов и затем восстанавливали при 350 °С в течение 20 часов в смеси 10%Н₂/Не. После восстановления образцы охлаждали до комнатной температуры в потоке Не и затем пассивировали в течение 1 ч в 2 % воздушно-гелиевой смеси. Средний размер металлических наночастиц в образце 5 масс. % Fe-Cu, нанесенных на углеродные нановолокна, составил 14 нм, в то время как на силикагеле – 5 нм.

Синтез нанесенных железо-медных образцов методом пропитки по влагоемкости для процесса синтеза Фишера-Тропша описан в работе [187]. В качестве носителя использовали активированный уголь, который предварительно был промыт в горячей дистиллированной воде, а затем прокален при 500 °С в течение 2 ч в потоке азота. Синтез образцов проводили методом одновременной пропитки носителя по влагоемкости водными растворами нитратов меди и железа. Полученные образцы катализаторов сушили при 110 °С в течение 10 ч. В результате были получены нанесенные биметаллические железо-медные катализаторы с массовым содержанием железа 15,7 % и меди 0,8 - 2 масс. %.

Методом РФА было обнаружено образование фаз Fe_3O_4 и Fe_3C_2 с размером частиц 28 и 21 нм, соответственно.

Авторами [188] предложено использование железосодержащих катализаторов на цеолитах (коммерческий β -цеолит), промотированных медью для реакции селективного каталитического восстановления NO_x . Исходный монометаллический 0,15Fe- β катализатор был синтезирован пропиткой по влагоемкости β -цеолита водным раствором $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$. Предварительно цеолит с соотношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25$ был прокален при 550 °С в потоке воздуха в течение 4 ч. Пропитанный 0,15Fe- β образец был высушен и разделен на две порции. Часть порции прокачивали в потоке смеси воздух - 1,5% воды в течение 4 ч при температуре 750 °С, а другую часть прокачивали при 550 °С в атмосфере сухого воздуха. Обе прокаленные порции катализатора были пропитаны раствором нитрата меди. Пропитанные биметаллические образцы прокачивали аналогичным образом, как и первую порцию монометаллического железного образца. Таким образом, последовательной пропиткой были получены биметаллические железо-медные катализаторы с содержанием Cu 0,25 - 1,5% масс. Исследование полученных образцов методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) показало, что модификация монометаллического катализатора 0,15Fe- β наночастицами меди приводит к уменьшению концентрации активных центров Fe^{3+} путем замещения их ионами Cu^{2+} в катионных позициях цеолита, промотирование монометаллического катализатора приводит к повышению активности в каталитическом восстановлении NO_x в низкотемпературной области.

Синтез свободных биметаллических железо-медных наночастиц методом совместного осаждения из водных растворов прекурсоров нитратов железа и меди гидроксидом калия (1 М водный раствор) описан в работе [189]. При смешении всех компонентов величина рН полученного раствора составила 8. Синтез образцов проводили при интенсивном перемешивании суспензии при температуре 60 °С в течение 16 часов, после чего полученный осадок сушили в течение 16 часов при 110 °С, а затем прокачивали при 400 °С в атмосфере воздуха 3,5 часа. Методом РФА было показано присутствие оксидных фаз Fe_2O_3 и CuO .

В работе [190] биметаллические железо-медные катализаторы были получены пропиткой $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ водным раствором прекурсора нитрата меди. Наночастицы $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ предварительно были получены осаждением из водного раствора нитрата железа карбонатом аммония при температуре $80\text{ }^\circ\text{C}$ и контролируемом $\text{pH}=7$ в течение 2 часов, с последующим прокаливанием осадка при температуре $550\text{ }^\circ\text{C}$ на воздухе в течение 2 часов. Биметаллические железо-медные образцы прокаливали при $550\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 4 часов на воздухе. Методом РФА было подтверждено образование оксидных фаз $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ и CuO в биметаллическом образце.

Можно заключить, что биметаллические Fe-Cu образцы могут быть синтезированы как методами пропитки носителей растворами соответствующих солей нитратов, так и соосаждением, следует отметить, что введение Fe в качестве второго металла улучшает каталитические свойства биметаллических катализаторов в реакциях гидрирования.

Степень осаждения металла из раствора зависит как от природы металла, так и от концентрации металла в растворе. Известно, что медь осаждается как Cu^0 почти полностью (99%) из раствора CuCl_2 при концентрации данного раствора менее $0,01\text{ M}$. Никель осаждается как Ni^0 из $0,05\text{--}1\text{ mM}$ растворов. Наночастицы Cu^0 были получены из $0,1\text{ mM}$ раствора соли меди, тогда как Fe находилось в форме оксида Fe_2O_3 [191].

Несмотря на высокий интерес в научном каталитическом сообществе к исследованию биметаллических наноматериалов, обойдено вниманием тщательное и последовательное изучение природы активных центров в биметаллических системах, выявление причины возникновения сильного синергизма в системах Me-Me, а также отсутствует общая концепция взаимного перераспределения электронной плотности в биметаллических частицах и его роль в катализе.

1.3.3 Исследование нанесенных биметаллических катализаторов редокс-методом

При приготовлении нанесенных биметаллических катализаторов важно создать тесное контактное взаимодействие двух монометаллических фаз, наличие которого может вызвать значительное изменение каталитических свойств (так называемый синергетический эффект взаимодействия). Контактная область с сильным взаимодействием «металл – металл» может возникать в результате редокс-реакции, которая протекает на границе раздела металлической частицы и жидкой фазы, а также между восстанавливающим агентом или восстановителем, адсорбированным на исходном металле, и окисленной формой второго металла [192]. Подробно научные основы получения биметаллических катализаторов редокс-методами изложены в работе [193]. Там же проанализированы конкретные примеры из других работ.

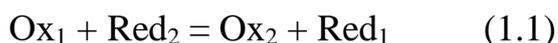
Природа восстановителя зависит от используемых методов [193]:

- приготовление биметаллического катализатора прямой редокс реакцией – восстановителем модификатора является исходный металл;
- приготовление биметаллического катализатора путем редокс-взаимодействия адсорбированного восстановителя – в этом случае восстановитель преадсорбирован на металлической поверхности исходного катализатора (наиболее часто используется водород);
- приготовление биметаллического катализатора путем каталитического восстановления – каталитические свойства исходного монометаллического катализатора используются для повышения скорости реакции между восстановителем и модификатором;
- приготовление биметаллического катализатора подпотенциальным осаждением.

Рассмотрим более подробно способ приготовления биметаллических катализаторов прямой редокс-реакцией.

1.3.3.1 Исследование нанесенных биметаллических катализаторов прямой редокс-реакцией

Типичное уравнение (1.1) окислительно–восстановительной реакции может быть представлено следующим образом:



Данное уравнение получено путем сложения двух полуреакций (1.2, 1.3):



Для условий, отличных от стандартных (активности потенциал-определяющих ионов не равны единице), равновесные потенциалы окислительно-восстановительной полуреакции рассчитываются с помощью уравнения Нернста (1.4):

$$\begin{aligned} E_1 &= E_1^0 + \frac{RT}{Z_1 F} \ln \frac{a_{\text{Ox}_1}}{a_{\text{Red}_1}} \\ E_2 &= E_2^0 + \frac{RT}{Z_2 F} \ln \frac{a_{\text{Ox}_2}}{a_{\text{Red}_2}} \end{aligned} \quad (1.4)$$

где $E_{1,2}^0$ — стандартный электродный потенциал, измеряется в вольтах, $E_{1,2}$ — электродный потенциал, T — абсолютная температура, R — универсальная газовая постоянная, Z_x — число электронов (моль), участвующих в процессе, F — постоянная Фарадея, a_{Ox} и a_{Red} — активности, соответственно, окисленной и восстановленной форм вещества, участвующего в полуреакции.

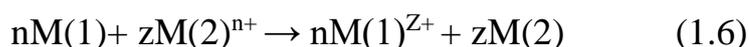
Данный закон устанавливает зависимость между концентрацией ионов и электродвижущей силой (разностью потенциалов). В свою очередь, уравнение Нернста позволяет предсказать максимальный рабочий потенциал, который может быть получен в результате электрохимического взаимодействия, когда известны давление и температура. Разница равновесных потенциалов определяет величину

изменения свободной энергии и, следовательно, направление суммарной реакции (1.5):

$$\Delta G = -Z_1 Z_2 F(E_1 - E_2) \quad (1.5)$$

Из выражения (1.5) следует, что термодинамическим условием самопроизвольного протекания процесса в прямом направлении является положительное значение э.д.с ($E_1 > E_2$), когда система с более высоким значением электродного потенциала выступает в качестве окислителя, т.е. восстанавливается.

Так, прямые редокс-реакции представляют большой практический интерес для приготовления биметаллических катализаторов, когда исходный монометаллический катализатор модифицируется окисленной формой второго металла. Таким образом, типичная реакция (1.6) может быть выражена как:



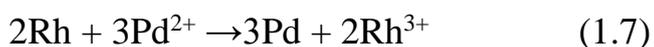
где $M(1)$ – активный компонент исходного монометаллического катализатора, $M(2)$ – модификатор.

В свою очередь, редокс-метод может широко использоваться для нанесения благородных металлов с высоким стандартным электрохимическим потенциалом на монометаллические катализаторы, активным компонентом которых являются неблагородные металлы с низкими стандартными электрохимическими потенциалами (Таблица 1.2).

Таблица 1.2- Стандартные электрохимические потенциалы.

Реакция	E^0 (В)
$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Cu}$	0,34
$\text{PtCl}_6^{2-} + 4e^- \leftrightarrow \text{Pt} + 6\text{Cl}^-$	0,74
$\text{AuCl}_4^- + 3e^- \leftrightarrow \text{Au} + 4\text{Cl}^-$	1,00
$\text{Pd}^{2+} + 2e^- \leftrightarrow \text{Pd}$	0,99
$\text{Ru}^{3+} + 3e^- \leftrightarrow \text{Ru}$	0,38
$\text{ReO}_4^- + 8\text{H}^+ + 7e^- \leftrightarrow \text{Re} + 4\text{H}_2\text{O}$	0,37
$\text{PdCl}_4^{2-} + 2e^- \leftrightarrow \text{Pd} + 4\text{Cl}^-$	0,62

Окислительно–восстановительные свойства могут быть модифицированы с помощью различных лигандов, которые изменяют стандартные электродные потенциалы, а, следовательно, и равновесные потенциалы. В качестве примера можно привести редокс-синтез Pd-Rh катализатора ($E^0_{\text{Rh/Rh}^{3+}} = 0,79$ В), когда монометаллический родиевый катализатор подвергают модифицированию раствором нитрата палладия ($E^0_{\text{Pd/Pd}^{2+}} = 0,99$ В) согласно реакции (1.7):



При модифицировании родия раствором хлорида палладия, в растворе присутствуют ионы Cl^- , которые способствуют комплексообразованию ионов Pd и снижают стандартный электродный потенциал ($E^0_{\text{Pd/PdCl}_4^{2-}} = 0,62$ В), что впоследствии приводит к ингибированию прямой реакции (1.8). В данном случае, возможно только нанесение родия из раствора RhCl_3 на поверхность металлического палладия по реакции (1.9):



Таким образом, прямые редокс-реакции в значительной степени могут быть использованы для приготовления биметаллических катализаторов с непосредственным взаимодействием двух металлов только в том случае, когда

металл с высоким электрохимическим потенциалом наносят на металл, который имеет более низкий электрохимический потенциал.

1.4 Заключение

Реакции гидрирования относятся к числу наиболее востребованных процессов тонкого органического синтеза и нефтехимии. Селективное каталитическое гидрирование сложных эфиров различного строения и диэфиров до соответствующих спиртов, а также ацетиленовых соединений с образованием связи $C=C$ является одним из наиболее важных процессов в производстве лекарств и получении синтетических витаминов А и Е, в синтезе новых химических веществ, а также при получении высокомолекулярных соединений. Практически важное значение занимает реакция гетерогенно-каталитического гидрирования ФА в стирол и конверсия изопренилацетата до изопренола.

Традиционно в промышленности в качестве катализаторов гидрирования данных классов соединений используют металлы платиновой группы. Ключевое место занимают палладиевые системы. Несмотря на большое количество предлагаемых катализаторов гидрирования, поиск новых высокоэффективных систем не прекращается, в частности, содержащих ультранизкое содержание благородного металла или без содержания благородных металлов.

Таким образом, актуальными задачами сегодня в гетерогенном катализе являются разработка наиболее энергоэффективных и экологически безвредных каталитических систем для практически важных химических процессов. В свою очередь, катализаторы на базе наночастиц меди и ее оксидов вызывают значительный интерес, прежде всего это связано их доступностью, высокой распространённостью, а также высокой эффективностью подобных систем в гидрировании различных субстратов.

Из описанных в научной литературе данных можно сделать вывод, что каталитические системы на базе наночастиц меди активны в реакциях селективного гидрирования сложных эфиров и непредельных соединений, однако их каталитический потенциал в рассматриваемых нами процессах мало изучен. Следует отметить, что имеется недостаточно данных о гидрировании ацетиленовых соединений на медь-железных катализаторах, в то время как

промотирующее действие меди на железосодержащие катализаторы в реакциях селективного гидрирования других соединений описывается. В связи с этим, интересно исследовать каталитические свойства биметаллических железо-медных катализаторов в реакции селективного гидрирования.

В соответствии с вышеизложенным целью настоящего исследования являлась 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.

Исследование включало в себя следующие ключевые стадии:

- 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 - SiO_2 и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$;
- 2) охарактеризовать полученные системы современными физико-химическими методами анализа (ТПВ- 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 диметилноксалата (ДМО) до этиленгликоля (ЭГ), а также в конверсии изопренилацетата до изопренола.

Глава 2. Экспериментальная часть²

2.1 Характеристики коммерческих носителей и используемые реактивы

Для приготовления нанесенных моно- и биметаллических катализаторов в качестве носителя использовали инертный носитель SiO_2 и кислотный носитель $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Выбор оксидных носителей обусловлен их характеристиками, такими как высокая пористость, прочность, термостабильность в условиях реакции, а также относительная инертность, что позволяет проводить химические процессы без протекания нежелательных побочных реакций, катализируемых самим носителем. В Таблице 2.1 представлены характеристики коммерческих носителей используемых в синтезе катализаторов.

Таблица 2.1– Коммерческие носители и их характеристики.

Носитель	Производитель	Площадь поверхности, $\text{м}^2/\text{г}$	Объем пор, $\text{см}^3/\text{г}$
SiO_2	Saint-Gobain	250	1,05
$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	Saint-Gobain	260	1,4

В качестве исходных соединений активных металлов для приготовления катализаторов были выбраны следующие реактивы:

Соль $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (99% Acros Organics)

Водный раствор $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ($C=0,01 \text{ M}$)

Соль $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (99% Acros Organics)

Мочевина $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$, осч. (Реахим)

Растворы $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($C=0,01 \text{ M}$, $C=1 \text{ M}$)

Дистиллированная деионизированная вода

² В этой главе используется независимая нумерация рисунков и таблиц.

2.2 Методики синтеза нанесенных монометаллических катализаторов

2.2.1 Получение медьсодержащих катализаторов методом пропитки по влагоемкости носителя

Монометаллический медьсодержащий катализатор синтезировали путем нанесения водного раствора нитрата меди – $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ концентрацией 1 М, на носители, приведенные в разделе 2.1, по влагоемкости. Содержание меди в образце составляло от 1 масс. % до 5 масс. %

Синтез осуществлялся следующим образом: в стеклянный стаканчик вносили от 2 до 4 грамм носителя (SiO_2 или $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). Затем готовили требуемый объем раствора нитрата меди ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $C=1$ М), необходимый для пропитки носителей по влагоемкости. Влагоемкость носителей определяли нанесением дистиллированной деионизированной воды по каплям на прокаленные носители. Таким образом, было выявлено, что для пропитки носителя – SiO_2 влагоемкость составила 1,1 мл/г, а для носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ – 1,2 мл/г. С помощью дозатора по каплям пропитывали носители водным раствором соли прекурсора с промежуточным встряхиванием для равномерного распределения раствора в поры носителя. После введения всего раствора образец оставляли на 60 минут с целью распределения раствора по всему носителю. После стеклянный стаканчик с образцом ставили в сушильный шкаф при 110 °С на 12 ч. Сухой образец прокаливали при 300 °С в течение 3 часов в атмосфере воздуха. Выбор температуры прокаливания основывался на результатах данных термического анализа ТГ-ДТА из работы [191]. С целью получения металлической фазы меди катализаторы дополнительно восстанавливали в токе водорода H_2 при 300 °С в течение 2 часов.

Синтезированные образцы обозначались как (1-5)%Cu/М-Пр-П-В, где М – носитель (SiO_2 или $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), Пр – метод пропитки, П – прокаливание, В – восстановление.

2.2.2 Получение медьсодержащих катализаторов методом осаждения термически гидролизованной мочевиной

Монометаллический нанесенный медьсодержащий катализатор синтезировали путем осаждения из водного раствора нитрата меди с использованием мочевины. Мочевину использовали в качестве осаждающего агента. Данная методика позволяет инкапсулировать осаждаемый металл во внутреннюю поверхность мезопористого носителя, изменяя при этом структуру самого носителя, и позволяет получать катализаторы с микро-мезо-макропористой структурой. За счет образования микропор в исходном носителе увеличивается площадь поверхности получаемых каталитических систем, что позволяет использовать синтезированные образцы в качестве вторичного носителя для синтеза биметаллических образцов, а также в качестве самостоятельных катализаторов для селективного гидрирования ряда непредельных соединений и сложных эфиров.

Методика получения образцов состояла в следующем: реактором для синтеза являлась стеклянная круглодонная колба, которую помещали в водяную баню. Между стенками реактора и бани помещали термopару. В колбу одновременно вносили необходимое количество водного раствора нитрата меди – $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ($C=1$ М) и дистиллированную деионизированную воду, требуемую до доведения раствора до объема 50 мл, затем вносили мочевину и проводили перемешивание суспензии в течение 15 минут без нагрева системы. Затем в суспензию добавляли носитель SiO_2 фракцией $0,1\div 0,25$ мм, устанавливали обратный холодильник и нагревали суспензию до 92 °С. Далее суспензия перемешивалась при температуре 92 °С в течение 9 часов при интенсивном перемешивании, после чего прекращали перемешивание и охлаждали суспензию до комнатной температуры, при этом суспензия разделялась на маточный раствор и осадок.

Периодически останавливали перемешивание системы и проверяли маточный раствор на осаждение, при помощи отбора проб и центрифугирования

(5000 об/мин, 2 мин). Полноту осаждения ионов меди проверяли качественной реакцией, заключающейся во внесении 1 М раствора NH_4OH к маточному раствору. Цвет маточного раствора не окрашивался в синий цвет, что свидетельствовало о полном осаждении меди из раствора прекурсора на поверхность носителя.

Полученный осадок голубого цвета отделяли от маточного раствора с помощью центрифугирования (10000 об/мин, 10 мин), затем промывали 3 раза дистиллированной деионизированной водой с центрифугированием для удаления примесей при разложении прекурсора. Полученный образец сушили с помощью роторного испарителя при температуре водяной бани $40\text{ }^\circ\text{C}$, а затем сухие образцы подвергались термической обработке при $300\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 4 часов в атмосфере воздуха.

Содержание меди, как и в разделе 2.2.1, составляло от 1 масс. % до 5 масс. %. Образцы обозначались, как (1-5)%Cu/SiO₂-О-П, где О – метод осаждения, П – прокаливание.

2.2.3 Получение платинусодержащего катализатора методом пропитки носителя по влагоемкости

Монометаллический платиновый катализатор синтезировали аналогично методике, описанной в разделе 2.2.1, а именно, методом нанесения водного раствора платины – H_2PtCl_6 концентрацией 0,01 М на носитель SiO₂. Содержание платины в монометаллическом образце составляло 1 масс. %.

В стеклянный стаканчик вносили носитель SiO₂ фракцией $0,1\div 0,25$ мм массой от 2 до 4 грамм. Затем готовили раствор H_2PtCl_6 требуемого объема для равномерного нанесения на носитель по влагоемкости. Небольшими количествами раствором прекурсора платины пропитывали SiO₂ с периодическим встряхиванием образца в течение 15 минут. Затем оставляли на 60 минут для равномерного пропитывания носителя, а после образец высушивали при температуре $80\text{ }^\circ\text{C}$ в сушильном шкафу с последующей стадией прокаливания в атмосфере воздуха при $300\text{ }^\circ\text{C}$ в течение трех часов. Прокаленный образец дополнительно восстанавливали

в токе H_2 при температуре 300 °С за 2 часа. Температура восстановления была выбрана в соответствии с полученными данными ТПВ- H_2 .

Полученный образец обозначили, как 1%Pt/SiO₂-Пр-П-В, где Пр – метод пропитки, П – прокаливание в атмосфере воздуха, В – восстановление в токе H_2 .

2.2.4 Получение железосодержащего катализатора методом пропитки носителя по влагоемкости

По методикам, описанным в разделе 2.2.1 и 2.2.3, были синтезированы аналогичным методом монометаллические нанесенные железосодержащие катализаторы. Содержание железа в образцах составляло от 0,5 масс. % до 5 масс. %, нанесенных на различные оксидные носители SiO₂ и γ -Al₂O₃.

