

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

**Научный доклад об основных результатах подготовленной научно-
квалификационной работы (диссертации) по теме**

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

**04.06.01 – «Химические науки»
02.00.15 – «Кинетика и катализ»**

Квалификация «Исследователь. Преподаватель-исследователь»

**Исполнитель: Шестеркина Анастасия
Алексеевна**



(подпись)

**Научный руководитель:
Кустов Л.М., д.х.н., профессор**



(подпись)

**Заведующий лабораторией:
Кустов Л.М., д.х.н., профессор**



(подпись)



Москва 2018 г.

Селективное гидрирование органических соединений



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

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

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

Все более возрастающий интерес к замене благородных металлов (Pd, Pt, Rh) на

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

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

Цель работы:

- Синтез моно- и биметаллических нанесенных катализаторов на основе наночастиц железа: Fe/SiO₂, Fe-Pd/SiO₂, Fe-Cu/SiO₂
- Изучение каталитических свойств синтезированных железосодержащих катализаторов в модельных реакциях жидкофазного гидрирования органических соединений молекулярным водородом, в частности, в превращениях:
 - фенилацетилена и диметилэтинилкарбинола до соответствующих алкенов;
 - п-динитробензола в диамин;

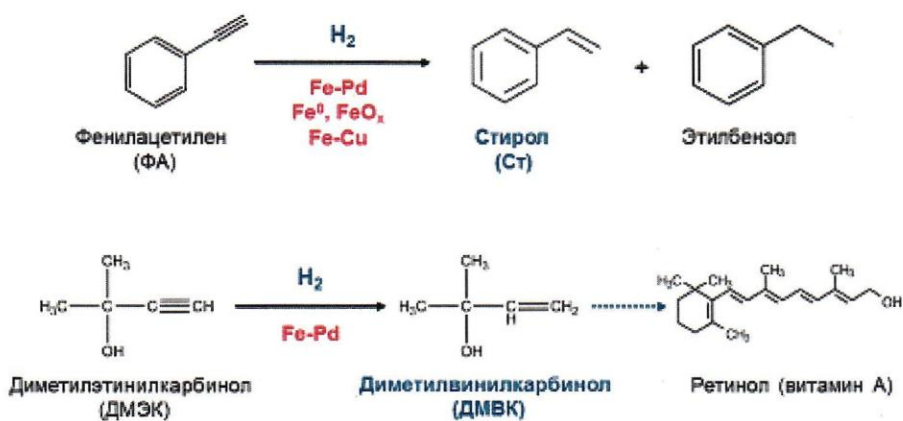
Целью работы являлся синтез моно- и биметаллических железосодержащих каталитических систем и изучение их каталитических свойств в модельных реакциях селективного гидрирования молекулярным водородом, в таких как превращение фенилацетилена (ФА) в стирол, гидрирование диметилэтинилкарбинола (ДМЭК) с образованием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

Структура работы



В настоящей работе были синтезированы серии нанесенных моно- и биметаллических Fe-Pd и Fe-Cu катализаторов. Полученные образцы были охарактеризованы комплексом физико-химических методов анализа, а также исследованы в реакциях жидкофазного гидрирования непредельных и нитросоединений.

Гидрирование непредельных соединений



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

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

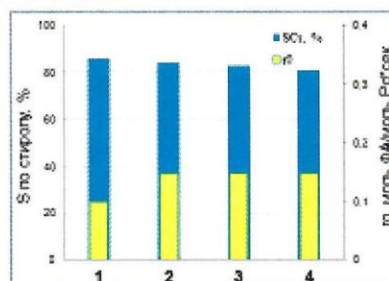
Биметаллические образцы Fe-Pd/SiO₂ катализаторов были синтезированы методом совместной пропитки по влагоемкости носителей SiO₂ (LS-30 м²/г и HS-300 м²/г) водными растворами прекурсоров активных металлов (NH₄)₃[Fe(C₂O₄)₃] и [Pd(NH₃)₄]Cl₂ с последующими стадиями термической обработки полученных образцов (прокаливание на воздухе и восстановление в токе водорода). Реакцию жидкофазного гидрирования С≡С связи на катализаторах Fe-Pd/SiO₂ проводили в стеклянном реакторе периодического действия в среде растворителя при атмосферном давлении водорода, комнатной температуре и интенсивном перемешивании на шейкере реакционной среды (600 кач/мин) с использованием внутреннего стандарта. В качестве продуктов жидкофазного гидрирования фенилацетилена (ФА) были зафиксированы только стирол (Ст) и этилбензол (ЭтБ), гидрирования бензольного кольца не наблюдалось.