Водный раствор нитрата железа (Fe(NO₃)₃) требуемого объема наносили малыми количествами на носитель с периодическим встряхиванием образца для равномерного распределения раствора в поры носителя. Затем оставляли на 60 минут для полного проникновения в поры и распределения по всему объему носителя. После истечения времени, образец сушили при 110 °С в течение 12 часов в сушильном шкафу и прокаливали в атмосфере воздуха при 300 °С в течение 3 часов. Температура прокаливания образца была выбрана на основании результатов термического анализа ТГ-ДТА из работы [191].

Полученные катализаторы обозначали, как (0,5-5)%Fe/М-Пр-П, где М – носитель (SiO₂ или γ -Al₂O₃), Пр – метод пропитки, П – прокаливание.

2.3 Методики синтеза нанесенных биметаллических катализаторов

2.3.1 Получение биметаллических медь-платиновых катализаторов методом последовательной пропитки носителя

Методика нанесения платины на поверхность монометаллического медного катализатора, синтезированного в разделе 2.2.1, заключается в следующем: в

стеклянный стаканчик добавляли монометаллический (1-5)%Cu/SiO₂-Пр-П-В катализатор массой 2 г, влагоемкость данного катализатора была выявлена экспериментальным путем и составляла 1,2 мл/г. Затем готовили объем водного раствора H₂PtCl₆, необходимого для нанесения 1 мас.% платины на катализатор (1-5)%Cu/SiO₂-Пр-П-В, и по каплям добавляли к медному образцу с промежуточным встряхиванием образца. Затем оставляли на 60 минут с целью распределения раствора по всему объему носителя. Полученные образцы сушили при 60 °С в течение 12 часов в сушильном шкафу. Сухие образцы подвергали термической обработке при 300 °С в течение 3 часов в атмосфере воздуха. Дополнительно образцы катализаторов восстанавливали при температуре 400 °С в течение 2 часов в потоке водорода H₂. Температура восстановления образцов соответствовала температурному диапазону восстановления в соответствии с данными ТПВ-H₂.

Синтезированные катализаторы были обозначены, как 1%Pt-(1-5)%Cu/SiO₂-ППр-П-В, где ППр – метод последовательной пропитки, П – прокаливание в атмосфере воздуха, В – восстановление в токе H₂.

2.3.2 Получение биметаллического медь-платинового катализатора методом прямой редокс-реакции

Приготовление нанесенного биметаллического 1%Pt-1%Cu/SiO₂ катализатора осуществляли путем нанесения платины на монометаллический 1%Cu/SiO₂-Пр-П-В катализатор, синтезированный в разделе 2.2.1, с помощью прямой редокс-реакции.

Методика синтеза заключалась в следующем: реактор для синтеза представлял собой стеклянный U-образный реактор, в который вносили предварительно синтезированный прокаленный медный катализатор, затем в реактор напускали водород и в течение 2 часов приводили восстановление при 400 °С, после чего реактор охлаждали до комнатной температуры и прекращали подачу водорода. Без разгерметизации реактора вносили требуемый объем раствора платины – H₂PtCl₆ (C=0,01 M), встряхивали U-образный реактор и оставляли на

ночь для полного осаждения. После чего пробу маточного раствора проверяли на осаждение платины раствором HCl и KI, при котором окрашивание маточного раствора в желтый цвет не происходило, а следовательно платина из водного прекурсора была нанесена на поверхность носителя. Маточный раствор отделяли с помощью центрифугирования (10000 об/мин в течение 10 мин), затем сушили в роторном испарителе при температуре водяной бани 40 °С.

Синтезированный катализатор обозначали как 1%Pt-1%Cu/SiO₂ – Red, где Red – редокс-метод.

2.3.3 Получение биметаллических железо-медных катализаторов методом последовательной пропитки носителя по влагоемкости

Нанесенные железо-медные образцы катализаторов были приготовлены методом последовательной пропитки носителей по влагоемкости. Нанесение железа осуществляли на монометаллические (1-5)%Cu/М-Пр-П-В катализаторы, синтезированные в разделе 2.2.1, методом последовательной пропитки. Содержание железа в биметаллических образцах составило от 0,5 масс. % до 5 масс. %.

Методика синтеза заключалась в следующем: в стеклянный стаканчик добавляли синтезированный монометаллический катализатор (1-5)%Cu/М-Пр-П-В массой 2 г и небольшими количествами вносили раствор нитрата железа Fe(NO₃)₃ требуемого объема с периодическим встряхиванием образца для равномерного распределения раствора по носителю. Затем пропитанный образец сушили при 110 °С в течение 12 часов в сушильном шкафу, а после прокаливали в атмосфере воздуха при 300 °С в течение 3 часов. Синтезированные образцы обозначали как (0,5-5)%Fe-(1-5)%Cu/М-ППр-П, где М – носитель (SiO₂ или γ-Al₂O₃), ППр – метод последовательной пропитки, П – прокаливание.

2.3.4 Получение биметаллического железо-медного катализатора методом соосаждения гидролизом мочевины

Нанесенные железо-медные образцы катализаторов были получены методом совместного осаждения гидролизом мочевины. Содержание железа в образцах составляло от 0,5 масс. % до 5 масс. %, а меди - от 1 масс. % до 5 масс. %, соответственно, в качестве носителя использовали оксид кремния - SiO_2 .

Методика синтеза заключалась в следующем: в стеклянную круглодонную колбу вносили одновременно раствор нитрата железа $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, нитрата меди $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ требуемых концентраций, затем вносили дистиллированную деионизированную воду и доводили объем до 50 мл раствора, и в полученную смесь растворов добавляли мочевины, в течение 15 минут суспензию перемешивали без нагрева, а после добавляли оксид кремния – SiO_2 . Так как система была установлена на водяной бане, то полученную суспензию термостатировали при постоянном перемешивании при 92 °С в течение 9 часов. Во время синтеза перемешивание периодически останавливали и проверяли степень осаждения железа и меди на носитель, отсутствие желто-коричневого окрашивания раствора свидетельствовало о полном осаждении железа и меди. Через 9 часов систему охлаждали и центрифугировали при 9000 об/мин в течение 10 мин, маточный раствор отделяли от полученного осадка, и затем образец несколько раз промывали дистиллированной деионизированной водой для удаления примесей. Сушили полученный образец в роторном испарителе и прокаливали в атмосфере воздуха при 300 °С в течение 3 часов.

Полученные образцы обозначали как (0,5-5)%Fe-(1-5)%Cu/ SiO_2 -СО-П, где СО – метод соосаждения, П - прокаливание.

2.4 Характеризация полученных катализаторов комплексом физико–химических методов анализа

2.4.1 Температурно-программированное восстановление водородом (ТПВ-Н₂)

Для исследования восстановительной способности образцов и взаимодействия металлов в биметаллических медь - платиновых и железо - медных системах использовали метод термопрограммированного восстановления на лабораторной проточной установке, состоящей из кварцевого реактора U-образной формы, блока подачи и очистки газов, а также ловушки паров воды и детектора теплопроводности (ТПД), подсоединенного к блоку сбора и обработки результатов. Навеску катализатора фракцией 0.25-0.5 мкм массой $0,10 \pm 0,01$ г отдували в токе инерта - аргона при температуре 300 °С в течение 1 часа. При этом ловушку паров воды охлаждали до -100 °С в смеси этанола с жидким азотом. Восстановление образцов осуществляли в режиме температурно-программируемого нагрева от 20 °С до 800 °С в токе смеси 4,6% Н₂/Ar (30 мл/мин) со скоростью нагрева 10 °С/мин. При температуре 800 °С выдерживали образец до прекращения поглощения водорода.

Детектор калибровали по восстановлению образца CuO (Aldrich-Chemie GmbH, 99%) и смеси CuO + MgO, обработанной в токе Ar при 300 °С.

Результаты ТПВ-Н₂ исследования в работе представлены в виде зависимости сигнала детектора от температуры, это позволяет проанализировать как наличие восстанавливаемых фаз, так и их природу. Представленные профили в координатах «ТПД сигнал-температура» были нормализованы на 1 г катализатора для корректного сравнения интенсивности сигналов на рисунках.

2.4.2 Рентгенофазовый анализ (РФА)

Методом РФА было проведено исследование фазового состава образцов катализаторов и размера кристаллитов полученных фаз. Рентгеновские дифрактограммы регистрировали с помощью дифрактометра ARL X'TRA (Thermo Fisher Scientific) с никель-фильтрованным излучением $\text{CuK}\alpha$ (40 мА, 40 кВ) со скоростью сканирования $1,2^\circ$ в минуту в диапазоне сканирования $10 < 2\theta < 70^\circ$. Средний размер частиц в полученных системах рассчитывали в соответствии с уравнением Шерера по уширению рентгеновских дифракционных линий:

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

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

Для идентификации сигналов были использованы данные базы ICSD (Международный центр данных по дифракции рентгеновского излучения).

2.4.3 Инфракрасная спектроскопия диффузного отражения (ИКСДО-СО)

Спектры ИКСДО-СО регистрировали с помощью прибора ИК-спектрометра NICOLET “Protege” 460 с использованием приставки диффузного отражения в интервале $2400 - 1900 \text{ см}^{-1}$ с шагом 4 см^{-1} при 23°C . Перед измерением спектров образцы в виде фракции $0,25 \div 0,5$ мкм вакуумировали при температуре 400°C в течение 2 ч. В качестве молекулы-зонда применяли монооксид углерода. Адсорбцию СО проводили при равновесном давлении 16 Торр и комнатной температуре. Образец катализатора помещали в стеклянную ампулу, снабженную боковым отводом с окном из CaF_2 . Десорбцию СО проводили при 20°C и 100°C в вакууме.

2.4.4 Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ)

Морфологию исследуемых образцов и распределение частиц по размерам изучали с помощью просвечивающего электронного микроскопа JEOL JEM-2100 (Япония). Перед измерениями образцы осаждали на углеродные сетки из суспензии в изопропанол. Изображения были получены в режиме ПЭМ яркого поля при ускоряющем напряжении 200 кВ. Средний размер частиц был рассчитан путем анализа 5 микрофотографий с выборкой 250 наночастиц различных размеров и форм с помощью программы Gatan Microscopy Suite ®.

2.4.5 Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС)

Регистрацию рентгеновских фотоэлектронных спектров проводили на спектрометре ES-2403, который снабжен анализатором RHOIBOS 100 MCD. Перед экспериментом спектрометр калибровали по энергии связи Au $4f_{7/2}$ уровня 84.0 эВ и Ni $2p_{3/2}$ 852.7 эВ. В качестве источника рентгеновского излучения использовали $K\alpha$ излучение Mg анода (1253.6 эВ) при мощности 10 кВ x 20 мА.

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 Скофилда (Scofield) [182], глубины свободной утечки фотоэлектронов и энергетической зависимости коэффициента пропускания анализатора. Образцы катализаторов в виде тонко измельченного порошка закрепляли на держателе с помощью двухсторонней клейкой ленты и помещали в камеру предварительной обработки. Затем проводили вакуумирование камеры и продвигали шток с держателем в рабочую камеру спектрометра. Давление остаточных газов в рабочей камере спектрометра во время измерения спектров составляло примерно 10^{-9} Торр.

Обработку полученных данных осуществляли с помощью программы CasaXPS.

2.5 Исследование каталитической активности полученных катализаторов

Исследование каталитических свойств проводили на двух установках: в автоклаве под давлением и в проточной установке под давлением.

В качестве субстратов для приготовления реакционных смесей были использованы следующие реагенты:

Изопренилацетат $C_5H_{10}O_2$

Фенилацетилен (ФА) C_8H_6 (99 %, Acros Organics)

Диметилноксид (ДМО) $(CO_2CH_3)_2$

Диметилвинилкарбинол (ДМВК) $(CH_3)_2C(OH)CH=CH_2$ (99 %, Acros Organics)

Диметилэтинилкарбинол (ДМЭК) $C_5H_{12}O$.

Метанол CH_3OH

Этанол C_2H_5OH

Вода дистиллированная деионизированная.

2.5.1 Описание эксперимента жидкофазного гидрирования в автоклаве фирмы «Parr»

Исследование каталитических свойств синтезированных нанесенных биметаллических медь-платиновых и железо-медных катализаторов изучали в жидкофазном гидрировании ФА до стирола, ДМЭК до ДМВК и в конверсии изопренилацетата в автоклаве фирмы «Parr» объемом 100 мл (Рисунке 2.1), оснащенным пробоотборником, позволяющим отбирать и анализировать пробы во время реакции.

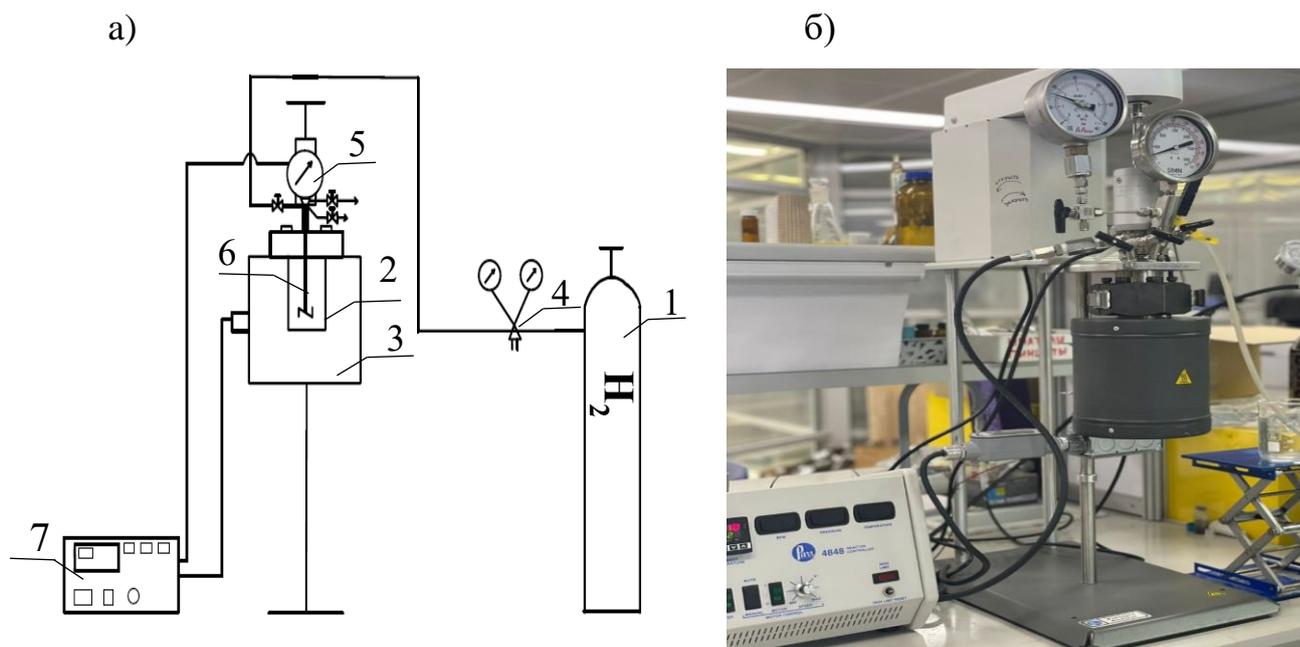


Рисунок 2.1 – Принципиальная схема (а) и общий вид (б) установки на основе автоклава фирмы «Parr»:

1 – баллон с H_2 , 2 – стальной автоклав, 3 – печка, 4 – вентиль подачи водорода, 5 – манометр, 6 – магнитная мешалка, 7 – контроллер.

2.5.2 Жидкофазное гидрирование фенилацетилена

Селективное жидкофазное гидрирование ФА до стирола (Схема 2.1) исследовали на моно- и биметаллических медь-платиновых катализаторах в автоклаве, представленном на Рисунке 2.1. Тонкий порошок катализатора (50 мг) вносили в тefлоновый стакан, затем добавляли 0,2 г ФА ($C_{ФА} = 0,16 \text{ M}$) в 15 мл этанола в качестве растворителя. Реакцию проводили под давлением H_2 0,5 МПа при температуре от 50 °С до 70 °С при интенсивном перемешивании 500 об/мин в течение 6 часов. В ходе реакции и после окончания эксперимента пробы реакционной смеси отбирали и анализировали методом газо-жидкостной хроматографии с внутренним стандартом.

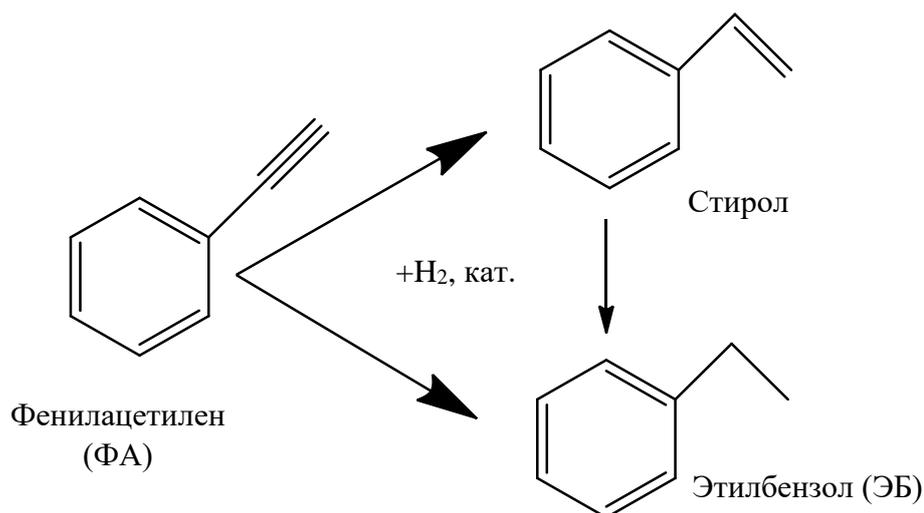


Схема 2.1 -Схема реакции гидрирования ФА до Стирола.

2.5.3 Жидкофазное гидрирование диметилэтинилкарбинола

Селективное жидкофазное гидрирование ДМЭК до ДМВК (Схема 2.2) исследовали на моно- и биметаллических железо-медных катализаторах на лабораторной установке, представленной на Рисунке 2.1. В тefлоновый реактор вносили перетертый в тонкий порошок катализатор массой 0,1 г, затем добавляли реакционную смесь - 0,2 г ДМЭК и 15 мл этанола в качестве растворителя. Автоклав закрывали и продували, после чего насыщали систему водородом.

Реакцию проводили под давлением H_2 1,3 МПа при температуре 150 °С с постоянным перемешиванием. Время реакции составляло 5 часов. В ходе реакции и после окончания эксперимента пробы реакционной смеси отбирали и анализировали на газо-жидкостном хроматографе.

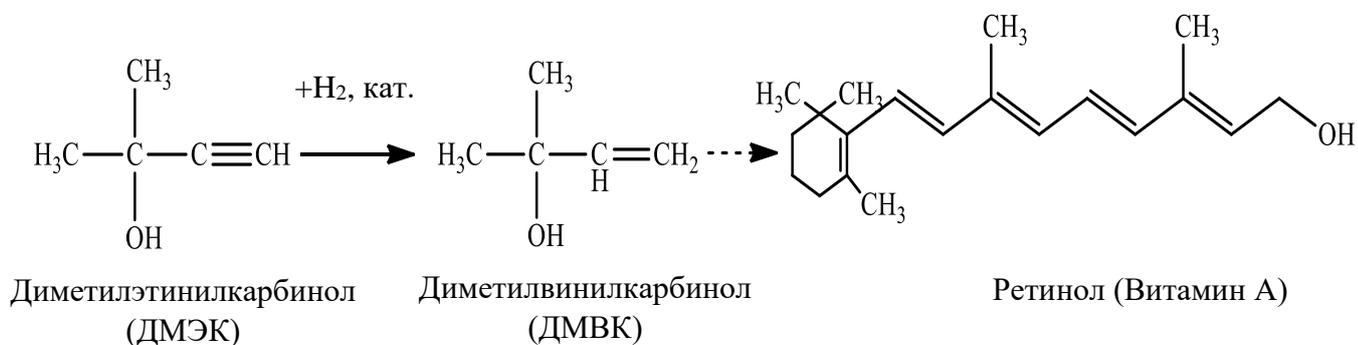


Схема 2.2 -Схема гидрирования ДМЭК до ДМВК.

2.5.4 Исследование каталитической конверсии изопренилацетата

Исследование каталитической конверсии изопренилацетата (Схема 1.1 из Раздела 1.2.1) проводили на моно и биметаллических медь-платиновых, железо-медных катализаторах на лабораторной установке в автоклаве фирмы Parr, представленной на Рисунке 2.1. В стальной реактор объемом 100 мл вносили 0,2 г катализатора, предварительно перетертого в тонкий порошок. Затем изопренилацетат смешивали с 15 мл растворителя - метанола ($C_{\text{субстрат}} = 0,130 \text{ М}$). После чего стальной реактор закрывали герметично крышкой и опускали в печь для нагрева (3). Систему продували три раза и заполняли водородом (4).