Гидрирование фенилацетилена в стирол на катализаторах Fe-Pd

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

№	Образец	Условия термической обработки	t ^{ре} , мин	S ^{ре} стирол, %	Γ _{0.1} , моль ФА/моль Pd*сек	П _{0.1} , г*моль ⁻¹ *ч ⁻¹	Γ _{0.1} , моль ФА/моль Pd*сек
1	Кат-р Линдлара	Коммерческий	150	87	0.05	2	Н.д.
2	3Pd/HS	H ₂ , 400 °С	15	79	0.33	22	0.51
3	8Fe-3Pd/LS	H ₂ , 400 °С	60	81	0.06	8	0.01
4		H ₂ , 400 °С	30	88	0.09	14	0.02
5	6Fe-3Pd/HS	Воздух 250 °С, H ₂ , 400 °С	24	90	0.15	12	0.16
6		Воздух, 250 °С	15	77	0.35	16	0.41

Стабильность образца 8Fe-3Pd/HS-250С-400Н

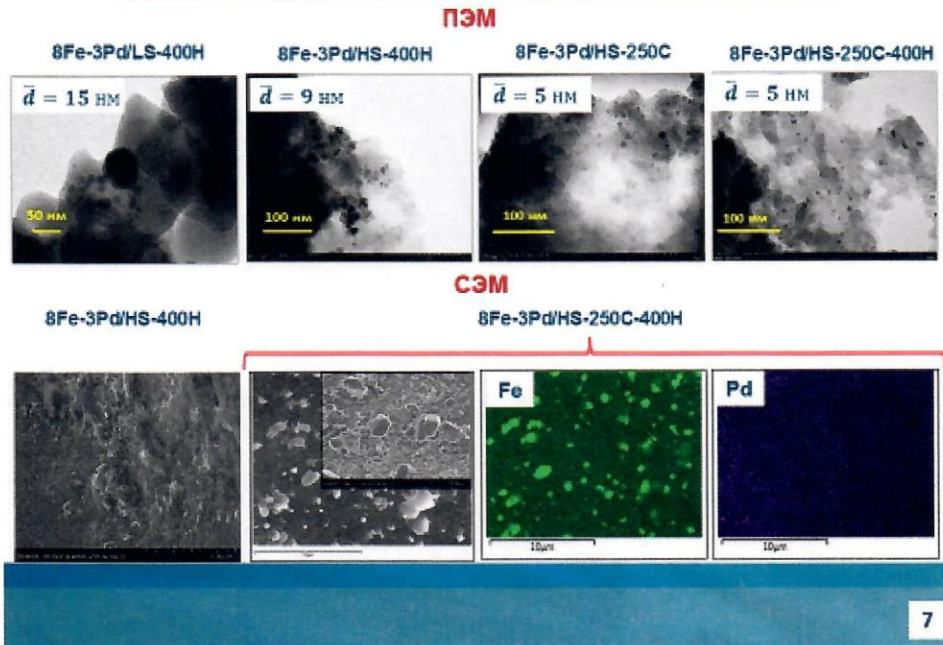


6

Нанесение активных компонентов на носитель с высокой удельной поверхностью позволяет вести процесс селективного гидрирования с высокой скоростью, при этом сохраняется высокая селективность по С=С связи при полной конверсии исходного

субстрата (Табл. Слайд 6). С помощью методов РФА и ПЭМ было установлено, что в данном образце средний размер нанесенных наночастиц составляет 8 нм, что сравнительно ниже, чем в образце, нанесенном на носитель с низкой удельной поверхностью (15 нм) (Слайд 7-8).