Реакцию проводили под давлением 2 МПа (5), температура реакции составляла 170 °С, ее отслеживали по контролеру (7), который позволяет изменять и регулировать температуру в системе с постоянным перемешиванием магнитной мешалкой (6). Время реакции составляло до 6 часов. В ходе эксперимента отбирали пробы реакционной смеси через проботборник для анализа продуктов реакции.

По завершению эксперимента систему охлаждали, перекрывали подачу водорода, спускали водород из системы и отбирали последнюю пробу реакционной смеси для анализа.

2.5.5 Описание эксперимента в проточной установке

Исследование каталитической активности полученных моно- и биметаллических катализаторов медь-платиновых и железо-медных, нанесенных на SiO_2 , изучали в газофазном процессе гидрирования ДМО с получением ЭГ на лабораторной проточной установке, оснащенной реактором из нержавеющей стали диаметром 6 мм, с неподвижным слоем катализатора, представленной на Рисунке 2.2.



Рисунок 2.2 - Проточная установка для реакции гидрирования.

2.5.6 Газофазное гидрирование диметилноксала

Реакцию газофазного гидрирования ДМО до ЭГ (Схема 2.3) исследовали на моно- и биметаллических медь-платиновых и железо-медных катализаторах на лабораторной установке, представленной на Рисунке 2.2. Загрузка катализатора составляла 0,1 г, предварительно катализатор перетирали во фракцию (0,25÷0,5 мм) и вносили в вертикально расположенный трубчатый реактор. Газовую смесь подавали в реактор, объемная скорость подачи сырья (10 масс. % ДМО в метаноле) $v = 0,03$ мл/мин, скорость подачи водорода $v = 60$ мл/мин, мольное соотношение H_2 :сырье = 50:1. Условия проведения процесса были следующие: давление H_2 3 МПа при температуре 160-200 °С. Анализ продуктов реакции проводили с помощью газо-жидкостного хроматографа «Хроматэк-Кристалл-5000» с применением колонки со 100%-ным диметилполисилоксаном (ZB-1, диаметр 0,32 мм, длина 60 м) с пламенно-ионизационным детектором (ПИД), который позволяет анализировать органические вещества, а также с тремя детекторами по теплопроводности (ДТП) для анализа простых газов. Активность катализаторов оценивали по конверсии ДМО и селективности образования продукта гидрирования-ЭГ.

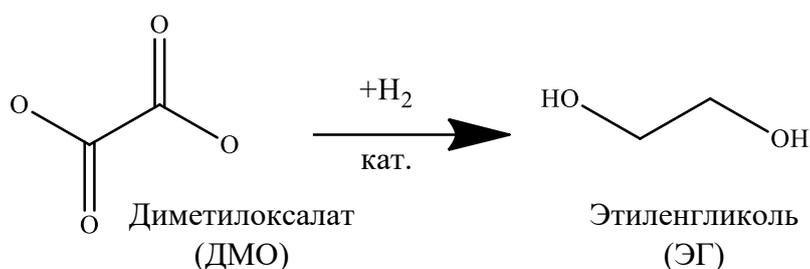


Схема 2.3 - Схема гидрирования ДМО до ЭГ

2.5.7 Анализ продуктов реакции

Пробы реакционной смеси анализировали методом газожидкостной хроматографией (ГЖХ) на хроматографе «Хроматэк-Кристалл 5000» (Рисунок 2.3) с капиллярной колонкой ZB-5 длиной 60 м, диаметром 0,32 мм и пламенно-ионизационным детектором (ПИД). В качестве газа-носителя применяли инертный газ гелий при расходе 1,27 мл/мин и давлении 90 кПа. Температура детектора и испарителя составляла 200 °С. Температура колонки 80 °С. Объем анализируемой пробы составлял 1 мкл.

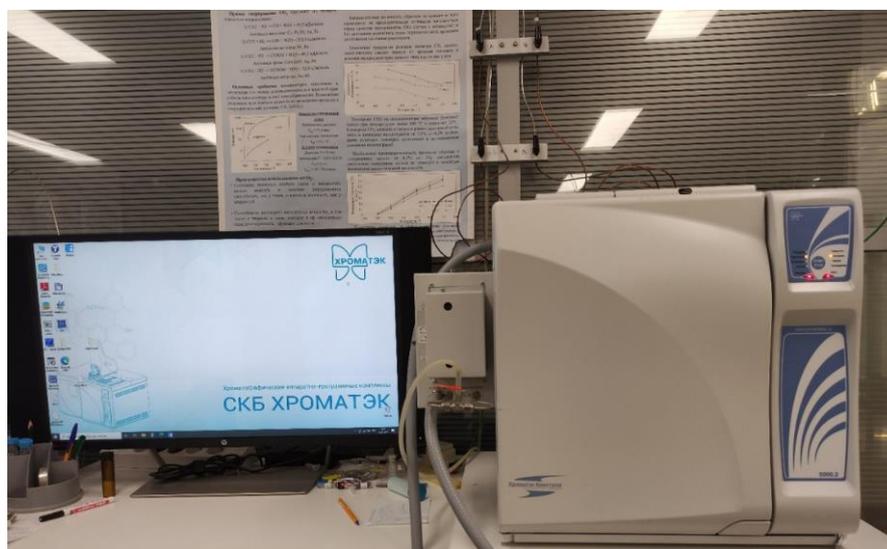


Рисунок 2.3 - Хроматограф фирмы «Хроматэк-Кристалл 5000».

Глава 3. Результаты и обсуждение³

3.1 Основные особенности синтезированных образцов

В ходе научной экспериментальной работы были успешно приготовлены три серии образцов биметаллических катализаторов, которые отличаются методикой синтеза. Были использованы методы последовательной пропитки, методы соосаждения в присутствии мочевины, а также прямой редокс-метод нанесения. Для сравнения были получены монометаллические образцы с аналогичным процентным содержанием активных компонентов. Внутри каждой серии образцов варьировали природой носителя, химическим составом образцов, а также условиями термической обработки. Основные особенности условий синтеза образцов и их состав приведены в Таблицах 3.1-3.3

Таблица 3.1 - Серия нанесенных железо-медных и медь-платиновых катализаторов, приготовленных методом последовательной пропитки носителя.

Образец	Метод синтеза	Прекурсоры	Дополнительная термическая обработка	Раздел, в котором описано приготовление
1%Cu/SiO ₂	Пропитка	Cu(NO ₃) ₂ C=1 М	Прокаливание в атмосфере воздуха при 300 °С, восстановление в Н ₂ при 300 °С	2.2.1
5% Cu/SiO ₂				
1% Cu/γ-Al ₂ O ₃				
5% Cu/γ-Al ₂ O ₃				
0,5%Fe/SiO ₂	Пропитка	Fe(NO ₃) ₃ C=1 М	Прокаливание в атмосфере воздуха при 300 °С	2.2.4
1% Fe/SiO ₂				
5% Fe/SiO ₂				
0,5%Fe/γ-Al ₂ O ₃				
1%Fe/γ-Al ₂ O ₃				
5%Fe/γ-Al ₂ O ₃				

³ В данной главе используется независимая нумерация рисунков, таблиц

1%Pt/SiO ₂	Пропитка	H ₂ PtCl ₆ C=0,01 M	Прокаливание в атмосфере воздуха при 300 °С, восстановление в H ₂ при 300 °С	2.2.3
0,5%Fe- 5%Cu/SiO ₂	Последовательная пропитка	Fe(NO ₃) ₃ Cu(NO ₃) ₂	Прокаливание в атмосфере воздуха при 300 °С	2.3.3
0,5%Fe- 5%Cu/γ-Al ₂ O ₃				
1%Fe-1% Cu/SiO ₂				
1%Fe-1% Cu/ γ- Al ₂ O ₃				
5%Fe-5% Cu/SiO ₂				
5%Fe-5% Cu/ γ- Al ₂ O ₃				
1%Pt-1% Cu/SiO ₂	Последовательная пропитка	Cu(NO ₃) ₂ H ₂ PtCl ₆	Прокаливание в атмосфере воздуха при 300 °С, восстановление в H ₂ при 400 °С	2.3.1
1%Pt-5% Cu/SiO ₂				

Таблица 3.2 - Серия нанесенных железо-медных катализаторов, полученных методом соосаждения.

Образец	Метод синтеза	Прекурсоры	Дополнительная термическая обработка	Раздел, в котором описано приготовление
1% Cu/SiO ₂	Осаждение	Cu(NO ₃) ₂ C=1 M	Прокаливание в атмосфере воздуха при 300 °С, восстановление в H ₂ при 300 °С	2.2.2
5% Cu/SiO ₂				
0,5% Fe – 5% Cu/SiO ₂	Соосаждение	Fe(NO ₃) ₃ Cu(NO ₃) ₂	Прокаливание в атмосфере воздуха при 300 °С	2.3.4
5% Fe –				

5% Cu/SiO ₂				
------------------------	--	--	--	--

Таблица 3.3 - Нанесенный медь-платиновый катализатор, полученный методом прямой редокс-реакции.

Образец	Метод синтеза	Прекурсоры	Раздел, в котором описано приготовление
1%Pt-1% Cu/SiO ₂	Редокс-метод	Cu(NO ₃) ₂ H ₂ PtCl ₆	2.3.2

3.2 Физико-химические свойства катализаторов

3.2.1 Исследование нанесенных биметаллических медь-платиновых катализаторов

Физико-химическая характеристика биметаллических Pt-Cu/SiO₂ катализаторов были проведена с помощью методов РФЭС, ПЭМ, РФА, ИКСДО-СО.

Морфология как монометаллических Cu и Pt образцов, так и биметаллических 1%Pt-1%Cu/SiO₂ катализаторов, приготовленных последовательной пропиткой, исследованы методом просвечивающей электронной микроскопии.

Изображение ПЭМ для монометаллического восстановленного медьсодержащего катализатора, представленное на Рисунке 3.1а, показывает, что средний размер наночастиц в катализаторе 1%Cu/SiO₂-Пр-П-В составляет порядка 30 нм. Это позволяет предположить, что наночастицы подверглись значительной агрегации в результате восстановительной обработки образца при 400 °С.

Просвечивающая электронная микроскопия монометаллического восстановленного платинового 1%Pt/SiO₂-Пр-П-В катализатора, представленная на Рисунке 3.1б, указывает на присутствие множества изолированных сферических

наночастиц, при этом средний диаметр наночастиц, основанный на анализе 200 частиц, составляет 3,5 нм.

Биметаллический 1%Pt-5%Cu/SiO₂-ППр-П-В катализатор содержит преобладающее количество наночастиц размером менее 5 нм, однако также можно отметить наличие крупных агломератов частиц размером более 10 нм, в частности размером 20-30 нм, распределенных по поверхности оксида кремния (Рисунок 3.1в).

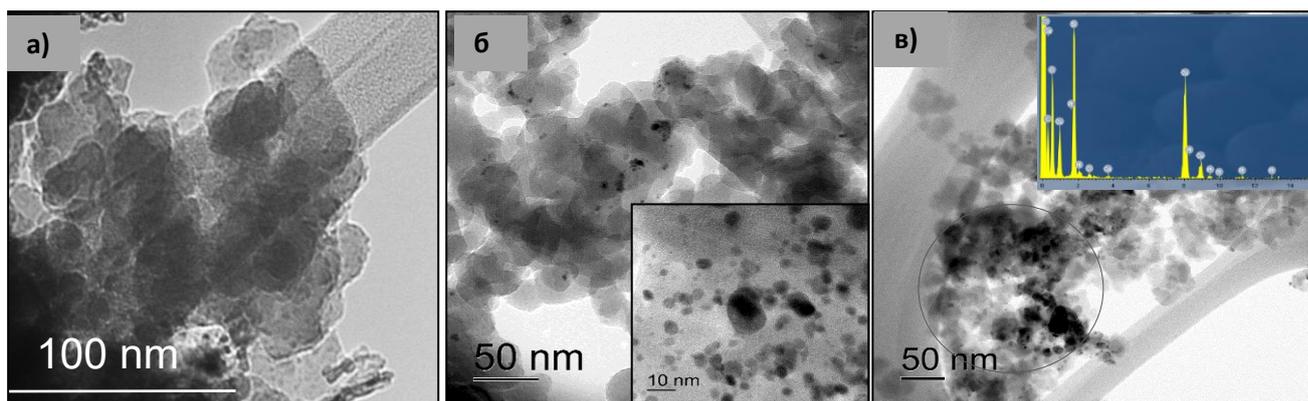


Рисунок 3.1 - Микрофотографии ПЭМ: а) монометаллического 1% Cu/SiO₂-Пр-П-В катализатора, б) монометаллического 1%Pt/SiO₂-Пр-П-В катализатора, в) биметаллического катализатора 1%Pt-1%Cu/SiO₂-ППр-П-В.

На основании результатов анализа энергодисперсионных рентгеновских спектров катализатора 1%Pt-1%Cu/SiO₂-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 показывают, что добавление Pt снижает агрегацию кристаллитов и улучшает дисперсность частиц Cu.

Исследование электронного состояния активных компонентов в катализаторах проводили методом ИК-спектроскопией диффузного отражения с использованием молекулы-зонда СО. В соответствии с данными Рисунка 3.2, платина в монометаллическом образце 1%Pt/SiO₂-Пр-П-В находилась полностью в восстановленном состоянии Pt⁰, что подтверждается наличием полосы при

2088 cm^{-1} . В ИКСДО-СО спектре восстановленного 1%Pt-1%Cu/SiO₂-ППр-П-В образца, сразу после напуска СО в спектре наблюдались две полосы при 2130 cm^{-1} и 2081 cm^{-1} . Первая полоса характеризует адсорбцию СО на меди, вторая на платине, которые соответствуют карбонильным комплексам Cu⁺ и Pt⁰, соответственно (Рисунок 3.2). Полоса при 2130 cm^{-1} может принадлежать линейной форме адсорбции СО как на одновалентной меди, так и на металлической меди.

Поскольку при десорбции при комнатной температуре данная полоса (при 2130 cm^{-1}) полностью исчезает только при 200 °С, можно утверждать, что она характеризует колебания валентной связи в молекуле СО, адсорбированной на центрах одновалентной меди, а не на металлической. Полоса 2081 cm^{-1} принадлежит карбонилу на металлической платине. В процессе десорбции СО полоса карбонила платины сдвигается всего на 10 cm^{-1} , что свидетельствует о низкой дисперсности платины, либо о сильном взаимодействии между нанесенными компонентами между собой и носителем.

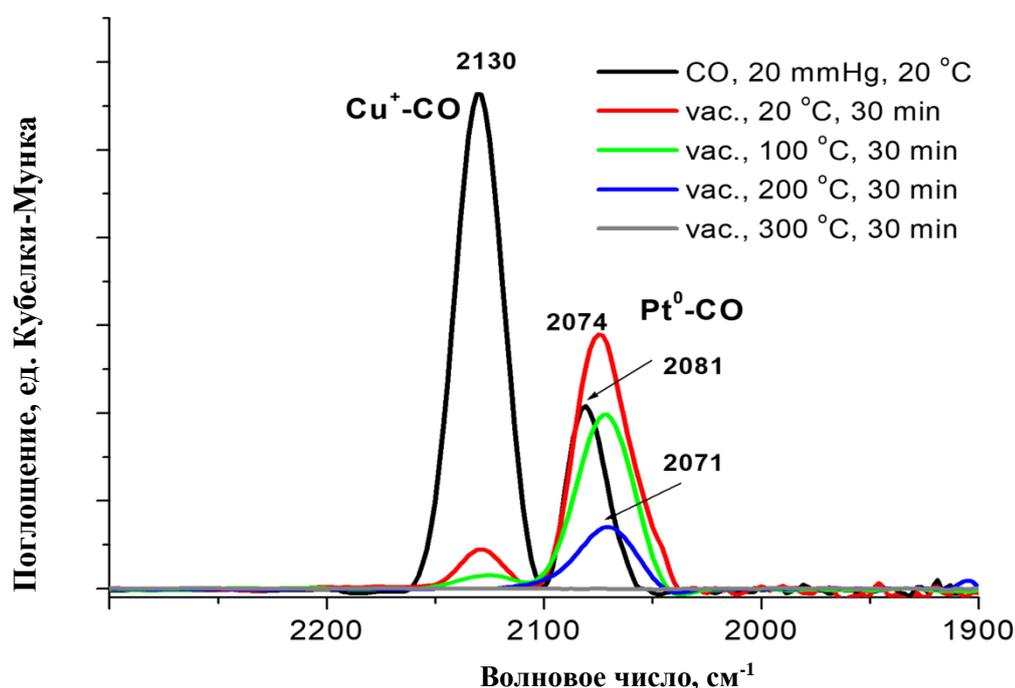


Рисунок 3.2 - Спектры ИКСДО-СО для восстановленного 1%Pt-1%Cu/SiO₂-ППр-П-В образца.

Электронное состояние металлов в катализаторах исследовали также с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (Рисунки 3.3–3.7). Результаты РФЭС также показывают, что Pt в поверхностных слоях монометаллического образца 1%Pt/SiO₂-ППр-П-В находится в металлическом состоянии Pt⁰ (71,2 эВ) (Таблица 3.4). Для биметаллических образцов, полученных разными методами, можно отметить, что форма и ширина фотоэлектронных линий свидетельствуют о перекрытии дублета Pt 4f с интенсивным дублетом Cu 3p. Для определения точного положения Pt 4f_{7/2} спектры электронов Pt 4f + Cu 3p для образца 1%Pt-1%Cu-Red были подвергнуты деконволюции (Рисунок 3.3). Напротив, Pt в катализаторе 1%Pt-1%Cu-Red находится в состоянии Pt²⁺ (72,5 эВ), типичном для PtO (Рисунок 3.4). Менее интенсивный спектр Pt 4d зарегистрирован для образца 1%Pt-1%Cu/SiO₂-ППр-П-В. Пик Pt 4d_{5/2} наблюдается при 314,6 эВ, что соответствует Pt⁰. Однако положение пика Pt 4f_{7/2} при 70,7 эВ соответствует состоянию платины Pt^σ. Медь в поверхностных слоях обоих катализаторов находится в окисленном состоянии. Об этом свидетельствует как соотношение интенсивностей компонентов дублета при более высокой энергии связи, так и наличие сателлитных пиков (Рисунок 3.5). Однако, можно отметить, что положение дублета Cu 2p в спектрах этих образцов отличается друг от друга. На рисунке 3.6 представлены линии рентгеновских Оже-электронов Cu L3VV, полученные из обзорных спектров, которые показывают, что кинетическая энергия Оже-электронов меди для обоих катализаторов составляет 917,2 эВ. Таким образом, медь в образце 1%Pt-1%Cu-Red присутствует в виде типичного оксида CuO (параметр Оже равен 933,7 эВ + 917,2 эВ = 1850,9 эВ). Аппроксимация спектра Cu 2p_{3/2} образца 1%Pt-1%Cu/SiO₂-ППр-П-В указывает на наличие двух пиков при 932,4 и 933,8 эВ (CuO) (Рисунок 3.6). Параметр Оже (932,4 + 917,2 = 1849,6 эВ) для катализатора 1%Pt-1%Cu/SiO₂-ППр-П-В свидетельствует о присутствии меди в степени окисления +1 (Cu₂O). Таким образом, можно сделать вывод о присутствии сильного контактного взаимодействия Pt и Cu с переносом электронной плотности в поверхностных слоях в восстановленном катализаторе 1%Pt-1%Cu/SiO₂-ППр-П-В.

Концентрация платины (отношение Pt/Si) в поверхностных слоях обоих биметаллических катализаторов отличается от объемной концентрации (0,0014), что может свидетельствовать о неравномерном распределении платины по объему биметаллических катализаторов (Таблица 3.4). Следовательно, поверхностные слои биметаллических катализаторов значительно обогащены платиной. Поверхностное атомное отношение Cu/Si (0,084 и 0,035) в биметаллических катализаторах 1%Pt-1%Cu/SiO₂-ППр-П-В и 1%Pt-1%Cu-Red также отличается от объемной концентрации (0,0045). Следовательно, поверхностные слои обоих катализаторов также значительно обогащены медью.

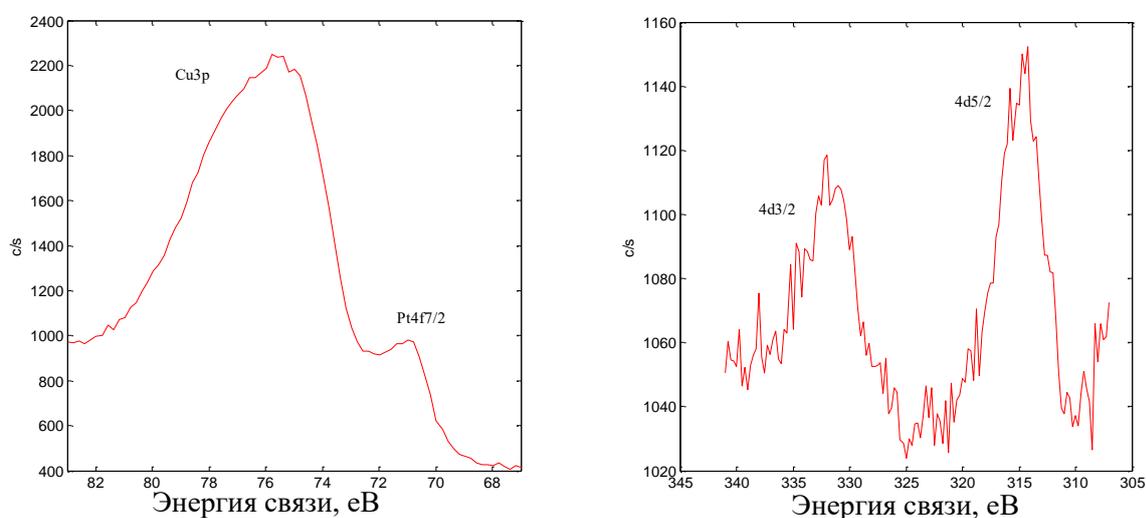


Рисунок 3.3 - РФЭ-спектры Pt 4f + Cu 3p и Pt 4d катализатора 1%Pt-1%Cu/SiO₂-ППр-П-В.

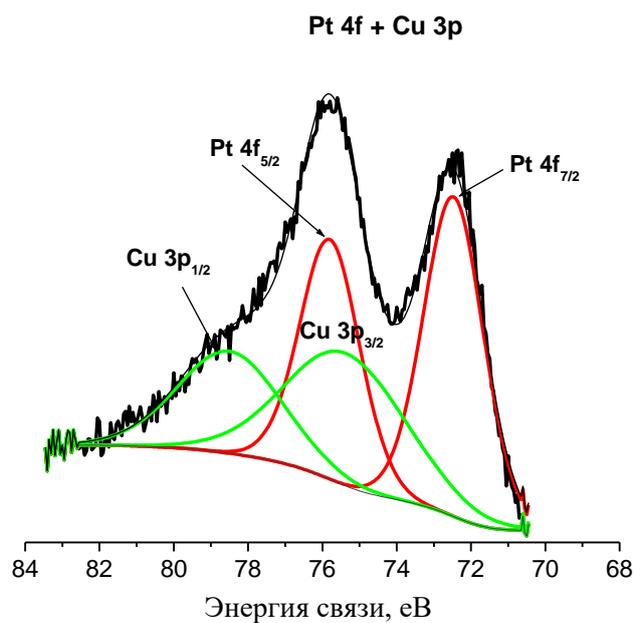


Рисунок 3.4 - РФЭ-спектры Pt 4f + Cu 3p катализатора 1%Pt-1%Cu-Red.

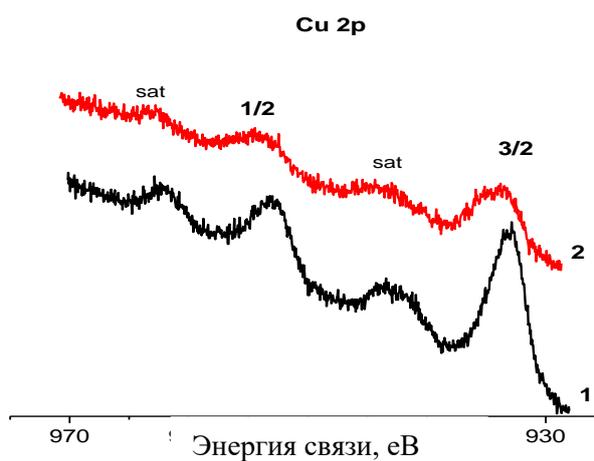


Рисунок 3.5 - РФЭ – спектры Cu 2p XPS биметаллических (1) 1%Pt-1%Cu/SiO₂-ППр-П-В и (2) 1%Pt-1%Cu-Red катализаторов.

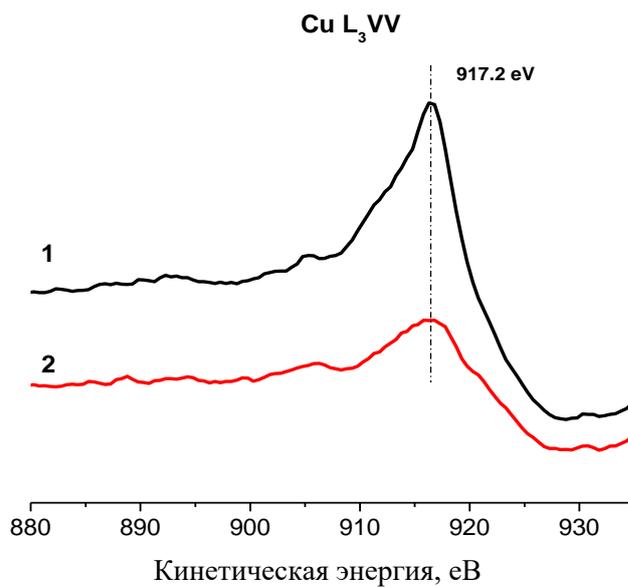


Рисунок 3.6 - Рентгеновские Оже-электронные линии Cu L₃VV: (1) 1%Pt-1%Cu/SiO₂-ППр-П-В и (2) 1%Pt-1%Cu-Red катализаторов.

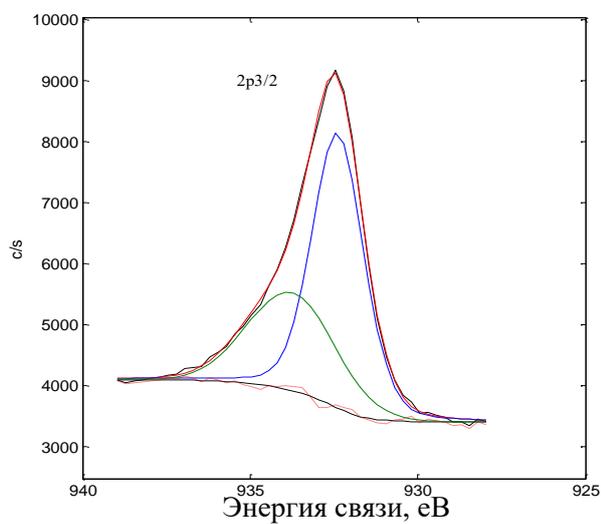


Рисунок 3.7 - РФЭ-спектры Cu 2p_{3/2} катализатора 1%Pt-1%Cu/SiO₂-ППр-П-В.

Таблица 3.4 - Результаты исследований РФЭС для восстановленных монометаллических Pt и биметаллических Cu-Pt катализаторов.

1% Pt-1% Cu-Red	1% Pt-1% Cu/SiO ₂ -III-Pr-II-B		1% Pt/SiO ₂ -Pr-II-B		Образец	Энергия связи, эВ	Состояние Me		Поверхностное атомное соотношение			Объемное атомное соотношение			
	933.7	933.8	70.7	71.2			Cu	Pt	Cu	Pt	Cu/Si	Pt/Si	Pt/Cu	Cu/Si	Pt/Si
	932.4	933.8	70.7	71.2	-	-	-	Pt ⁰	-	0.0022	-	-	0.0036	-	-
	72.5	(Pt 4d _{5/2} =314.6)													
	Cu ²⁺	Cu ⁺¹ (Cu ^{<2+})													
	Pt ²⁺	Pt ^{σ-} Pt ⁰													
	0.0350	0.0840													
	0.0202	0.0221													
	0.5764	0.2631													
	0.0045	0.0045													
	0.0014	0.0014													
	0.3111	0.3111													

Фазовый состав синтезированных катализаторов исследовали методом РФА, данные представлены на Рисунке 3.8. На рентгенограмме обоих образцов присутствует широкий пик при 22 °, что соответствует аморфной структуре исходного носителя SiO₂. Исследование монометаллического медного образца,

полученного методом пропитки, показало образование хорошо окристаллизованных наночастиц CuO, о чем свидетельствует наличие основных дифракционных пиков при 35.6° , 38.7° и низкоинтенсивного пика при 48.4° , которые соответствуют дифракционным линиям кристаллического CuO (JCPDS № 45-0937). В биметаллическом образце 1%Pt-5%Cu/SiO₂ появляется сигнал, который характерен для металлического состояния Pt⁰.

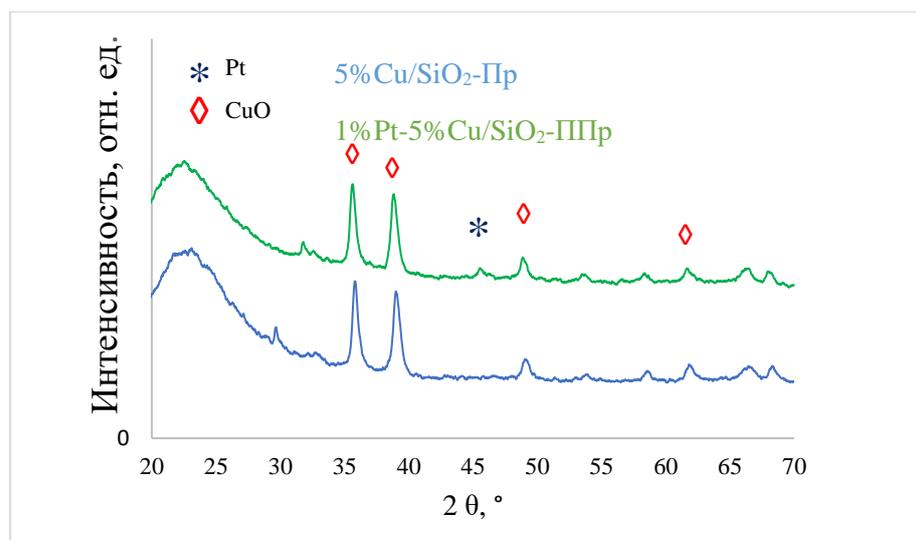


Рисунок 3.8 - Данные РФА для моно- и биметаллических медь-платиновых катализаторов.

3.2.2 Исследование нанесенных биметаллических железо-медных катализаторов

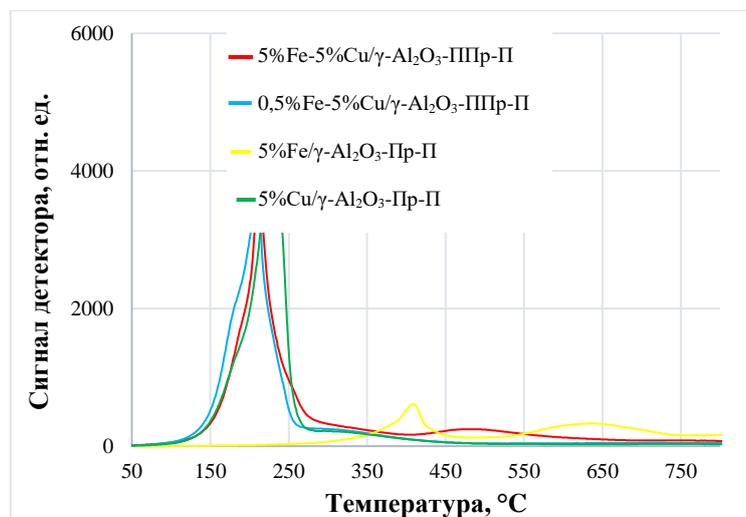
Методом ТПВ-Н₂ исследовали восстановительные свойства моно- и биметаллических железо - медных катализаторов.

Результаты ТПВ-Н₂ свидетельствуют о различном характере восстановления прокаленных железо - медных катализаторов, полученных методом пропитки, в зависимости от природы носителя (Рисунок 3.9). Профиль ТПВ-Н₂ для биметаллического катализатора 0,5% Fe-5% Cu/ γ -Al₂O₃-ППр-П представлен единичным интенсивным пиком с небольшим плечом в диапазоне от 100 °С до 250 °С, который смещен в низкотемпературную область и имеет максимумы при

208-218 °С (Рисунок 3.9а) по сравнению с монометаллическими медными образцами с тем же содержанием Cu. Профиль ТПВ-Н₂ для монометаллического 5%Cu/γ-Al₂O₃-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/γ-Al₂O₃-ППр-П, и расчетное соотношение Н₂/Cu и Н₂/Fe для этой области представлены в Таблице 3.5, которые указывают на промотирующий эффект Cu⁰ на восстановление оксида Fe₂O₃ и образование смешанной фазы оксида меди и железа. Смещение максимума в область низких температур может быть объяснено образованием более мелких частиц и высокой дисперсностью оксидов металлов для биметаллических образцов, нанесенных на γ-Al₂O₃. Второй пик на профилях ТПВ-Н₂ в диапазоне 400–650 °С и отношение Н₂/Fe = 0,89 соответствуют частичному восстановлению наночастиц Fe₂O₃, нанесенных на оксид алюминия. Восстановление монометаллического железосодержащего образца 5%Fe/γ-Al₂O₃ происходит в два этапа: восстановление Fe³⁺ в Fe⁰ через Fe²⁺ при высоких температурах в диапазоне 380-750 °С.

Кривые ТПВ для биметаллических железо-медных образцов, нанесенных на SiO₂, 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-Н₂ биметаллического образца 5%Fe-5%Cu/SiO₂-ППр-П присутствует двойной пик низкой интенсивности (Рисунок 3.9б) при температурах 150-330 °С, соответствующий области восстановления CuO до Cu⁰ (с максимумом при 221 °С) и Fe³⁺ до Fe²⁺ (с максимумом при 260 °С). Пик в диапазоне 400–650 °С с максимумом при 492 °С соответствует восстановлению Fe²⁺ до Fe⁰. Таким образом, можно говорить, что в биметаллическом железо-медном катализаторе происходит тесное контактное взаимодействие между оксидными фазами железа и меди, а фаза Cu⁰ способствует более легкому восстановлению Fe₂O₃. Аналогичный промотирующий эффект меди на восстановление Fe₂O₃ до Fe₃O₄ был описан ранее [169].

а)



б)

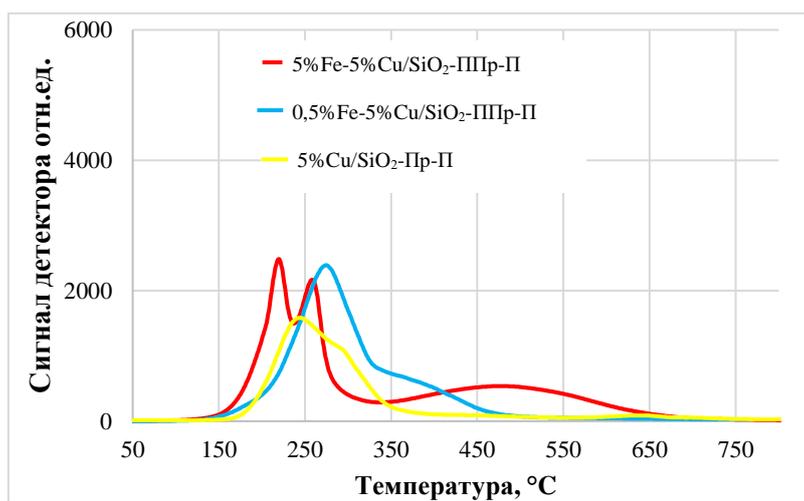


Рисунок 3.9 - Кривые ТПВ-Н₂ для образцов, нанесенных на γ -Al₂O₃ (а) и SiO₂ (б).

Таблица 3.5 - Поглощение H_2 и температуры восстановления для железомедных образцов.

Катализатор	Максимум температурного пика ($^{\circ}C$)	Поглощение H_2 (ммоль/ $\Gamma_{кат}$)	H_2/Cu	H_2/Fe
5%Cu/SiO ₂ -Пр-П	255	0,89	1,13	-
5%Cu/ γ -Al ₂ O ₃ -Пр-П	230	1,52	1,97	-
5%Fe/ γ -Al ₂ O ₃ -Пр-П	416	0,23	-	0,83
	628	0,51		
5%Fe-5%Cu/SiO ₂ -ППр-П	223	0,54	0,69	1,34
	260	0,49		
	470	0,71		
5%Fe-5%Cu/ γ -Al ₂ O ₃ -ППр-П	218	1,24	1,01	0,88
	486	0,33		

На рисунке 3.10 показаны данные РФА для различных Fe-Cu катализаторов после прокаливания при 300 $^{\circ}C$ в течение 4 часов. На рентгенограмме биметаллического образца, нанесенного на SiO₂, видны два основных рефлекса при $2\theta = 35.6^{\circ}$, 38.7° и интенсивный рефлекс 48.4° , которые соответствуют характерному дифракционному сигналу кристаллического CuO, в соответствии с JCPDS № 45–0937. В обоих образцах железосодержащих фаз обнаружено не было, вероятно, из-за высокой дисперсности частиц оксида железа или их аморфной природы. Для образца, нанесенного на γ -Al₂O₃, представлены только основные дифракционные рефлексы при значениях $2\theta = 37.5^{\circ}$, 39.5° , 45.8° , 67.2° , , приписываемых структуре γ -Al₂O₃, 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.

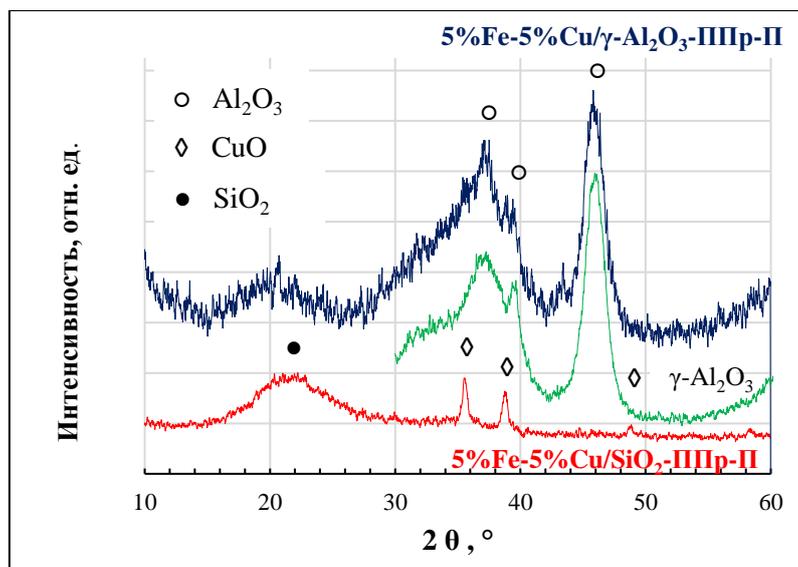


Рисунок 3.10 – Данные РФА для нанесенных биметаллических железомедных катализаторов.

Электронные состояния металлов в поверхностных слоях биметаллических 5%Fe-5%Cu/М-ППр-П образцов, полученных методом последовательной пропитки, были исследованы методом ИК-спектроскопии адсорбированного СО. В спектре прокаленного 5%Fe-5%Cu/SiO₂-ППр-П катализатора присутствует полоса очень слабой интенсивности при 2360 см⁻¹, которая характеризует адсорбированный СО₂ и указывает на окисление СО кислородом решетки на участках Fe³⁺, которые затем восстанавливаются до ионов Fe²⁺. Также в спектре прокаленного образца 5Fe-5Cu/SiO₂ наблюдается интенсивная полоса при 2127 см⁻¹, которая соответствует линейно адсорбированному СО на ионах меди Cu⁺.

В спектре прокаленного образца 5%Fe-5%Cu/γ-Al₂O₃-ППр-П можно наблюдать сдвиг полосы, характеризующий адсорбцию СО на медных центрах, в сторону низких волновых чисел, а именно до 2118 см⁻¹ (Рисунок 3.11). Полоса при 2118 см⁻¹ характеризует линейный карбонил на электронодефицитных частицах меди (Cu^{δ+}-СО). Вероятно, наличие этой полосы указывает на сильное взаимодействие частиц меди и железа в образце 5%Fe-5%Cu/γ-Al₂O₃-ППр-П, что

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

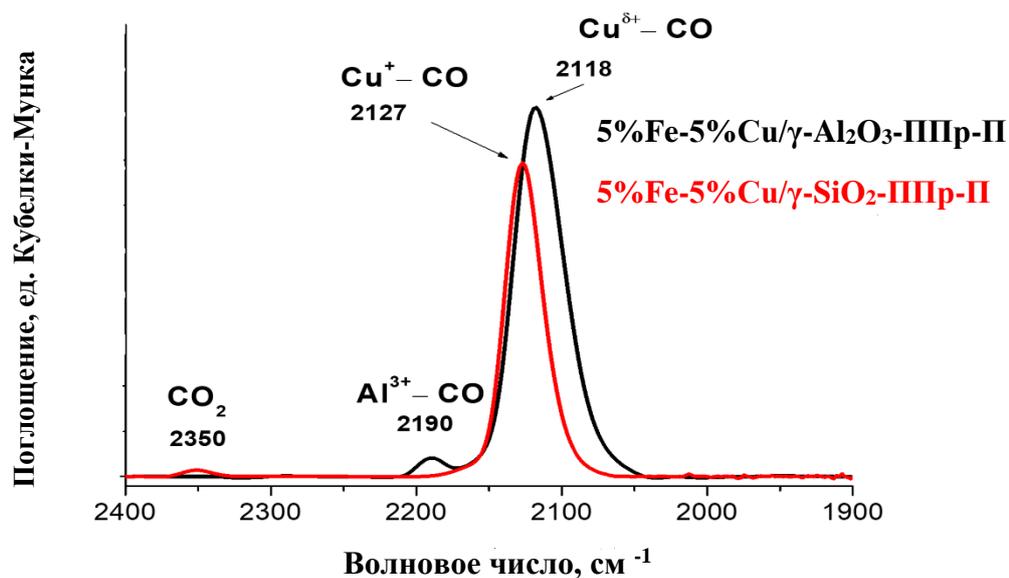


Рисунок 3.11 - Спектры ИКСДО-CO, адсорбированного на катализаторах 5%Fe-5%Cu, нанесенных на SiO_2 и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ методом последовательной пропитки.