Исследование катализаторов Fe-Pd/SiO₂ методами ПЭМ и СЭМ



Синтез катализаторов Fe-Pd/SiO₂

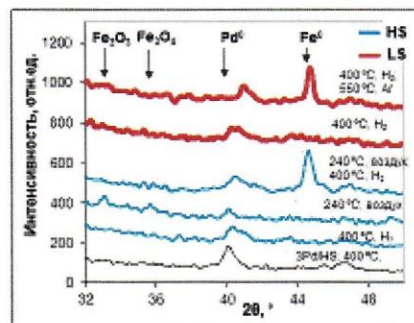
Последовательность стадий в синтезе (0.25-6%)/Fe-(0.05-3%)/Pd/SiO₂ катализаторов

1. Совместная пропитка по влагоемкости носителя SiO₂ водными растворами прекурсоров (NH₄)₂Fe(C₂O₄)₂ и [Pd(NH₃)₄]Cl₂;
2. Сушка при 60 °С, прокаливание на воздухе при 250 – 400 °С;
3. Восстановление в H₂ при 400 °С.

SiO₂-HS: Суд = 300 м²/г;

SiO₂-LS: Суд = 30 м²/г

РФА образцов 8Fe-3Pd/SiO₂



Образец	SiO ₂	d(Fe), нм	d(Pd), нм
3Pd-H	HS	-	25
8Fe-3Pd-H	HS/LS	Регензаморфная фаза	15
8Fe-3Pd-240C	HS	19	10
8Fe-3Pd-240C-H	HS	18 (Fe ⁰)	18

- ♦ После прокаливания образцов Fe-Pd на воздухе наблюдается образование Pd⁰, α-Fe₂O₃ и Fe₃O₄
- ♦ Восстановление прокаленных образцов в H₂ приводит к образованию Fe⁰, твердого раствора Pd_{0,17}Fe_{0,83}

8

Варьирование условий термической обработки катализатора (прокаливание на воздухе при различных температурах и восстановление в токе H₂) оказывает существенное влияние как на фазовый состав катализатора, так и на размер образующихся

биметаллических частиц и электронное состояние металлов, что приводит к различию каталитических свойств полученных систем (Табл. 6).

Активность прокаленных биметаллических катализаторов Fe-Pd/SiO₂ сопоставима с активностью монометаллического восстановленного образца Pd/HS-400H с тем же содержанием благородного металла и в 10 – 13 раз превышает активность промышленного катализатора селективного гидрирования - катализатора Линдлара (5%Pd/CaCO₃-Pb). Результаты исследований показывают, что восстановление в токе водорода как сухих, так и прокаленных образцов приводит к снижению их гидрирующей активности, но вместе с тем происходит повышение селективности образования стирола. Высокие значения селективности образования стирола, на уровне 90 %, были получены на восстановленном Fe-Pd/HS-250C-400H образце, предварительно прошедшем термическую обработку на воздухе (табл., слайд 6).

Гидрирование фенилацетилена в стирол на катализаторах Fe-Pd

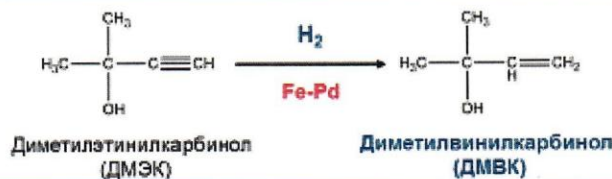
№	Катализатор	Условия термической обработки	Pd:Fe	η моль ФА/моль Pd*сек	t ⁹⁹ , МИН	S ⁹⁹ стирол, %
1	0.1Pd	H ₂ , 400С	1:0	0.22	225	70
2	8Fe-0.1Pd	H ₂ , 400С	0.007:0.993	0.55	207	83
4	1Fe-0.1Pd	Воздух, 350 °С	0.05:0.95	2.9	50	71
5	0.25Fe-0.1Pd	Воздух, 350 °С	0.17:0.83	2.5	88	73
6		Воздух, 350 °С, H ₂ , 400 °С		0.77	150	75
7	0.25Fe-0.05Pd	Воздух, 350 °С	0.09:0.91	0.08	332	93
8		Воздух, 350 °С, H ₂ , 400 °С		3.85	170	77