Морфологические характеристики биметаллических прокаленных катализаторов Fe-Cu, полученных различными способами, изучены методом просвечивающей электронной микроскопии (Рисунок 3.12). Интересно отметить влияние носителя образцов, полученных методом пропитки, на дисперсность нанесенного металла. Исследование методом ПЭМ образца $5\% \text{Fe}-5\% \text{Cu}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ППр-П}$ показало более однородное распределение частиц металла с меньшим средним размером - 3,5 нм – и образование небольших агрегатов частиц размером 10-13 нм, в то время как образец того же состава, нанесенный на SiO_2 , характеризуется более крупными частицами со средним размером 8,4 нм. Кроме того, в образце $5\% \text{Fe}-5\% \text{Cu}/\text{SiO}_2\text{-ППр-П}$ в дополнение к мелким частицам присутствуют агломераты более крупных частиц размером до 20 нм. Микрофотография образца $5\text{Fe}-5\text{Cu}/\text{SiO}_2\text{-CO-П}$, полученного методом совместного осаждения гидролизом мочевины, свидетельствует об образовании наночастиц с узким распределением по размерам со средним размером частиц 5 нм.

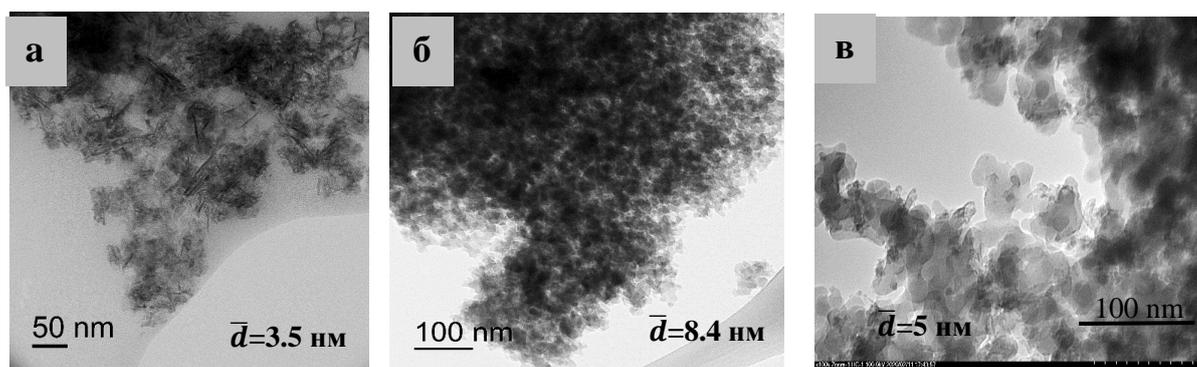


Рисунок 3.12 - Микрофотографии ПЭМ для прокаленных образцов: (а) 5%Fe-5%Cu/ γ -Al₂O₃-ППр-П, (б) 5%Fe-5%Cu/SiO₂-ППр-П, (в) 5%Fe-5%Cu/SiO₂-СО-П.

3.3 Каталитическое гидрирование на медьсодержащих катализаторах

3.3.1 Жидкофазное гидрирование фенилацетилена

В работе проводилась оценка эффективности биметаллических катализаторов 1%Pt-1%Cu/SiO₂-ППр-П-В, а также монометаллических катализаторов 1%Cu/SiO₂-Пр-П-В и 1%Pt/SiO₂-Пр-П-В в жидкофазном каталитическом гидрировании ФА в мягких условиях (Таблица 3.6). Основными продуктами гидрирования ФА в этаноле в качестве растворителя для всех полученных катализаторов являлись стирол и этилбензол. Монометаллический восстановленный катализатор 1%Pt/SiO₂-Пр-П-В в условиях реакции был чрезвычайно активен, но основным продуктом реакции при 100% конверсии ФА был продукт полного гидрирования - этилбензол. Монометаллический восстановленный катализатор 1%Cu/SiO₂-Пр-П-В, в котором медь присутствовала в металлическом состоянии, показал очень низкую каталитическую активность, конверсия ФА составила всего 20%. Формирование биметаллических катализаторов 1%Cu-1%Pt 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 увеличивается 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 стиrolу зависит от способа приготовления катализаторов. В таблице 3.6 показаны результаты конверсии и селективности по стиrolу. Биметаллический катализатор 1%Pt-1%Cu/SiO₂-Red, полученный прямой редокс-реакцией, показал низкую конверсию в реакции, а селективность по стиrolу достигла всего 60%. Следует отметить, что оба металла в этом катализаторе находились в окисленном состоянии (PtO и CuO).

Биметаллический катализатор 1%Pt-1%Cu/SiO₂-ППр-П-В, полученный пропиткой, привлек особое внимание. В присутствии восстановленного катализатора 1%Pt-1%Cu/SiO₂-ППр-П-В, для которого характерно перераспределение электронной плотности между Pt⁰ и Cu^{²⁺}, наблюдается преимущественное образование стиrolа с высокой селективностью 82% при полной конверсии исходного ФА. Таким образом, очевидно, что сильное контактное взаимодействие между Cu и Pt играет важную роль в гидрировании связей C≡C до связей C=C.

Стабильность катализатора 1%Pt-1%Cu/SiO₂-ППр-П-В исследовали при повторном использовании в 3х реакционных циклах, и катализатор сохранял каталитическую активность после 3х реакционных циклов. Эта особенность делает этот катализатор хорошей альтернативой для промышленного применения или научных исследований. Это связано с сильным взаимодействием между небольшими наночастицами и подложкой. Конверсия ФА снизилась только на 7% после третьего цикла для катализаторов 1%Pt-1%Cu/SiO₂-ППр-П-В. Вероятно, это связано с некоторой потерей массы катализатора, которая произошла в процессе разделения между реакционными циклами. Рециркуляция катализаторов не влияла на селективность по стиrolу.

Таким образом, можно сделать вывод, что добавление Pt к Cu приводит к образованию биметаллических наночастиц Cu-Pt с поверхностью, обогащенной

преимущественно медью, и имеет место сильное контактное взаимодействие между металлами, что сильно изменяет каталитические свойства катализаторов.

Таблица 3.6 - Каталитические свойства полученных катализаторов.

Обозначение	Время реакции, ч	T _{реакции} , °C	Конверсия ФА, %	Селективность по стиролу, %
1%Pt/SiO ₂ -Пр-П-В	1	50	64	20
	1	70	98	4
1%Cu/SiO ₂ -Пр-П-В	6	70	20	86
1%Pt-1%Cu/SiO ₂ -ППр-П-В	6	50	30	75
	6	70	100	82
1%Pt-1%Cu/SiO ₂ -Red	6	50	40	87
	6	70	86	60

3.3.2 Жидкофазное гидрирование диметилэтинилкарбинола

Каталитическую активность биметаллических образцов 5%Fe-5%Cu/М-Пр-П исследовали в реакции жидкофазного селективного гидрирования ДМЭК в автоклаве с возможностью отбора проб в ходе проведения реакции. Целевой продукт гидрирования - ДМВК является ценным промежуточным продуктом получения синтетических витаминов А и Е. Процесс гидрирования проводили в мягких условиях реакции при 0.5-1.3 МПа Н₂ в зависимости от используемой системы при температурах 40–70 °С при интенсивном перемешивании (500 об/мин). Отбор проб и анализ продуктов реакции проводили во время проведения испытания с помощью газо-жидкостной хроматографии с внутренним стандартом.

Все синтезированные образцы проявляли каталитическую активность в относительно мягких условиях реакции. Проводили исследование влияния способа получения образцов состава 5%Fe-5%Cu/SiO₂ на каталитические свойства. Образцы железо-медные, полученные методом осаждения при помощи мочевины, показали низкую каталитическую активность с низкой селективностью образования ДМВК по сравнению с катализаторами, полученными методом последовательной пропитки, поэтому можно сделать вывод о том, что метод

последовательной пропитки является более перспективным для синтеза катализаторов 5%Fe-5%Cu/M для реакции селективного гидрирования ацетиленового спирта ДМЭК (Рисунок 3.13). Результаты каталитических испытаний прокаленных катализаторов 5%Fe-5%Cu/M-II показали, что состав образцов и природа носителя оказывают значительное влияние на их каталитические свойства. На рисунке 3.13 представлены результаты гидрирования ДМЭК на катализаторах с низким (0,5 масс. %) содержанием железа. Лучшие каталитические свойства среди этих образцов были обнаружены у биметаллического катализатора 0,5%Fe-5%Cu/ γ -Al₂O₃-ППр-II, на котором полная конверсия ДМЭК достигается за 2,75 часа с селективностью по целевому спирту ДМВК 87%. Значительное изменение селективности наблюдается при увеличении содержания железа в 10 раз по сравнению с биметаллическими катализаторами на основе SiO₂ того же состава. Каталитическая активность биметаллического катализатора 5%Fe-5%Cu/ γ -Al₂O₃-ППр-II была сопоставима с активностью образца 0,5%Fe-5%Cu/ γ -Al₂O₃-ППр-II, но селективность в присутствии образца 5%Fe-5%Cu/Al₂O₃-ППр-II была значительно выше и составляла 92 %. Таким образом, во всех случаях, когда моно- и биметаллические наночастицы были нанесены на γ -Al₂O₃, полная конверсия образования ДМВК была достигнута в несколько раз быстрее по сравнению с образцами, нанесенными на SiO₂. Катализатор 5%Fe-5%Cu/ γ -Al₂O₃-ППр-II 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 (Рисунок 3.14). Согласно результатам ТПВ-H₂, температура реакции гидрирования 150 °С соответствует первоначальному частичному восстановлению оксидов меди в прокаленном катализаторе 5%Fe-5%Cu/ γ -Al₂O₃ в ходе реакции. Вероятно, причиной высокой каталитической активности биметаллического катализатора на основе γ -Al₂O₃ является высокая дисперсность наночастиц Fe₂O₃, CuO и Cu⁰ с сильным контактным взаимодействием между металлами. Для сравнения был приготовлен восстановленный катализатор 5%Fe-5%Cu/ γ -Al₂O₃-ППр-II-B, который, как предполагается, содержит фазы Cu⁰ и Fe²⁺ на основе ТПВ

исследований. Этот образец был высокоактивен в условиях реакции, полная конверсия ДМЭК была достигнута за 1,5 ч, но селективность по целевому продукту составляла всего 11%.

Таким образом, восстановление катализаторов в потоке H_2 нежелательно для синтеза активных катализаторов железо-медных для селективного гидрирования тройной связи в ненасыщенных спиртах.

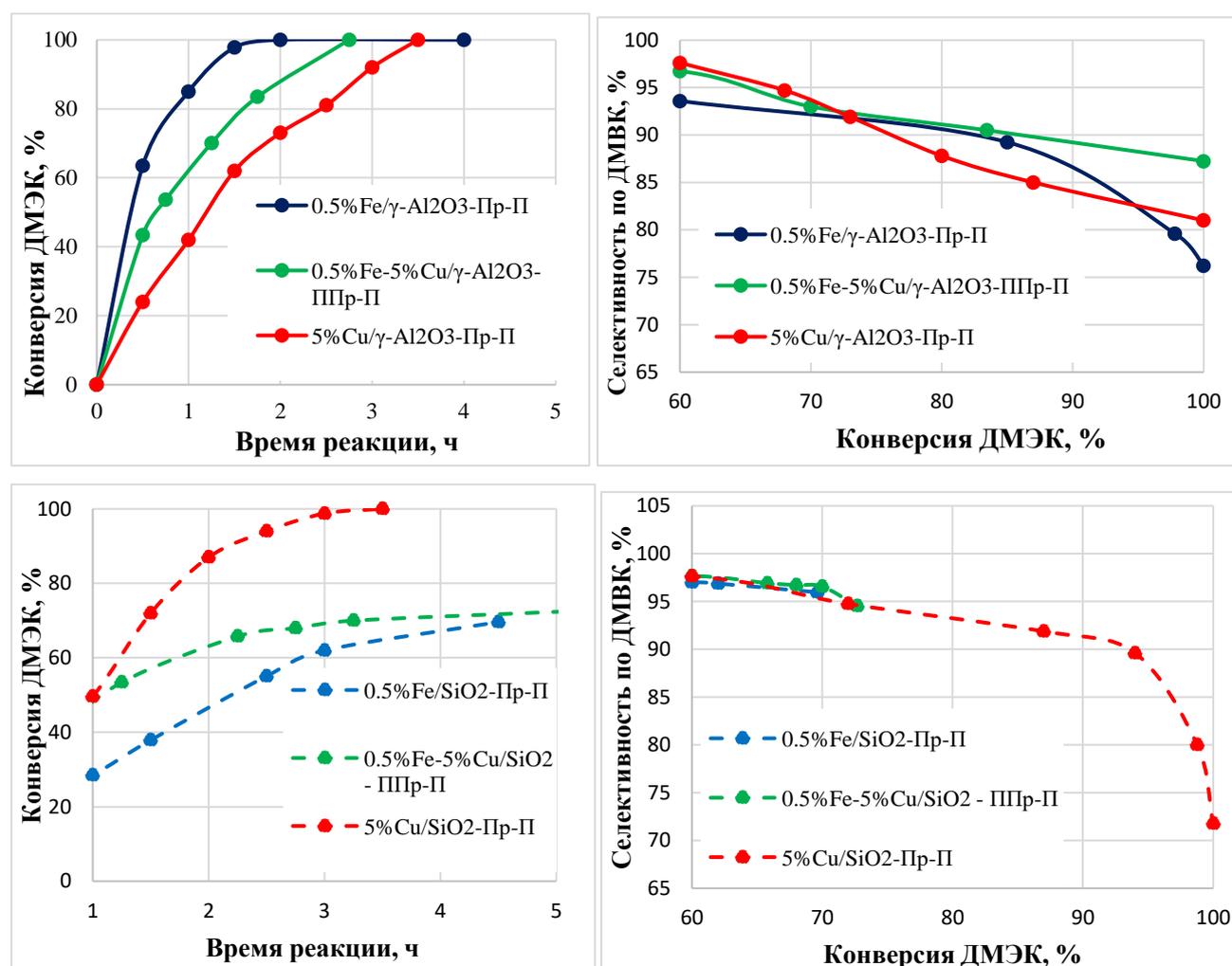


Рисунок 3.13 - Зависимости конверсии ДМЭК от времени и селективности по ДМВК от конверсии ДМЭК для образцов 0,5% Fe-5% Cu, нанесенных на $\gamma-Al_2O_3$ и SiO_2 .

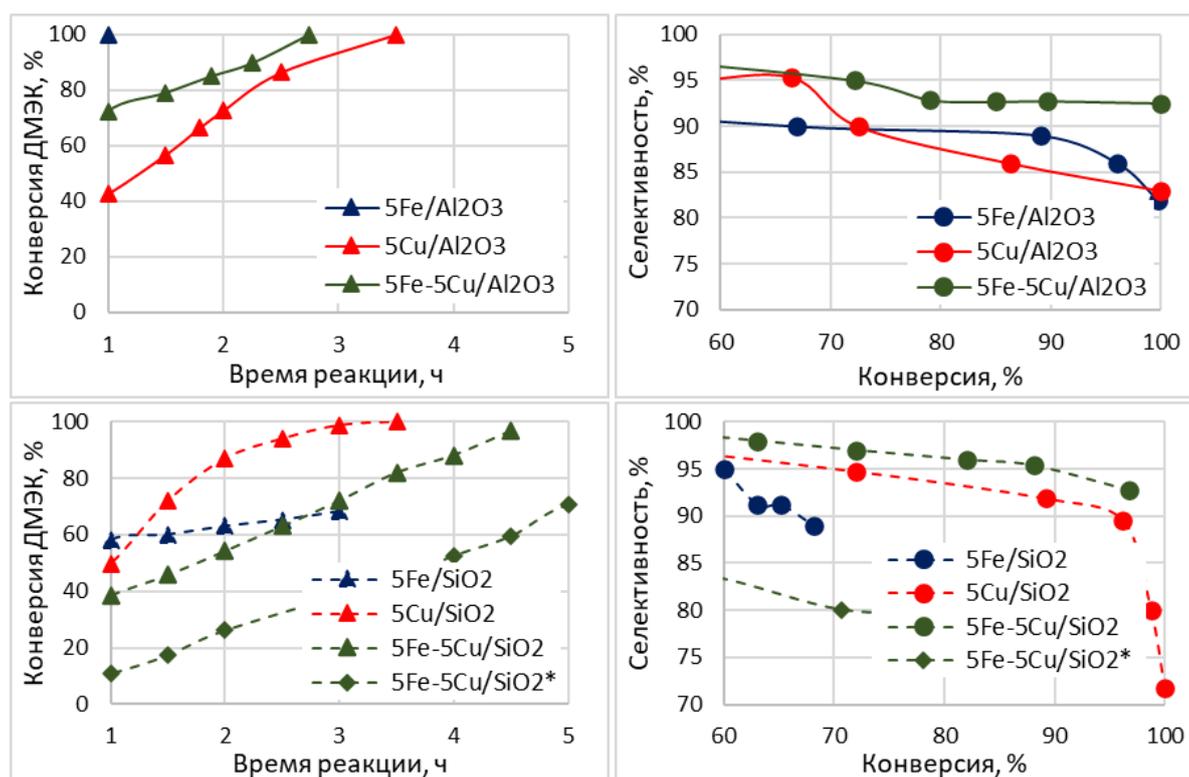


Рисунок 3.14 - Зависимости конверсии ДМЭК от времени и селективности по ДМВК от конверсии ДМЭК для образцов 5%Fe-5%Cu, нанесенных на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и SiO_2 (образец * получен методом соосаждения).

3.3.3 Газофазное гидрирование диметилноксалата до этиленгликоля

Гидрирование диэфиров до соответствующих спиртов представляет значительный фундаментальный и прикладной интерес, поскольку эта реакция используется в тонком органическом синтезе, при производстве продуктов нефтехимии и фармацевтики, а также в производстве биотоплива. Кроме того, гидрирование диэфиров можно рассматривать как один из перспективных способов утилизации CO_2 . Так, например, ДМО может быть получен электрохимическим восстановлением CO_2 , который затем в присутствии гетерогенных катализаторов может быть восстановлен до ЭГ. Этиленгликоль, в свою очередь, является важным продуктом с широким спектром применения в химической промышленности, а именно в производстве полиэфиров, смазочных материалов, а также в качестве растворителя и др.

Промышленным катализатором гидрирования ДМО является хромит меди, однако наличие хрома ограничивает применение данного катализатора с учетом принципов «зеленой» химии. В большинстве исследований применяют медьсодержащие катализаторы с высоким содержанием благородного металла, однако и такие системы активны при повышенных температурах 200–270 °С и давлении водорода выше 10 МПа. Таким образом, целью нашего исследования являлась разработка биметаллических медных катализаторов с низким содержанием Pt (1 масс. %) для гидрирования ДМО в мягких условиях реакции.

Каталитические свойства как моно-, так и биметаллических синтезированных катализаторов изучали в реакции гидрирования ДМО до ЭГ.

Реакцию гидрирования ДМО до ЭГ проводили на проточной установке при температурах 160–200 °С и давлении водорода 3 МПа. Продукты реакции анализировали на газожидкостном хроматографе. Активность катализаторов оценивали по конверсии ДМО и селективности образования продукта гидрирования - ЭГ.

Таблица 3.7 - Основные показатели гидрирования ДМО на биметаллических медьсодержащих катализаторах.

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

В реакции селективного гидрирования ДМО были испытаны биметаллические медные катализаторы, модифицированные благородными и неблагородными металлами. Как показали эксперименты, монометаллические медный катализатор проявлял низкую активность, максимальная конверсия на нем

составила 28% и в то же время селективность образования целевого продукта ЭГ не превышала 86%. Введение 1 масс. % платины в каталитическую систему позволило повысить конверсию до 60% и при этом получена высокая селективность по этиленгликолю. Однако, замена платины на железо в составе катализатора 5%Fe-5%Cu/SiO₂ привела к повышению его активности при сохранении высокой селективности 98% (Таблица 3.7).

3.4 Каталитическая конверсия изопренилацетата на медьсодержащих катализаторах

Большой интерес для процесса превращения сложных эфиров представляют катализаторы с относительно низким содержанием благородного металла, на уровне 1 мас. %, которые в настоящее время мало изучены. Все полученные образцы как монометаллические, так и биметаллические, являлись каталитически активными в конверсии изопренилацетата в сравнительно мягких условиях реакции.

Каталитические тесты показали, что монометаллический 5%Cu/Al₂O₃ катализатор более активен, чем монометаллические 1%Pt/SiO₂ и 5%Cu/SiO₂, за 6 часов проведения процесса была получена полная конверсия изопренилацетата (94 %). Однако селективность по целевому продукту – изопренолу - составила всего 65% (Рисунок 3.15).

В свою очередь, модифицирование монометаллического медного катализатора небольшими добавками платины 1%Pt-5%Cu/SiO₂-ППр-П и 1%Pt-5%Cu/γ-Al₂O₃-ППр-П, показало, что преимущественно образовывались побочные продукты полного гидрирования эфира – 3-метилбутилацетат, метилацетат, 3-метилбутан-1-ол (Схема 1.1 из Раздела 1.2.1), селективность в образовании изопренола составляет 54 % при незначительных различиях конверсии изопренилацетата (Рисунок 3.16). Катализаторы, нанесенные на γ-Al₂O₃, как монометаллический, так и биметаллический, оказались менее активными в

конверсии изопренилацетата и менее селективными по отношению к целевому продукту – изопрену.

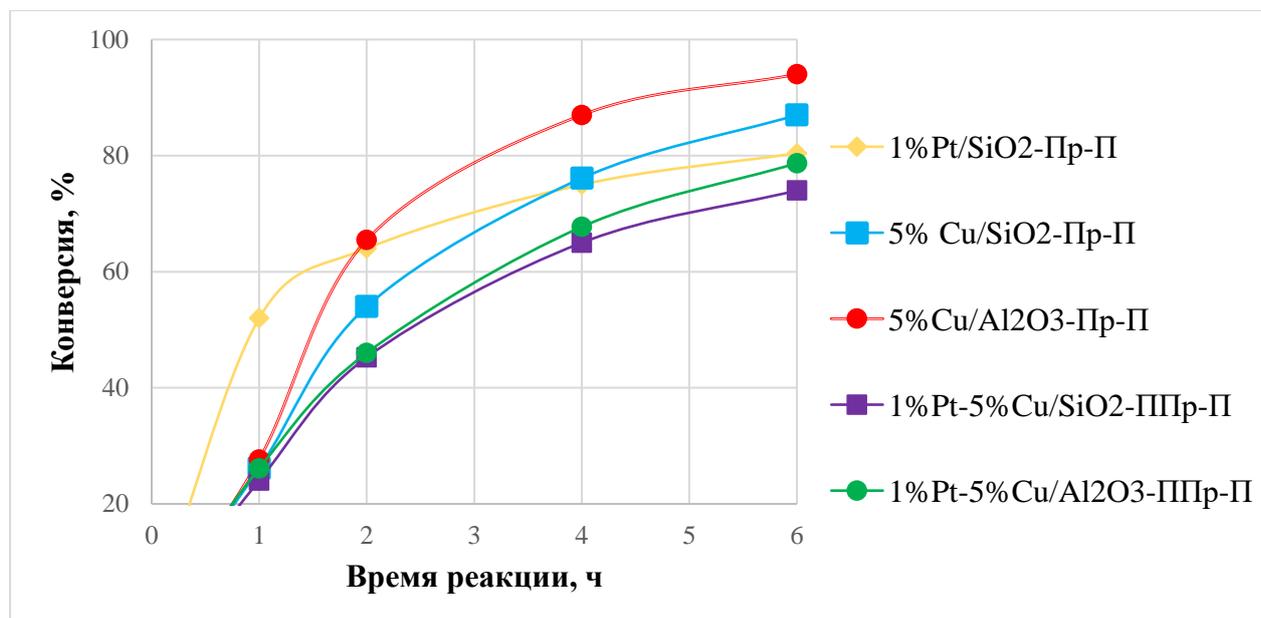


Рисунок 3.15 - Зависимость конверсии изопренилацетата от времени реакции.

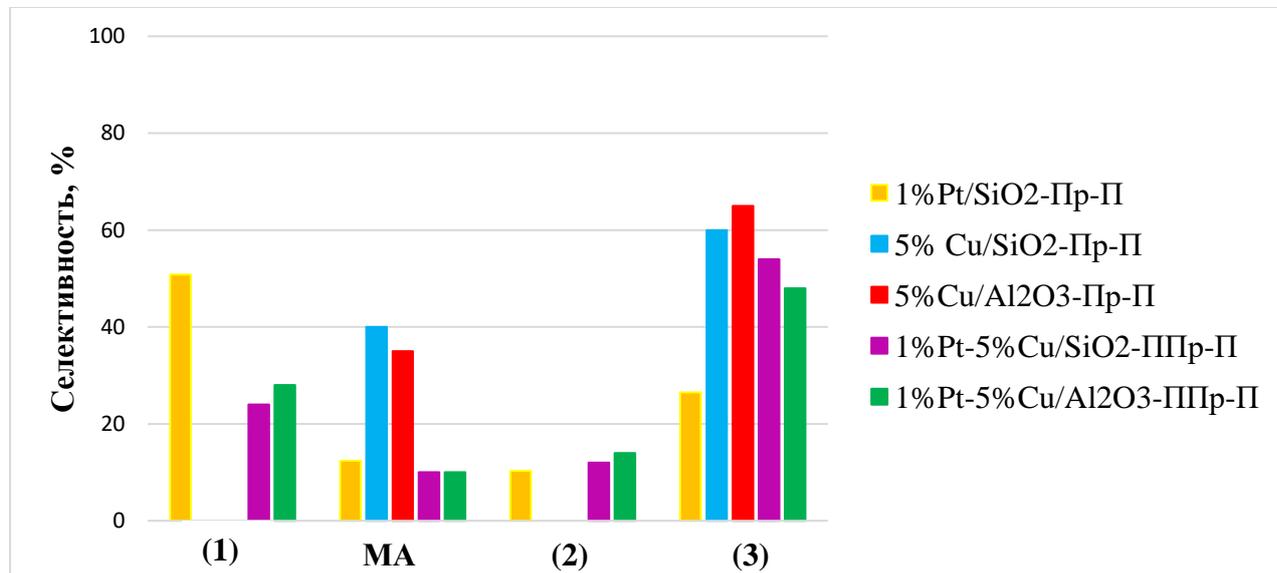


Рисунок 3.16 - Селективность по продуктам конверсии изопренилацетата за 6 ч проведения реакции. (1) - 3-метилбутилацетат, МА- метилацетат, (2) - 3-метилбутан-1-ол, (3) – изопрен.

Модификация медного катализатора добавками железа приводит к повышению гидрирующей способности медного катализатора и селективности образования изопренола (Рисунок 3.17).

Изопренол и метилацетат - являются основными продуктами конверсии изопренилацетата на монометаллических и биметаллических железо-медных катализаторах, баланс по углероду достигал 100 %. Все синтезированные образцы являлись каталитически активными в превращении изопренилацетата в условиях реакции при температуре 170 °С и давлении водорода 2 МПа. Изучение каталитической активности, проведенное на нанесенных железо-медных образцах, показало, что введение железа в медьсодержащие катализаторы привело к изменению активности и селективности. На биметаллических образцах 5%Fe-5%Cu/М-ППр-П была достигнута полная 100 % конверсия субстрата за 4 часа по сравнению с монометаллическими Cu- и Fe-содержащими образцами (Рисунок 3.17). Обнаружено, что природа носителя биметаллических железо-медных систем оказывает сильное влияние на каталитические свойства. При использовании γ -Al₂O₃ вместо SiO₂ в качестве носителя биметаллического катализатора 5%Fe-5%Cu селективность значительно увеличилась. Наилучшие каталитические свойства были обнаружены для биметаллического 5Fe-5Cu/ γ -Al₂O₃-ППр-П образца, который обеспечивал 100 % конверсию изопренилацетата за 4 ч с селективностью по изопренолу 82 % (Рисунок 3.18).

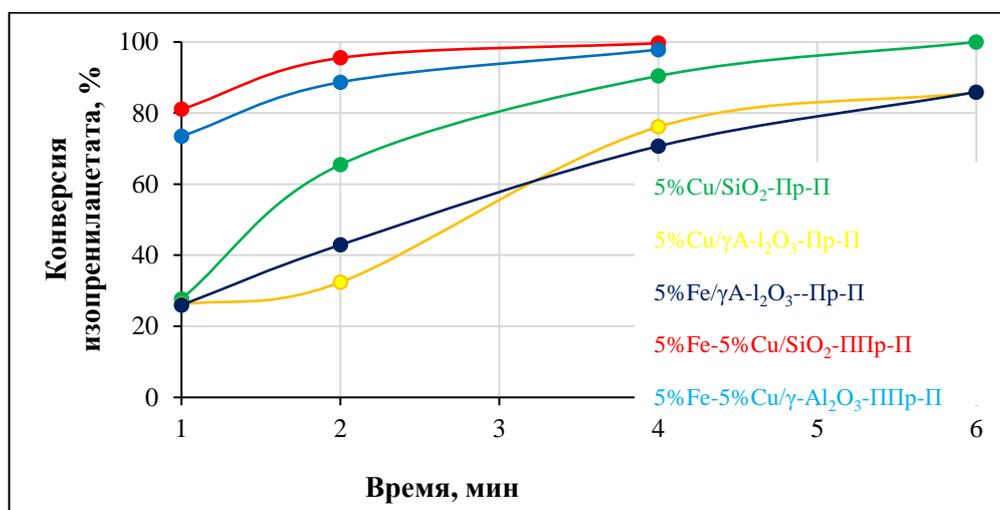


Рисунок 3.17 - Зависимость конверсии изопренилацетата от времени реакции на биметаллических железо-медных катализаторах.

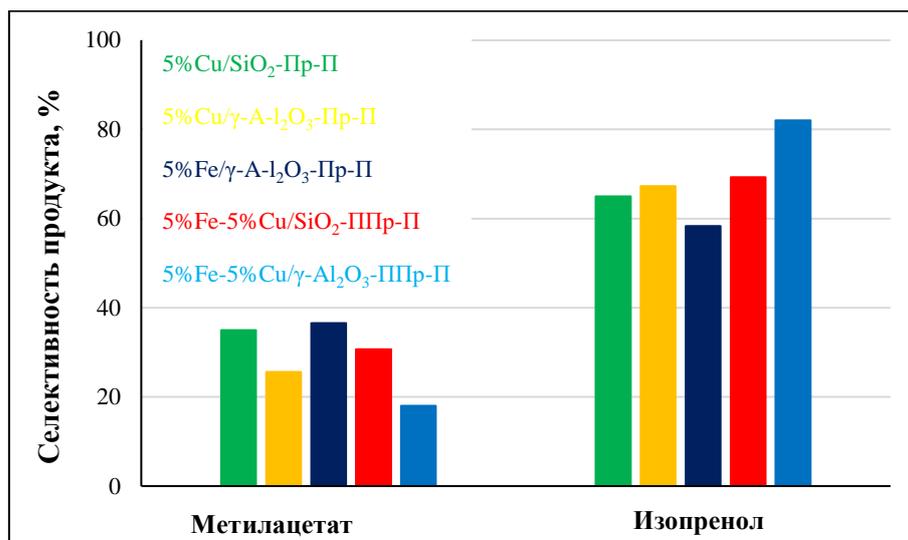


Рисунок 3.18 – Селективность по различным продуктам при полной конверсии изопренилацетата на моно- и биметаллических железо-медных катализаторах.

Выводы

1. Проведен синтез нанесенных на 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- 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 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 PtO и 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 ДМБК, позволяющий за 2,5 часа достигать практически полной конверсии субстрата, при этом селективность образования ДМБК составляет около 92%. Установлен синергизм взаимодействия оксида железа Fe_2O_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%).

Список литературы

1. Sheldon R.A. Selective catalytic synthesis of fine chemicals: opportunities and trends. // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 1996. - Vol. 107. – P. 75.
2. Besson M., Pinel C. Heterogeneous Catalytic Hydrogenation of Carboxylic Acids, Anhydrides, Esters, Amino Acids, and Amides. // *Topics in Catalysis*. – 1998.- Vol. – 5. – P. 25.
3. Gallezot P., Richard, D. Selective hydrogenation of cinnamaldehyde controlled by host/guest interactions in beta zeolite. // *Catalysis Reviews - Science and Engineering*. – 1998.- Vol. 40. – P. 81.
4. Singh U. K., Vannice M.A. Kinetics of liquid-phase hydrogenation reactions over supported metal catalysts — a review. // *Applied Catalysis A: General*. – 2001. – Vol. 1. – P. 1-24.
5. Zhao D., Li X., Zhang K., Guo J., Huang X. Recent advances in thermocatalytic hydrogenation of unsaturated organic compounds with Metal-Organic Frameworks-based materials: Construction strategies and related mechanisms. // *Coordination Chemistry Reviews*. – 2023. – Vol. 487. – P. 215159.
6. Vile G., Albani D., Almora-Barrios N., López N., Pérez-Ramírez J. Advances in the Design of Nanostructured Catalysts for Selective Hydrogenation. // *ChemCatChem*. – 2015. – Vol. 8. - № 1. – P. 21–33.
7. Molnár Á., Sárkány A., Varga M. Hydrogenation of carbon-carbon multiple bonds: chemo-, regio- and stereo-selectivity // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. - 2001. – V. 173. – P. 185–221.
8. Bonrath W., Medlock J., Schütz J., Wüstenberg B., Netscher T. Hydrogenation in the vitamins and fine chemicals industry – An overview in hydrogenation, in: I Karame (Ed.). // *IntechOpen Press: Rijeka*. – 2012. - P. 69–90.
9. Nongwe I.; Ravat V.; Meijboom R.; Coville N. Pt supported nitrogen doped hollow carbon spheres for the catalysed reduction of cinnamaldehyde. // *Applied Catalysis A: General*. – 2016. – Vol. 517. -P. 30–38.

10. Kluwer A.M., Koblenz T. S., Jonischkeit T., Woelk K., Elsevier C. J. Kinetic and spectroscopic studies of the [palladium (Ar bian)]- catalyzed semihydrogenation of 4-octyne. // *Journal of the American Chemical Society*. – 2005. – V. 127. – P. 15470–15480.
11. Domínguez-Domínguez S., Berenguer-Murcia A., Linares-Solano A., CazorlaAmorós D. Inorganic materials as supports for palladium nanoparticles: application in the semi hydrogenation of phenylacetylene // *Journal of Catalysis*. – 2008. – V. 257. – P. 87–95.
12. Matej Ž., Grilc M., Blaž L. Hydrocracking, hydrogenation and hydrodeoxygenation of fatty acids, esters and glycerides: Mechanisms, kinetics and transport phenomena. // *Chemical Engineering Journal*. – 2022. – Vol. 444. – P. 136564.
13. Bhujabal Y. B., Vadagaonkar K. S., Kapdi A. R. Pd/PTABS: catalyst for efficient C–H (hetero) arylation of 1, 3, 4-oxadiazoles using bromo (hetero) arenes. // *Asian Journal of Organic Chemistry*. – 2019. – Vol. 8. – P. 289-295.
14. Urriolabeitia E. P., Ruiz S. Ru(II)-catalysed synthesis of (1H)-isothiochromenes. // *Organic & Biomolecular Chemistry*. – 2019. – Vol. 17. – P. 2542-2547.
15. Chen K.; Koso S., Kubota T., Nakagawa Y., Tomishige K. Chemoselective hydrogenolysis of tetrahydropyran-2-methanol to 1,6- hexanediol over rhenium-modified carbon-supported rhodium catalysts. // *ChemCatChem*. – 2010. – Vol. 2. – P. 547–555.
16. Kumalaputri A. J., Bottari G., Erne P. M., Heeres H. J., Barta K. Tunable and Selective Conversion of 5-HMF to 2,5-Furandimethanol and 2,5-Dimethylfuran over Copper-Doped Porous Metal Oxides. // *ChemSusChem*. – 2014. – Vol. 7. -№ 8. – P. 2266–2275.
17. Gong J., Yue H., Zhao Y., Zhao S., Zhao L., Lv J., Wang S., Ma X. Synthesis of ethanol via syngas on Cu/SiO₂ catalysts with balanced Cu⁰-Cu⁺ sites. // *Journal of the American Chemical Society*. 2012. – Vol. 134. – P. 13922–13925.
18. Prieto G., Zečević J., Friedrich H., Jong K. P., Jongh, P. E. Towards stable catalysts by controlling collective properties of supported metal nanoparticles. // *Nature Materials*. – 2013. – Vol. 12. – P. 34–39.

19. Zhu Y., Kong X., Zheng H., Ding G., Zhu Y., Li Y.-W. Efficient synthesis of 2,5-dihydroxymethylfuran and 2,5-dimethylfuran from 5-hydroxymethylfurfural using mineral-derived Cu catalysts as versatile catalysts. // *Catalysis Science and Technology*. – 2015. – Vol. 5. – P. 4208-4217.
20. Nikolaou V., Anastasaki A., Alsubaie F., Simula A., Fox D. J., Haddleton D. M. Copper(ii) gluconate (a non-toxic food supplement/dietary aid) as a precursor catalyst for effective photo-induced living radical polymerisation of acrylates. // *Polymer Chemistry*. – 2015. – Vol. 6. - № 19. – P. 3581–3585.
21. Yue H., Zhao Y., Zhao S., Wang B., Ma X., Gong J. A copper-phyllsilicate core-sheath nanoreactor for carbon-oxygen hydrogenolysis reactions. // *Nature Communications*. - 2013. – Vol. 4. – P. 2339.
22. Kottappara R., Pillai S.C., Vijayan B.K. Copper-based nanocatalysts for nitroarene reduction-A review of recent advances. // *Inorganic Chemistry Communications*. – 2020. – Vol. – 121. – P. 108181.
23. Zhu S., Gao X., Zhu Y., Zhu Y., Zheng H., Li Y. Promoting effect of boron oxide on Cu/SiO₂ catalyst for glycerol hydrogenolysis to 1,2-propanediol. // *Journal of Catalysis*. – 2013. – Vol. 303. – P. 70–79.
24. Bozbag S.E., Sot P., Nachtegaal M., Ranocchiari M., van Bokhoven J. A., Mesters C. Direct Stepwise Oxidation of Methane to Methanol over Cu-SiO₂. // *ACS Catalysis*. – 2018. – Vol. 8. – P. 5721–5731.
25. Song E.H.; Wen Z.; Jiang Q. CO Catalytic Oxidation on Copper-Embedded Graphene. // *Journal of Physical Chemistry C*. – 2011. – Vol. – 115. – P. 3678–3683.
26. To D.-T., Lin Y.-C. Copper Phyllosilicates-Derived Catalysts in the Production of Alcohols from Hydrogenation of Carboxylates, Carboxylic Acids, Carbonates, Formyls, and CO₂: A Review. // *Catalysts*. – 2021. V. 11. – P. 255.
27. Zhang B., Hui S., Zhang S., Ji Y., Li W., Fang D. Effect of copper loading on texture, structure and catalytic performance of Cu/SiO₂ catalyst for hydrogenation of dimethyl oxalate to ethylene glycol. // *Journal of Natural Gas Chemistry*. – 2012. – Vol. 21. – P. 563–570.

28. Wang X., Ma K., Guo L., Tian Y., Cheng Q., Bai X., Huang J., Ding T., Li X. Cu/ZnO/SiO₂ catalyst synthesized by reduction of ZnO-modified copper phyllosilicate for dimethyl ether steam reforming. // *Applied Catalysis A: General*. – 2017. – Vol. 540. – P. 37–46.
29. Dong X., Ma X., Xu H., Ge Q. Comparative study of silica-supported copper catalysts prepared by different methods: Formation and transition of copper phyllosilicate. // *Catalysis Science and Technology*. – 2016. – Vol. 6. – P. 4151–4158.
30. Watari R., Kayaki Y. Copper Catalysts Unleashing the Potential for Hydrogenation of Carbon-Oxygen Bonds. // *Asian Journal of Organic Chemistry*. – 2018.
31. Srivastava R. K., Shetti N. P., Reddy K. R., Aminabhavi T. M. Biofuels, biodiesel and biohydrogen production using bioprocesses. A review. // *Environmental Chemistry Letters*. – 2020. – V. 18. – P. 1049–1072.
32. Hassan N. S., Jalil A. A., Hitam C. N. C., Vo D. V. N., Nabgan W. Biofuels and renewable chemicals production by catalytic pyrolysis of cellulose: a review. // *Environmental Chemistry Letters*. – 2020. – Vol. 18. – P. 1625–1648.
33. Runguphan W., Keasling J. D. Metabolic engineering of *Saccharomyces cerevisiae* for production of fatty acid-derived biofuels and chemicals. // *Metabolic Engineering*. – 2014. – Vol. – 21. – P. 103–113.
34. Sánchez M. A., Torres G. C., Mazzieri V. A., Pieck C. L. Selective hydrogenation of fatty acids and methyl esters of fatty acids to obtain fatty alcohols-a review. // *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. – 2016. – Vol. 92. – P. 27–42.
35. Gerpen J. V. Biodiesel processing and production. // *Fuel Processing Technology*. – 2005. – Vol. 86. – P. 1097–1107.
36. Smith A. M., Whyman R. Review of Methods for the Catalytic Hydrogenation of Carboxamides. // *Chemical Reviews*. – 2014. – Vol. – 114. - № 10. – P. 5477.
37. Adkins H., Connor R. The Catalytic Hydrogenation Of Organic Compounds Over Copper Chromite. // *Journal of the American Chemical Society* – 1931. – Vol. 53. - № 3. – p. 1091.