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

Большой интерес для процесса селективного гидрирования непредельных соединений представляют катализаторы с низким содержанием благородного металла, на уровне 0.05 – 0.1 %, которые в настоящее время мало изучены. Из приведенных данных по каталитической активности низкопроцентных образцов (Табл., слайд 9) можно заметить, что модифицирование монометаллического 0.1Pd-H образца железом (0.25 масс.%) позволяет повысить гидрирующую активность катализатора в 3 раза. Дальнейшее увеличение содержания железа, до 8 масс.%, позволяет повысить активность относительно монометаллического 0.1Pd-H образца и при этом существенно повысить

селективность образования стирола. Максимальная селективность образования стирола - 93 % - была достигнута на образце, прокаленном при температуре 350 °С, причем с содержанием благородного металла всего лишь 0.05 масс.% и атомным соотношением Fe:Pd в 2 раза больше, чем в образце, содержащим палладию 3 масс.%, и восстановленном в водороде при 400 °С (Табл., № 7, слайд 9).

Гидрирование ДМЭК на катализаторах Fe-Pd



№	Образец	Условия термической обработки	t ⁹⁹ , мин	S ⁹⁹ спирт, %	γ _{ср} , моль ФА/моль Pd/сек	Π _{ср} , г _{кат} ⁻¹ ч ⁻¹
1	Кат-р Личдара	Коммерческий	32	88	0.09	10
2	10Pd/C	Коммерческий	2	10	0.3	3.7
2	3Pd/HS	H ₂ , 400 °С	11	85	0.07	30
4		H ₂ , 400 °С	11	92	0.05	29
5	8Fe-3Pd/HS	Воздух 250 °С, H ₂ , 400 °С	6	93	0.13	62
6		Воздух, 250 °С	36	87	0.2	118

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

10

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

Биметаллический катализатор 8Fe-3Pd/HS-250C-400H также проявил высокую каталитическую активность в реакции гидрирования ацетиленового спирта – диметилэтинилкарбинола (ДМЭК), одновременно демонстрируя высокую селективность по диметилвинилкарбинолу (93%) при полной конверсии исходного субстрата (Табл., слайд 10).

В настоящей работе в качестве катализаторов модельной реакции селективного гидрирования фенилацетилена (ФА) до стирола (Ст) впервые предложены нанесенные монометаллические катализаторы FeOx/SiO₂. Образцы катализаторов FeOx/SiO₂ с содержанием железа 7 масс.% были получены путем термического разложения нанесенного прекурсора (NH₄)₃[Fe(C₂O₄)₃]·3H₂O при температурах 250 – 500 °С. Выбор SiO₂ в качестве носителя был обусловлен его относительной инертностью, что позволяло исключить побочные реакции, катализируемые самим носителем. Жидкофазное гидрирование ФА молекулярным водородом проводили в автоклаве (1,3 МПа) при

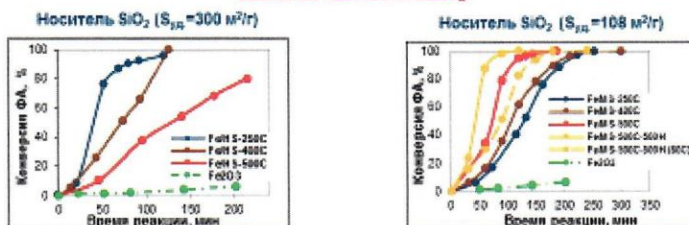
относительно невысоких температурах 80 – 110 °С. Продуктами гидрирования ФА являлись стирол и этилбензол, в небольшом количестве наблюдались также продукты димеризации стирола. Гидрирования бензольного кольца не наблюдалось.