38. Lee A. F, Bennett J. A, Manayil J. C, Wilson K. Heterogeneous catalysis for sustainable biodiesel production via esterification and transesterification. // *Chemical Society Reviews*. – 2014. – Vol. 43. – P. 7887–916.
39. Kang S., Fu J., Zhang G. From lignocellulosic biomass to levulinic acid: a review on acid-catalyzed hydrolysis. // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2018. – Vol. 94. – P. 340–62.
40. Shahbaz M., Inayat A., Patrick D. O., Ammar M. The influence of catalysts in biomass steam gasification and catalytic potential of coal bottom ash in biomass steam gasification: a review. // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2017. – Vol. 73. – P.468–76.
41. Li H., Saravanamurugan S., Yang S., Riisager A. Direct transformation of carbohydrates to the biofuel 5-ethoxymethylfurfural by solid acid catalysts. // *Green Chemistry*. – 2016. – Vol. – 18. – P. 726–34.
42. Su F., Guo Y. Advancements in solid acid catalysts for biodiesel production. // *Green Chemistry*. – 2014. – Vol. – 16. – P. 2934–57.
43. Alaei S., Haghghi M., Toghiani J., Vahid B. R. Magnetic and reusable MgO/MgFe₂O₄ nanocatalyst for biodiesel production from sunflower oil: influence of fuel ratio in combustion synthesis on catalytic properties and performance. // *Industrial Crops and Products*. – 2018.- Vol. – 117. – P. 322–32.
44. Kim J., Baidoo E. E. K., Amer B., Mukhopadhyay A., Adams P. D., Simmons B. A., Lee T. S. Engineering *Saccharomyces cerevisiae* for isoprenol production. // *Metabolic Engineering*. – 2021. – Vol. 64. – P. 154–166.
45. Pandey S., Phulara S. C., Jha A., Chauhan P. S., Gupta P., Shukla V. 3-Methyl-3-buten-1-ol (isoprenol) confers longevity and stress tolerance in *Caenorhabditis elegans*. // *International Journal of Food Sciences and Nutrition*. – 2019. – P. 1–8.
46. Kang A., Mendez-Perez D., Goh E.-B., Baidoo E. E. K., Benites V. T., Beller H. R., Keasling J. D., Adams P.D., Mukhopadhyaya A., Lee T. S. Optimization of the IPP-bypass mevalonate pathway and fed-batch fermentation for the production of isoprenol in *Escherichia coli*. // *Metabolic Engineering*. – 2019. – Vol. 56. – P. 85-96.
47. Japan patent JPH07285899.issued 31.10.1995.

48. Courtot A.P. Journal of the American Chemical Society. – 1906. – Vol. 90. - № I. - 788.
49. H. Mueller, H. Overwein, H. Pommer, Ger. Patent No. 1,275,049 -1968.
50. British Petrol. Co. Ltd., Fr. Patent No. 1,556,915 -1969.
51. L.A. Mikeska, E. Arundale, Brit. Patent No. 545,191 -1942. US Patent No. 2,308,192 (1943).
52. C.D. Chang, N.J. Mogan, Jpn. Patent No. 55-113,732. - 1980.
53. H. Fujiwara, H. Shinohara, T. Yoshida, Jpn. Patent No. 58-164,534 -1983.
54. Yashima T., Katoh Y.; Komatsu T. Synthesis of 3-methyl-3-butene-1-ol from isobutene and formaldehyde on FeMCM-22 zeolites. // Studies in Surface Science and Catalysis. – 1999. – Vol. – 125. – P. 507-514.
55. Ye C.-L., Guo C.-L., Zhang, J.-L. Highly active and stable CeO₂–SiO₂ supported Cu catalysts for the hydrogenation of methyl acetate to ethanol. // Fuel Processing Technology. – 2016. – Vol. – 143. – P. 219–224.
56. Hu Q., Yang L., Fan G., Li F. Hydrogenation of biomass-derived compounds containing a carbonyl group over a copper-based nanocatalyst: Insight into the origin and influence of surface oxygen vacancies. // Journal of Catalysis. – 2016. – Vol. – 340. – P. 184–195.
57. Huang Z., Liu H., Cui F., Zuo J., Chen J., Xia C. Highly active Ce, Y, La-modified Cu/SiO₂ catalysts for hydrogenation of methyl acetate to ethanol. // Catalysis Today. – 2014. – Vol. – 234. – P. 223-232.
58. Yue H., Zhao Y., Ma X., Gong J. Ethylene glycol: properties, synthesis, and applications. // Chemical Society Reviews. – 2012. – Vol. – 41. – P. 4218–4244.
59. Yue H., Ma X., Gong J. An Alternative Synthetic Approach for Efficient Catalytic Conversion of Syngas to Ethanol. // Accounts of Chemical Research. – 2014. – Vol. 47. - № 5. – P. 1483–1492.
60. Zhao Y., Li S., Wang Y., Shan B., Zhang J., Wang S., Ma X. Efficient tuning of surface copper species of Cu/SiO₂ catalyst for hydrogenation of dimethyl oxalate to ethylene glycol //Chemical Engineering Journal. – 2017. – Vol. 313. – P. 759–768,

61. Yue H., Zhao Y., Ma X., Gong J. Ethylene glycol: properties, synthesis, and applications. // *Chemical Society Reviews*. – 2012. – Vol. 41. – P. 4218-4244
62. Yue Y., Ma X., Gong J. An Alternative Synthetic Approach for Efficient Catalytic Conversion of Syngas to Ethanol. // *Accounts of Chemical Research*. - 2014. - Vol. 47. -P. 1483-1492.
63. Susumu T., Kozo F., Keigo N., Masaoki M., Katsuhiko M., European Patent 0,046,983, 1982.
64. Wang X., Chen M., Chen X., Lin R., Zhu H., Huang C., Yang W., Tan Y., Wang S., Du Zh., Ding Y. Constructing copper-zinc interface for selective hydrogenation of dimethyl oxalate. // *Journal of Catalysis*. – 2020. – Vol. 383. – P. 254 - 263.
65. Yin A., Guo X., Dai W.-L., Li H., Fan K. Highly active and selective copper-containing HMS catalyst in the hydrogenation of dimethyl oxalate to ethylene glycol. // *Applied Catalysis A: General*. – 2008. – Vol. 349. - № (1-2). – P. 91–99.
66. Xie S., Wang Y., Zhang Q., Fan W., Deng W., Wang Y. Photocatalytic reduction of CO₂ with H₂O: significant enhancement of the activity of Pt–TiO₂ in CH₄ formation by addition of MgO. // *Chemical Communications*. – 2013. – Vol. 49. - № 24. – P. 2451.
67. He Z., Lin H. Q., He P., Yuan Y. Z. Effect of boric oxide doping on the stability and activity of a Cu-SiO₂ catalyst for vapor-phase hydrogenation of dimethyl oxalate to ethylene glycol. // *Journal of Catalysis*– 2011. – Vol. 277. – P. 54–63.
68. Wang X., Chen M., Chen M., Lin R., Zhu H., Huang C., Yang W., Tan Y., Wang S., Du Z., Ding Y. Constructing copper-zinc interface for selective hydrogenation of dimethyl oxalate// *Journal of Catalysis*. – 2020. – Vol. 383. – P. 254-263.
69. Zhang C.C., Wang D.H., Zhu M.Y., Yu F., Dai B. Effect of Pd doping on the Cu⁰/Cu⁺ ratio of Cu-Pd/SiO₂ catalysts for ethylene glycol synthesis from dimethyl oxalate // *ChemistrySelect*. – 2016. – Vol. 1. - P. 2857-2863
70. Liu Y.T., Ding J., Yang J.Y., Bi J.C., Liu K.F., Chen J.G. Stabilization of copper catalysts for hydrogenation of dimethyl oxalate by deposition of Ag clusters on Cu nanoparticles. // *Catalysis Communications*. – 2017. – Vol. 98. – P. 43-46

71. Chen Ch.-Ch., Lin L., Ye R.-P., Sun M.-L., Yang J.-X., Li F., Yao Yu.-G. Mannitol as a novel dopant for Cu/SiO₂: A low-cost, environmental and highly stable catalyst for dimethyl oxalate hydrogenation without hydrogen prereduction. // *Journal of Catalysis*. – 2020. – Vol. 389. – P. 421-431.
72. Lin H. Q., Zheng X. L., He Z., Zheng J. W., Duan X. P., Yuan Y. Z. Cu/SiO₂ hybrid catalysts containing HZSM-5 with enhanced activity and stability for selective hydrogenation of dimethyl oxalate to ethylene glycol. // *Applied Catalysis A: General*. – 2012. – Vol. 445–446. - P 287–296.
73. Chen Ch.-Ch., Lin L., Ye R.-P., Huang L., Zhu L.-B., Huang Yu.-Yu., Qin Y.-Y., Yao Y.-G. Construction of Cu-Ce composite oxides by simultaneous ammonia evaporation method to enhance catalytic performance of Ce-Cu/SiO₂ catalysts for dimethyl oxalate hydrogenation. // *Fuel*. – 2021. – Vol. 290.- P. 120083.
74. Yu X., Vest Tr. A., Gleason-Boure N., Karakalos S. G., Tate G. L., Burkholder M., Monnier J. R., Williams Ch. T. Enhanced hydrogenation of dimethyl oxalate to ethylene glycol over indium promoted Cu/SiO₂. // *Journal of Catalysis*. – 2019. – Vol. 380. – P. 289 – 296.
75. Wu J., Gao G., Sun P., Long X.D., Li F.W. Synergetic Catalysis of Bimetallic CuCo Nanocomposites for Selective Hydrogenation of Bioderived Esters // *ACS Catalysis*. - 2017. - Vol. 7. - P. 7890-7901.
76. Wang B., Jin M. M., An H., Guo Z. M., Lv Z.G. Hydrogenation Performance of Acetophenone to 1-Phenylethanol on Highly Active Nano Cu/SiO₂ Catalyst // *Catalysis Letters*. – 2019. – Vol. 150. – P. 56-64.
77. Yan K., Chen A. Selective hydrogenation of furfural and levulinic acid to biofuels on the ecofriendly Cu–Fe catalyst. // *Fuel*. – 2014. – Vol. 115. – P. 101-108.
78. Hayler J.D., Leahy D.K., Simmons E.M. A pharmaceutical industry perspective on sustainable metal catalysis. // *Organometallics*. – 2018. – Vol. 38. P. 36–46.
79. C. Wen, Y. Cui, A. Yin, K. Fan, W.L. Dai, // *ChemCatChem*. – 2013. – Vol. 5. - 138.

80. L. He, X.X. Gong, L.M. Ye, X.P. Duan, Y.Z. Yuan Synergistic effects of bimetallic Cu-Fe/SiO₂ nanocatalysts in selective hydrogenation of diethyl malonate to 1,3-propanediol. // *Journal of Energy Chemistry*. – 2016. – Vol. 25. - P. 1038-1044.
81. W. Qi, Q. Ling, D. Ding, C. Yazhong, S. Chengwu, C. Peng, W. Ye, Z. Qinghong, L. Rong, S. Hao Performance enhancement of Cu/SiO₂ catalyst for hydrogenation of dimethyl oxalate to ethylene glycol through zinc incorporation. // *Catalysis Communications*. – 2018. – Vol. 108. - P. 68-72.
82. M. Lo Jacono, A. Cimino, M. Inversi. Oxidation states of copper on alumina studied by redox cycles. // *Journal of Catalysis*. – 1982. – Vol. 76. – P. 320–332.
83. Sifontes Herrera V.A., Oladele O., Kordás K., Eränen K., Mikkola J.-P., Murzin D.Y., Salmi T. Sugar hydrogenation over a Ru/C catalyst. // *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. – 2011. – Vol. 86. – P. 658–668.
84. Chirik P.J. Iron- and cobalt-catalyzed alkene hydrogenation: catalysis with both redox-active and strong field ligands. // *Accounts of Chemical Research*. – 2015. – Vol. 48. – P. 1687–1695.
85. Shen J., Semagina N. Inhibition of diolefin hydrogenation by quinoline. // *Energy Fuels*. – 2020. – Vol. 34. – P. 8769–8776.
86. Deng T., Xu G., Fu Y. One-pot cascade conversion of xylose to furfuryl alcohol over a bifunctional Cu/SBA-15-SO₃H catalyst. // *Chinese Journal of Catalysis*. – 2020. – Vol. 41. - P. 404–414.
87. Mori A., Miyakawa Y., Ohashi E., Haga T., Maegawa T., Sajiki H. Pd/C-Catalyzed chemoselective hydrogenation in the presence of diphenylsulfide. // *Organic Letters*. – 2006. – Vol. 8. – P. 3279–3281.
88. Felpin F.X., Fouquet E. A useful, reliable and safer protocol for hydrogenation and the hydrogenolysis of O-benzyl groups: the in situ preparation of an active Pd⁰/C catalyst with welldefined properties. // *Chemistry: A European Journal*. – 2010. – Vol. 16. – P.12440–12445.
89. Tokmic K., Markus C.R., Zhu L., Fout A.R. Well-defined cobalt(I) dihydrogen catalyst: experimental evidence for a Co(I)/Co(III) redox process in olefin

hydrogenation. // *Journal of the American Chemical Society*. – 2016. – Vol. 138. – P.11907–11913.

90. Peters B.K., Zhou T., Rujirawanich J., Cadu A., Singh T., Rabten W., Kerdphon S., Andersson P.G. An enantioselective approach to the preparation of chiral sulfones by Ir-catalyzed asymmetric hydrogenation. // *Journal of the American Chemical Society*. – 2014. – Vol. 136. – P.16557–16562.

91. Golubina E. V., Lokteva E. S., Erokhin A. V., Veligzhanin A. A., Zubavichus Y. V., Likholobov V. A., Lunin V. V. The role of metal–support interaction in catalytic activity of nanodiamond-supported nickel in selective phenylacetylene hydrogenation // *Journal of Catalysis*. – 2016. – Vol. 344. – P. 90–99.

92. Wilhite B. A., McCready M. J., Varma A. Kinetics of phenylacetylene hydrogenation over Pt/ γ -Al₂O₃ catalyst // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2002. – Vol. 41.- P. 3345–3350.

93. Dominguez-Dominguez S., Berenguer-Murcia A., LinaresSolano A., Cazorla-Amoros D. Inorganic materials as supports for palladium nanoparticles: Application in the semi-hydrogenation of phenylacetylene // *Journal of Catalysis*. – 2008. – Vol. 257. – P. 87–95.

94. Hossain M.M., Atanda L., Al-Yassir N., Al-Khattaf S. Kinetics modeling of ethylbenzene dehydrogenation to styrene over a mesoporous alumina supported iron catalyst // *Journal of Chemical & Engineering Data*. – 2012. – Vol. 207–208. – P. 308–321.

95. Cavani F., Trifirò F. Alternative processes for the production of styrene // *Applied Catalysis A: General*. – 1995. – Vol. 133. – P. 219–239.

96. B.R. Maurer, M. Galobardes, Selective hydrogenation of phenylacetylene in the presence of styrene, U.S. Patent 4,822,936 (1989)

97. Wilhite B. A., McCready M. J., Varma A. Kinetics of phenylacetylene hydrogenation over Pt/ γ -Al₂O₃ catalyst // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2002. – Vol. 41.- P. 3345–3350.

98. Fan Q., He S., Hao L., Liu X., Zhu Y., Xu S., Zhang F. Photodeposited Pd nanoparticles with disordered structure for phenylacetylene semihydrogenation // *Scientific Reports*. – 2017. – Vol. 7. – P. 1–15.
99. Deng D., Yang Y., Gong Y., Li Y., Xu X., Wang Y., Palladium nanoparticles supported on mpg-C₃N₄ as active catalyst for semihydrogenation of phenylacetylene under mild conditions. // *Green Chemistry*. – 2013. – Vol. 15. – P. 2525–2531.
100. Lindlar H., Dubuis R. Palladium catalyst for partial reduction of acetylenes. // *Organic Syntheses*. – 1966. – P. 89.
101. Hu M., Jin L., Dang Y., Suib S.L., He J., Liu B. Supported Pt nanoparticles on mesoporous titania for selective hydrogenation of phenylacetylene. *Frontiers in Chemistry*. – 2020. – Vol. 8. – P. 581512.
102. Redina E.A., Kirichenko O. A., Shesterkina A. A., Kustov L.M. Unusual behavior of bimetallic nanoparticles in catalytic processes of hydrogenation and selective oxidation // *Pure and Applied Chemistry*. – 2020.- Vol. 97. – P. 989-1006.
103. Yang L., Yu S., Peng C., Fang X., Cheng Z., Zhou Z. Semihydrogenation of phenylacetylene over nonprecious Ni-based catalysts supported on AlSBA-15. // *Journal of Catalysis*. – 2019. – Vol. 370. – P. 310–320.
104. Hu J., Zhou Z., Zhang R., Li L., Cheng Z., Selective hydrogenation of phenylacetylene over a nano-Pd/ α -Al₂O₃ catalyst. // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2014. – Vol. 381. – P. 61–69.
105. Guzzi L., Schay Z., Stefler G., Liotta L.F., Deganello G., Venezia A.M. Pumice-Supported Cu–Pd Catalysts: Influence of Copper on the Activity and Selectivity of Palladium in the Hydrogenation of Phenylacetylene and But-1-ene. // *Journal of Catalysis*. – 1999. – Vol. 182. – P. 456–462.
106. Boucher M.B., Zugic B., Cladaras G., Kammert J., Marcinkowski M.D., Lawton T.J., Sykes E.C.H., Flytzani-Stephanopoulos M. Single atom alloy surface analogs in Pd_{0.18}Cu₁₅ nanoparticles for selective hydrogenation reactions. // *Physical Chemistry Chemical Physics*. – 2013. – Vol. 15. – P. 12187–12196.

107. Wang, Z., Yang, L., Zhang, R., Li, L., Cheng, Z., Zhou, Z. Selective hydrogenation of phenylacetylene over bimetallic Pd–Cu/Al₂O₃ and Pd–Zn/Al₂O₃ catalysts. // *Catalysis Today*. – 2016. – Vol. 264. – P. 37–43.

108. Kirichenko O. A., Kapustin G. I., Nissenbaum V. D., Mishin I. V., Kustov L. M. Evaluation of stability of silica-supported Fe–Pd and Fe–Pt nanoparticles in aerobic conditions using thermal analysis. // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2014. – Vol. 118. – P. 749–58.

109. Shesterkina A. A., Kozlova L. M., Kirichenko O. A., Kapustin G. I., Mishin I. V., Kustov L. M. Influence of the thermal treatment conditions and composition of bimetallic catalysts Fe–Pd/SiO₂ on the catalytic properties in phenylacetylene hydrogenation. // *Russian Chemical Bulletin*. – 2016. – Vol. 65. - № 2. – P. 432

110. Shesterkina A. A., Kirichenko O. A., Kozlova L. M., Kapustin G. I., Mishin I. V., Strelkova A. A., Kustov L. M. Liquid-phase hydrogenation of phenylacetylene to styrene on silica-supported Pd–Fe nanoparticles. // *Mendeleev Communications*. – 2016. – Vol. 26. – P. 228–30.

111. Shesterkina A. A., Shuvalova E. V., Kirichenko O. A., Strelkova A. A., Nissenbaum V. D., Kapustin G. I., Kustov L. M. Application of silica-supported Fe–Cu nanoparticles in the selective hydrogenation of p-dinitrobenzene to p-phenylenediamine. // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. – 2017. Vol. -91. - № 2. – P. 201–4.

112. Reddy S., Enumula S.S., Koppadi K.S., Kamaraju S.R.R., Burri D.R. Gas phase transfer hydrogenation of α , β - unsaturated carbonyl compounds into saturated carbonyl compounds over supported Cu catalysts. // *Molecular Catalysis*. – 2020. – Vol. 482. – P. 110686.

113. McCue A.J., McRitchie C.J., Shepherd A.M., Anderson J.A. Cu/Al₂O₃ catalysts modified with Pd for selective acetylene hydrogenation. // *Journal of Catalysis*. – 2014. – Vol. 319. – P. 127-135.

114. Cassinelli W.H., Martins L., Magnani M., Pulcinelli S.H., Briois V., Santilli C.V. Time-resolved XAS/MS/Raman monitoring of mutual copper self-reduction and ethanol dehydrogenation reactions // *RSC Advances*. – 2016. – Vol. 6. – P. 20453–20457.

115. Nagaraja M., Padmasri A.H., Seetharamulu P., Reddy K.H.P., Raju B.D., Rama Rao K.S. A highly active Cu-MgO-Cr₂O₃ catalyst for simultaneous synthesis of furfuryl alcohol and cyclohexanone by a novel coupling route—Combination of furfural hydrogenation and cyclohexanol dehydrogenation// *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2007. – Vol. 278.- P. 29–37.
116. Bond G.C., Namijo S.N., Wakeman J.S. // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 1991. – Vol. 64. – P. 305–319.
117. Jacono L., Cimino A., Inversi M. Oxidation states of copper on alumina studied by redox cycles // *Journal of Catalysis*. – 1982. – Vol. 76. – P. 320–332.
118. Nitta Y., Matsugi S., Imanaka T. Partial hydrogenation of phenylacetylene on copper-promoted iron catalyst. // *Catalysis Letters*. – 1990. – Vol. -5. – P. 67–72.
119. Nitta Y., Hiramatsy Y., Okamoto Y., Imanaka T. Partial hydrogenation of alkynes and dienes on highly selective Fe–Cu/SiO₂ catalysts. In: Guzzi I, et al., editors. *New frontiers in catalysis*. // Amsterdam: Elsevier Science Publishers. - 1993. - P. 2333–6.
120. Li C.-J., Trost B.M. Green chemistry for chemical synthesis. // *Proceedings of the National Academy of Sciences (Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America)*. – 2008. – Vol. 105. – 13197.
121. Jenck J.F., Agterberg F., Droescher M.J. Products and processes for a sustainable chemical industry: a review of achievements and prospects. // *Green Chemistry*. – 2004. – Vol. 6. – P. 544.
122. Roduner E. Size matters: why nanomaterials are different. // *Chemical Society Reviews* – 2006. – Vol. 35. – P. 583.
123. Chen L.F., Guo P.J., Qiao M.H., Yan S.R., Li H.X., Shen W., Xu H.L., Fan K.N. Cu/SiO₂ catalyst prepared by the ammonia-evaporation method: Texture, structure, and catalytic performance in hydrogenation of dimethyl oxalate to ethylene glycol // *Journal of Catalysis*. — 2008. — Vol. 257. — P. 172-180.
124. Sun Y.J., Luo B.W., Xu S.C., Guo W.Y., Huang X.W., Shao L.D. Atomic Cu on nanodiamond-based sp²/sp³ hybrid nanostructures for selective hydrogenation of phenylacetylene // *Chemical Physics Letters*. – 2019. – Vol. 723. – P. 29-43.

125. Li Sm., Wang Y., Zhang Y.J., Ma X.B. Kinetics Study of Hydrogenation of Dimetil Oxalat over Cu/SiO₂ Catalyst // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. — 2015. — Vol. 354. — P. 1243-1250.
126. Zheng W.J., Ma L.X., Wang B.J., Wang J., Zhang R.G. C₂H₂ selective hydrogenation over the Cu_xM_y or Pd_xN_y intermetallic compounds: The influences of partner metal type and ratio on the catalytic performance // *Molecular Catalysis*— 2021. — Vol. 510. — 111660.
127. Di W., Cheng J.H., Tian S.X., Li J., Che J.Y., Sun Q. Synthesis and characterization of supported copper phyllosilicate catalyst for acetic ester hydrogenation to ethanol // *Applied Catalysis A: General*. — 2016. — Vol. 510. — P. 244-259.
128. Ding J., Popa T., Tang J., Gasem K. A. M., Fan M.H., Zhong Q. Highly selective and stable Cu/SiO₂ catalysts prepared with a green method for hydrogenation of diethyl oxalate into ethylene glycol // *Applied Catalysis B: Environmental* — 2017. — Vol. 209. — P. 530-542.
129. Huang H., Wang B., Wang Y., Zhao Y.J., Wang S.P., Ma X.B. Partical hydrogenation of dimethyl oxalate on Cu/SiO₂ catalyst modified bu sodium silicate // *Catalysis Today* — 2020. — Vol. 358. — P. 68-73.
130. Ojha N. K., Zyryanov G. V., Majee A., Charushin V. N., Chupakhin O. N., Santra S. Copper nanoparticles as inexpensive and efficient catalyst: A valuable contribution in organic synthesis. // *Coordination Chemistry Reviews*. — 2017. — Vol. 353. — P. 1–57.
131. Kute A. D., Gaikwad R. P., Warkad I. R., Gawande M. B. A review on the synthesis and applications of sustainable copper-based nanomaterials. // 24. — P. 3502-3573.
132. Fang Y., Guo Y. Copper-based non-precious metal heterogeneous catalysts for environmental remediation. // *Chinese Journal of Catalysis*. — 2018. - Vol. 39. - № 4. P. 566–582.
133. Taylor H. S. The Heterogeneity of Catalyst Surfaces for Chemisorption. // *Advances in Catalysis*. — 1948. — P. 1–26.

134. Mardhiah H. H., Ong H. C., Masjuki H. H., Lim S., Lee H. V. A review on latest developments and future prospects of heterogeneous catalyst in biodiesel production from non-edible oils. // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2017. – Vol. 67. – P. 1225–1236.
135. Alsharifi M., Znad H., Hena S., Ang M. Biodiesel production from canola oil using novel Li/TiO₂ as a heterogeneous catalyst prepared via impregnation method. // *Renewable Energy*. – 2017. – Vol. 114. – P. 1077–1089.
136. Shao S., Li Z., Zhang J., Gao K., Liu Y., Jiao W. Preparation of Ce-MnO_x/γ-Al₂O₃ by high gravity-assisted impregnation method for efficient catalytic ozonation. // *Chemical Engineering Science*. – 2022. – Vol. 248. – P. 117246.
137. Ding J., Popa T., Tang J., Gasem K.A.M., Fan M., Zhong Q. Highly selective and stable Cu/SiO₂ catalysts prepared with a green method for hydrogenation of diethyl oxalate into ethylene glycol // *Applied Catalysis B: Environmental*. - 2017. - Vol. 209. - P. 530-542.
138. Farhadi S., Panahandehjoo S. Spinel-type zinc aluminate (ZnAl₂O₄) nanoparticles prepared by the co-precipitation method: A novel, green and recyclable heterogeneous catalyst for the acetylation of amines, alcohols and phenols under solvent-free conditions. // *Applied Catalysis A: General*. – 2010. – Vol. 382. - № 2. – P. 293–302.
139. Li Y., Shi Q., Luo Y., Chu G., Zou H., Zhang L., Sun B. Hydrothermal controllable synthesis of hollow carbon particles: reaction-growth mechanism. // *Chemical Engineering Science*. – 2020.- P. 115787.
140. Lin H.Q., Duan X.P., Zheng J.W., Yang Y.H. Vapor-phase hydrogenation of dimethyl oxalate over a CNTs–Cu–SiO₂ hybrid catalyst with enhanced activity and stability // *RSC Advances*. - 2013. - Vol. 3. - P. 11782-11789.
141. Jing J., Li L., Chu W., Wei Y., Jiang C. Microwave-assisted synthesis of high-performance copper-based catalysts for hydrogen production from methanol decomposition. // *International Journal of Hydrogen Energy*. – 2018. – Vol. 43. – P. 12059–12068.
142. Brands D.S., Poels E.K., Bliet A. Ester hydrogenolysis over promoted Cu/SiO₂ catalysts // *Applied Catalysis A: General*. - 1999. - Vol. 184. - P. 279-289.

143. Gong J., Yue H., Zhao Y., Zhao S., Zhao L., Lv J.. Synthesis of ethanol via syngas on Cu/SiO₂ catalysts with balanced Cu⁰-Cu⁺ sites // Journal of the American Chemical Society. - 2012. - Vol. 134 - P. 13922–13925.
144. Ding J., Zhang J., Zhang C., Liu K., Xiao H., Kong F., Chen J. Hydrogenation of diethyl oxalate over Cu/SiO₂ catalyst with enhanced activity and stability: contribution of the spatial restriction by varied pores of support // Applied Catalysis A: General. - 2015. - Vol. 508. - P. 68-79.
145. Zheng X., Lin H., Zheng J., Duan X., Yuan Y. Lanthanum Oxide-Modified Cu/SiO₂ as a High-Performance Catalyst for Chemoselective Hydrogenation of Dimethyl Oxalate to Ethylene Glycol // ACS Catalysis. - 2013. - Vol. 3. - P. 2738-2749.
146. Huang Y., Ariga H., Zheng X.L., Yuan Y.Z. Effect of boric oxide doping on the stability and activity of a Cu-SiO₂ catalyst for vapor-phase hydrogenation of dimethyl oxalate to ethylene glycol // Journal of Catalysis. - 2011. - Vol. 277. - P. 54-63.
147. He Z., Lin H.Q., He P., Yuan Y.Z. Silver-modulated SiO₂-supported copper catalysts for selective hydrogenation of dimethyl oxalate to ethylene glycol // Journal of catalysis. - 2013. - Vol. 307. - P. 74-83.
148. Yin A., Wen C., Guo X., Dai W.L., Fan K. Influence of Ni species on the structural evolution of Cu/SiO₂ catalyst for the chemoselective hydrogenation of dimethyl oxalate // Journal of Catalysis. - 2011. - Vol. 280. - P. 77-88.
149. Zhang L., Han L.P., Zhao G.F., Chai R.J., Zhang Q.F., Liu Y., Lu Y. Structured Pd-Au/Cu-fiber catalyst for gas-phase hydrogenolysis of dimethyl oxalate to ethylene glycol // Chemical Communications. - 2015. - Vol. 51. - P. 10547-10550.
150. Yu H.B., Tang W.Q., Li K.J, Yin H.F., Zhao S.L., Zhou S.H. Design of Cu-based intermetallic nanocrystals for enhancing hydrogenation selectivity // Chemical Engineering Science. - 2019. - Vol. 196. - P. 402-413.
151. Yu X.B., Vest T.A., Gleason -Boure N., Karakalos S.G., Tate G.L., Burkholder M., Monnier J.R., Williams C.T. Enhanced hydrogenation of dimethyl oxalate to ethylene glycol over indium promoted Cu/SiO₂ // Journal of Catalysis. - 2019. - Vol. 380. - P. 289-296.

152. Ai P.P., Tan M.H., Reubroycharoen P., Wang Y., Feng X.B., Liu G.G., Yang G.H., Tsubaki N. Probing the promotional roles of cerium in the structure and performance of Cu/SiO₂ catalysts for ethanol production // *Catalysis Science & Technology*. - 2018. - Vol. 8. - P. 6441-6451.
153. Giorgianni G., Mebrahtu C., Perathoner S., Centi G., Abate S. Hydrogenation of dimethyl oxalate to ethylene glycol on Cu/SiO₂ catalysts prepared by a deposition-decomposition method: Optimization of the operating conditions and pre-reduction procedure // *Catalysis Today*. - 2022. - Vol. 390–391. - P. 343-353.
154. Sun Y., Meng F., Ge Q., Sun J. Importance of the initial oxidation state of copper for the catalytic hydrogenation of dimethyl oxalate to ethylene glycol // *Chemistry Open*. – 2018. – Vol. 7.- P. 969-976.
155. Di W., Cheng J. H., Tian S. X., Li J., Che J. Y., Sun Q. Synthesis and characterization of supported copper phyllosilicate catalyst for acetic ester hydrogenation to ethanol // *Applied Catalysis A: General*. — 2016. — Vol. 510. — P. 244-259.
156. Zheng W. J., Ma L. X., Wang B. J., Wang J., Zhang R. G. C₂H₂ selective hydrogenation over the Cu_xM_y or Pd_xN_y intermetallic compounds: The influences of partner metal type and ratio on the catalytic performance // *Molecular Catalysis*– 2021. – Vol. 510. – P. 111660.
157. Li S.M., Wang Y., Zhang J., Wang S. P., Xu Y., Zhao Y.J., Ma X. B. Kinetics Study of Hydrogenation of Dimethyl Oxalate over Cu/SiO₂ Catalyst // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2015. — Vol. 54. — P. 1243-1250.
158. Huang H., Wang B., Wang Y., Zhao Y. J., Wang S. P., Ma X. B. Partial hydrogenation of dimethyl oxalate on Cu/SiO₂ catalyst modified by sodium silicate // *Catalysis Today*. — 2020. — Vol. 358. — P. 68-73.
159. Wang, F., Cheng, Z., Deng, L., Xie, H., Xu, B., Jiao, Z., Zhang, X. Role of metal Cu species on methyl laurate catalytic hydrogenation to oxygen-containing compounds. // *Journal of Saudi Chemical Society*. – 2020. – Vol. 24. – P. 733–741.
160. Putrakumar, B., Nagaraju, N., Kumar, V. P., Chary, K. V. R. Hydrogenation of levulinic acid to γ -valerolactone over copper catalysts supported on γ -Al₂O₃. // *Catalysis Today*. – 2015. – Vol. 250. – P. 209–217.

161. Kong X., You X., Yuan P., Wu Y., Wang R., Chen J. Influence of dopants on the structure and catalytic features of the Cu/ZnO catalyst for dimethyl oxalate hydrogenation to ethylene glycol. // *Journal of Fuel Chemistry and Technology*. – 2023. – Vol. 51. – P. 794-803.
162. Norskov J.K., Bligaard T., Rossmeisl J., Christensen C.H., Towards the computational design of solid catalysts // *Nature Chemistry*. – 2009. – Vol. 1.- P. 37.
163. Rodriguez, J. A., & Goodman, D. W. The Nature of the Metal-Metal Bond in Bimetallic Surfaces. // *Science*. – 1992. – Vol. 257. – P. 897–903.
164. Norskov, J. K.; Christensen, C. H. Toward efficient hydrogen production at surfaces. // *Science*. – 2006. – Vol. 312. P. 1322–1323.
165. Besenbacher F., Chorkendorff I., Clausen B.S., Hammer B., Molenbroek A.M., Nørskov J.K., Stensgaard I. Design of a surface alloy catalyst for steam reforming // *Science*. – 1998. – Vol. 279. – P. 1913.
166. Norskov J.K. Catalysis frozen in time // *Nature*. – 2001. – Vol. 414. – P. 405.
167. Reddy B.M., Reddy G.K., Rao K.N., Khan A., Ganesh I. Silica supported transition metal-based bimetallic catalysts for vapour phase selective hydrogenation of furfuraldehyde // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2007. – Vol. 265. – P. 276.
168. Wang X. Q., Chen Q., Zhou Y. J., Li H.-M., Fu J. W., Liu M. Cu-based bimetallic catalysts for CO₂ reduction reaction // *Advanced Sensor and Energy Materials*. – 2022. – Vol. 1. – 100023.
169. Bracey C.L., Ellis P.R., Hutchings G.J. Application of copper–gold alloys in catalysis: current status and future perspectives // *Chemical Society Reviews* – 2009. – Vol. 38. – P. 2231.
170. Liu X., Wang A., Wang X., Mou C.Y., Zhang T. Au–Cu Alloy nanoparticles confined in SBA-15 as a highly efficient catalyst for CO oxidation. // *Chemical Communications*. – 2008. – Vol. 37. – P. 3187.
171. Dellamorte, J. C., Lauterbach, J., Barteau, M. A. Palladium–silver bimetallic catalysts with improved activity and selectivity for ethylene epoxidation. // *Applied Catalysis A: General*. – 2011. – Vol. 391. – P. 281–288.

172. Schaal M.T., Metcalf A.Y., Montoya J.H., Wilkinson J.P., Stork C.C., Williams C.T., Monnier J.R. Hydrogenation of 3, 4-epoxy-1-butene over Cu–Pd/SiO₂ catalysts prepared by electroless deposition // *Catalysis Today*. – 2007. – Vol. 123. – P. 142.
173. Wang Y.-n., Duan X., Zheng J., Lin H., Yuan Y., Ariga H., Takakusagi S., Asakura K. Remarkable enhancement of Cu catalyst activity in hydrogenation of dimethyl oxalate to ethylene glycol using gold // *Catalysis Science and Technology Journal*. – 2012. – Vol. 2. – P. 1637.
174. Zhao Y., Zhao S., Geng Y., Shen Y., Yu H., Lv J., Ma X. Ni-containing Cu/SiO₂ catalyst for the chemoselective synthesis of ethanol via hydrogenation of dimethyl oxalate. // *Catalysis Today*. – 2016. – Vol. 276. – P. 28–35.
175. Lu R., Mao D., Yu J., Guo Q. Enhanced activity of Cu-Fe/SiO₂ catalyst for CO hydrogenation to higher alcohols by pretreating the support with ammonia// *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2015. – Vol. 25. – P. 338-343.
176. Yang W., Chen M., Zhou J., Duan Y., An Y., Liu M., Tian M. Preparation and evaluation of highly dispersed HHSS supported Cu-Fe bimetallic catalysts for higher alcohols synthesis from syngas. // *Applied Catalysis A: General*. – 2020. – Vol. 608. – P. 117868.
177. Subramanian N. D., Gao J., Mo X., Goodwin J. G., Torres W., Spivey J. J. La and/or V oxide promoted Rh/SiO₂ catalysts: Effect of temperature, H₂/CO ratio, space velocity, and pressure on ethanol selectivity from syngas // *Journal of Catalysis*. -2010. - Vol. 272. – P. 204-209.
178. Gupta M., Spivey J. J. Development of cobalt–copper nanoparticles as catalysts for higher alcohol synthesis from syngas. // *Catalysis Today*. – 2009. – Vol. 147. – P. 126-132.
179. Sun C., Mao D., Han L., Yu, J. Effect of preparation method on performance of Cu–Fe/SiO₂ catalysts for higher alcohols synthesis from syngas. // *RSC Advances*. – 2016. – Vol. 6. - № 60. – P. 55233–55239.

180. Solanki B. S., Rode C. V. Selective hydrogenation of 5-HMF to 2,5-DMF over a magnetically recoverable non-noble metal catalyst // *Green Chemistry journal*-2019. - Vol. 21. - 6390–6406.
181. Van Der Grift C.J.G. Preparation of silica-supported copper catalysts by means of deposition-precipitation. // *Applied catalysis*. - 1990 – Vol. 59 – P. 275-289.
182. Scofield J.H. *Electron Spectroscopy*. – 1976. – Vol. 9. – P. 29.
183. Kirichenko O., Kapustin G., Nissenbaum V., Strelkova A., Shuvalova E., Shesterkina A., Kustov L. Thermal decomposition and reducibility of silica-supported precursors of Cu, Fe and Cu–Fe nanoparticles // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. – 2018. – Vol. 134. – P. 233–251.
184. Lingaiah N., Babu N.S., Gopinath R., Reddy P.S.S., Prasad P.S.S. Hydrodechlorination of chlorobenzene over supported metal catalysts // *Catalysis Surveys from Asia* – 2006. – Vol. 10. – P. 29-39.
185. Šmit G., Strukan N., Crajé M. W. J, Lázár K. A comparative study of CO adsorption and oxidation on Au/Fe₂O₃ catalysts by FT-IR and in situ DRIFTS spectroscopies // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* – 2016. – Vol 252. – P. 163–170.
186. Lu R., Mao D., Yu J., Guo Q. Enhanced activity of CuFe/SiO₂ catalyst for CO hydrogenation to higher alcohols by pretreating the support with ammonia // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. – 2015. – Vol. 25. – P. 338–343.
187. Sun C., Mao D., Han L., Yu J. Effect of impregnation sequence on performance of SiO₂ supported Cu-Fe catalysts for higher alcohols synthesis from syngas // *Catalysis Communications*. – 2016. – Vol. 84. – P. 175–178.
188. Larrubia Vargas M.A., Busca G., Costantino U., Marmottini F., Montanari T., Patrono P., Ramis G. An IR study of methanol steam re-forming over ex-hydrotalcite Cu–Zn–Al catalysts // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2007. – Vol. 266. – P. 188–197.
189. Hisanori Ando, Selective Alkene Production by the Hydrogenation of Carbon Dioxide over Fe-Cu Catalyst, *Energy Procedia*. – 2016. – V. 89. –P. 421 – 427.

190. Yong Hee Lee. Production of high-calorie synthetic natural gas using copper-impregnated iron catalysts / Yong Hee Lee, Dae-Won Lee, Kwan-Young Lee // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. – 2016. V. 425. – P.190–198.

191. Choi H., Al-Abed S. R., Agarwal S., Dionysiou D.D. Synthesis of reactive nano-Fe/Pd bimetallic system - impregnated activated carbon for the simultaneous adsorption and dechlorination of PCBs // *Chemistry of Materials*. – 2008. – V. 20. – P. 3651.

192. Carneiro O. C., Anderson P. E., Rodriguez N. M., Baker R. T. K. Decomposition of CO-H₂ over Graphite Nanofiber-Supported Iron and Iron-Copper Catalysts // *Journal of Physical Chemistry* – 2004. – V. 108. – P. 13307-13314.

193. Ma W., Kugler E. L., Dadyburjor D. B. Promotional Effect of Copper on Activity and Selectivity to Hydrocarbons and Oxygenates for FischerTropsch Synthesis over Potassium-Promoted Iron Catalysts Supported on Activated Carbon // *Energy Fuels*. – 2011. – V. 25. – P. 1931–1938.

Список используемых сокращений и условных обозначений

ПАВ - Поверхностно-активные вещества

МПа – мегапаскаль

нм – нанометр

мкм - микрометр

РФА - Рентгенофазовый анализ

ПЭМ - Просвечивающая электронная микроскопия

DRIFTS (Diffuse reflectance infrared fourier transform spectroscopy) - Инфракрасная спектроскопия диффузного отражения

ТПВ-Н₂ – Температурно-программируемое восстановление водородом

ТГ-ДТА - Термогравиметрический и дифференциально-термический анализ

DPU (deposition-precipitation with urea) - Метод нанесения металла его осаждением мочевиной

ФА - Фенилацетилен

Ст - Стирол

ДМО – Диметилноксалат

ЭГ – Этиленгликоль