Гидрирование фенилацетилена в стирол на катализаторах FeOx и Fe⁰

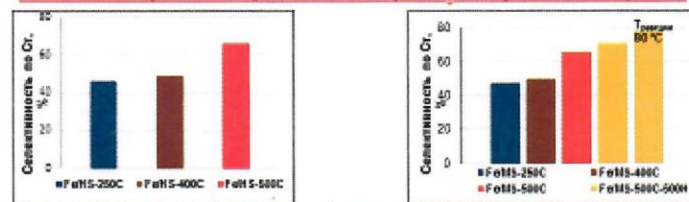
Последовательность стадий в синтезе 8% Fe/SiO₂ катализаторов

1. Пропитка по влагеомкости носителя SiO₂ водным раствором прекурсора (NH₄)₂Fe(C₂O₄)₂;
2. Сушка при 80 °С, прокаливание при 250 – 500 °С; SiO₂-HS: S_{уд} = 300 м²/г;
3. Восстановление в H₂ при 500 °С. SiO₂-MS: S_{уд} = 180 м²/г;

Активность наночастиц FeO_x



Селективность образования стирола на наночастицах FeO_x и Fe⁰ при полной конверсии ФА

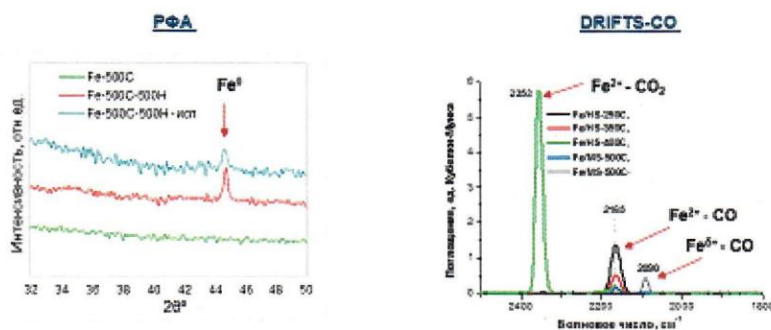


Условия реакции: P(H₂) = 1,3МПа; 110°С; 0,130М р-р ФА в этаноле; m_{кат} = 200мг

11

Согласно полученным данным монометаллические образцы FeOx/SiO₂ значительно превосходят по активности нанесенную на носитель оксидную фазу α-Fe₂O₃ (Слайд 11). В то же время, каталитические свойства монометаллических образцов, нанесенных на носители SiO₂ - HS (300 м²/г) и SiO₂ – MS (108 м²/г), носят различный характер, который зависит от условий термической обработки катализаторов. Так, повышение температуры прокалывания от 250 до 500 °С образцов, нанесенных на носитель HS с высокой удельной поверхностью (300 м²/г), приводит к резкому падению каталитической активности. Напротив, повышение температуры термической обработки образцов, нанесенных на носитель MS (108 м²/г), способствует увеличению каталитической активности в 2 раза, и при этом достигается высокая селективность процесса. В большинстве случаев, не удается получить суммарный баланс по углероду более 80% при проведении реакции при температуре 110 °С. Основной причиной этого является образование димера стирола в ходе реакции, который был обнаружен с помощью метода ИК-спектроскопии. Снижение температуры процесса до 80 °С позволяет снизить скорость образования димера стирола, при этом баланс по углероду повышается до 95%, и вместе с тем растет селективность образования стирола.

Исследование катализаторов Fe/SiO₂



- Образцы, прокаленные при 250 – 500 °С являлись рентгеноаморфными;
- В свежем восстановленном образце при 500 °С и испытанном в реакции присутствуют кристаллические фазы Fe⁰

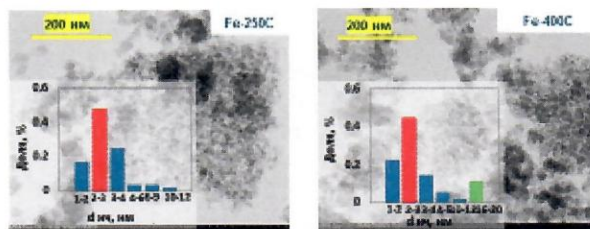
- С повышением температуры прокаливания с 250 до 500 °С, наблюдается фазовый переход Fe²⁺ → Fe³⁺ в поверхностных слоях;
- В спектре восстановленного образца наблюдается полоса карбонила железа на электроно-дефицитных или металлических частицах железа Fe⁰.

12

Методы РФЭС и DRIFTS-CO позволили установить, что в поверхностных слоях образцов, прокаленных при температуре 250 °С, присутствуют оксиды железа, главным образом FeO. Повышение температуры прокаливания способствует более глубокому окислению FeO до Fe₂O₃ (слайд 12).

Исследование катализаторов Fe/SiO₂ методом ПЭМ

$S_{уд.} = 300 \text{ м}^2/\text{г}$

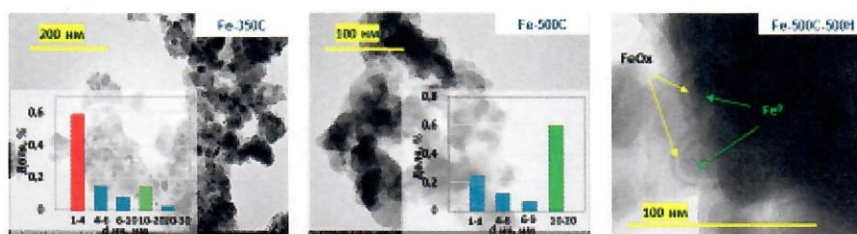


Незначительный рост частиц с повышением T прокаливания

T прокаливания

$S_{уд.} = 108 \text{ м}^2/\text{г}$

Образование крупных агрегатов частиц с повышением T прокаливания

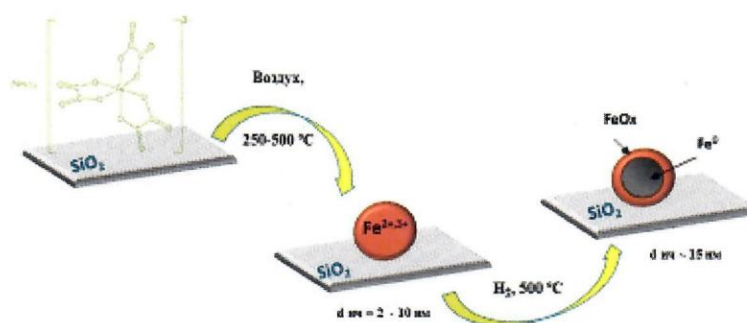


13

При температуре полного разложения нанесенного прекурсора железа (NH₄)₃[Fe(C₂O₄)₃] (250 °С) на носителе, имеющем высокую удельную поверхность (HS), как показывают данные ПЭМ, образуются высокодисперсные наночастицы среднего размера 3 нм. Повышение температуры прокаливания способствует сильному

взаимодействию наночастиц FeO_x с носителем, что, вероятно, приводит к образованию поверхностных силикатов железа, а вместе с тем, к снижению концентрации активных центров Fe^{n+} , доступных для реакции. Согласно данным ПЭМ, в случае применения носителя MS, обладающего меньшей удельной поверхностью, повышение температуры прокаливания с $250\text{ }^\circ\text{C}$ до $500\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к росту наночастиц среднего размера 15 нм , а также образованию агрегатов частиц. Таким образом, из результатов каталитического тестирования нанесенных наночастиц FeO_x можно предположить, что гидрирование связи $\text{C}\equiv\text{C}$ предпочтительнее протекает на более крупных частицах, доступных для реакции.

Схема образования активной железосодержащей наночастицы



Формирование частиц FeO_x и Fe^0 на носителе SiO_2 , в зависимости от условий термической обработки образцов.

Исходя из данных РФА, ПЭМ, РФЭС, можно заключить, что восстановление образца Fe/MS-500C в токе H_2 при температуре $500\text{ }^\circ\text{C}$ приводит к образованию наночастиц структуры «оболочка (FeO_x) – ядро (Fe^0)». Наночастицы такой структуры являются наиболее активными и селективными по сравнению с наночастицами FeO_x , полная конверсия фенилацетилена на данном образце достигалась всего за 90 мин проведения реакции, причем с селективностью по стиролу 70% .

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

Повышение атомного содержания меди в образцах биметаллических Fe-Cu катализаторов приводит к увеличению содержания оксидной фазы CuO , что, по-видимому, и является причиной интенсификации процесса димеризации стирола и

падению селективности по образованию C=C связи. Полученные данные указывают на очевидную связь между составом биметаллического катализатора и его каталитическими свойствами. Оптимальным биметаллическим железо-медным катализатором для гидрирования ФА в выбранных условиях реакции является образец состава 7Fe-0.4Cu/SiO₂, прокаленный на воздухе при 500 °С, селективность образования стирола на этом катализаторе составила 78 % при 90 % углеродном балансе.

Таким образом, модифицирование фазы оксидов железа небольшими добавками меди (0.4 масс. %) позволяет исключить стадию восстановления FeO_x до Fe⁰, проводимую в водороде при высоких температурах, и при этом сохранить высокую активность катализатора и селективность образования целевого продукта.

Гидрирование фенилацетилена в стирол на катализаторах Fe-Cu/SiO₂

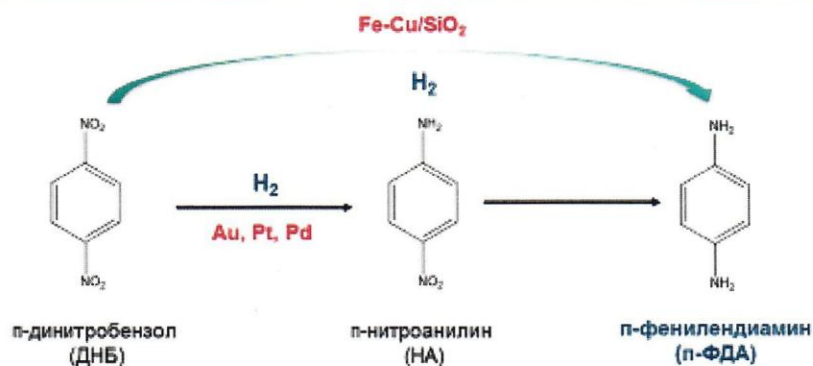
Условия реакции: P(H₂) = 1.3МПа; 0,130М р-р ФА в этаноле; m_{кат} = 200 мг

№	Катализатор	T реакции, °С	X _{Cu} , мол.%	t, мин	S ^{гид} _{Ст} , %	S ^{гид} _{Этб} , %	Баланс по С, %
1	7Fe-250C	110	0	300	49	25	74
2	7Fe-500C	110	0	180	65	21	86
2	7Fe-500C-500H	110	0	120	70	10	80
3		80	0	180	78	15	93
4	7Fe-2.2Cu-300C	110	0.25	450	17	39	56
5	7Fe-1.7Cu-300C	110	0.20	530	30	21	51
6	7Fe-0.4Cu-300C	110	0.05	370	57	16	73
	7Fe-0.4Cu-300C-350H			300	17	38	55
	7Fe-0.4Cu-500C			210	78	12	90

- Модифицирование медью наночастиц FeO_x приводит к побочному процессу - димеризации стирола;
- Модифицирование небольшими добавками 0.4% Cu позволяет исключить стадию восстановления монометаллического образца, при этом сохранить высокую активность и селективность образования стирола.

Для селективного восстановления п-динитробензола (ДНБ) до п-фенилендиамина (ФДА) впервые были получены нанесенные биметаллические катализаторы Fe-Cu/SiO₂. Жидкофазное гидрирование ДНБ проводили в автоклаве под давлением водорода 1.3 МПа и температуре 170 °С в среде растворителя ТГФ (тетрагидрофуран) с использованием внутреннего стандарта - эйкозана.

Гидрирование п-динитробензола



Условия реакции: P(H₂) = 1.3МПа; 160-180 °С; С(ДНБ)=0.08М, m_{кат} = 0.2 г, растворитель – ТГФ

16

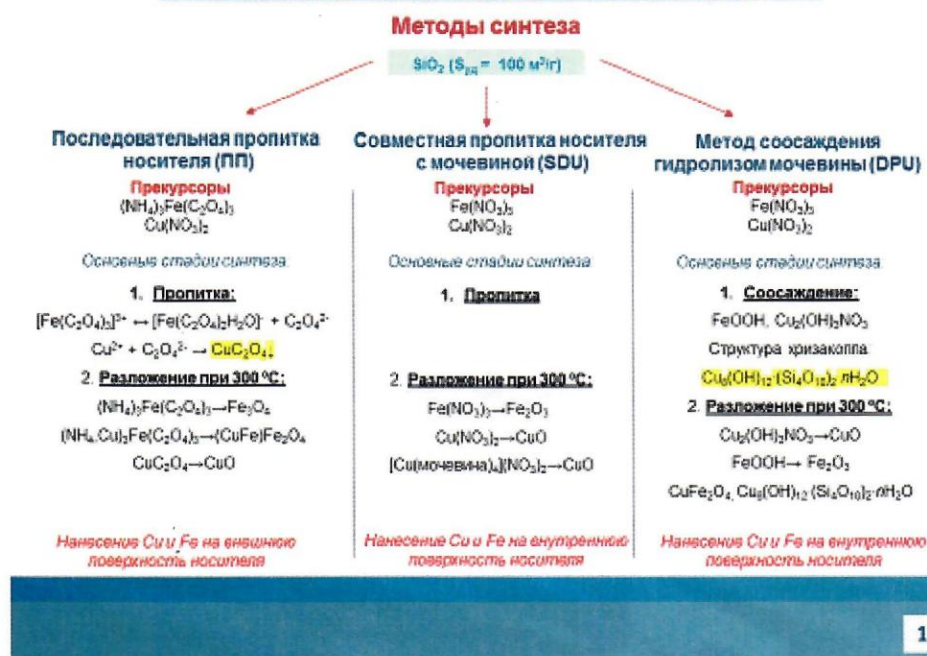
Для исследования каталитической активности моно- и биметаллических Fe-Cu/SiO₂ катализаторов были синтезированы 3 серии образцов, отличающихся методикой приготовления:

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

2) нанесением прекурсоров меди и железа (Cu(NO₃)₂ и Fe(NO₃)₃) преимущественно в поры носителя путем одновременной пропитки по влагеомкости носителя с мочевиной (**SDU**);

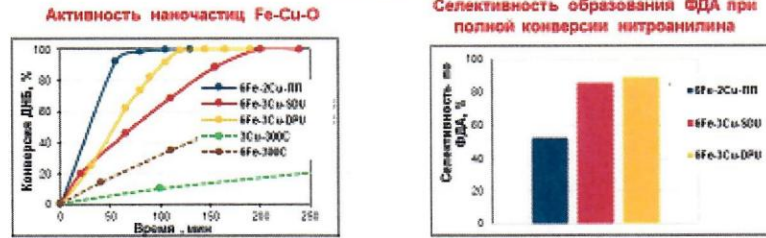
3) последовательной пропиткой на внешнюю поверхность носителя раствором прекурсора (NH₄)₃[Fe(C₂O₄)₃]·3H₂O), а затем прекурсором Cu(NO₃)₂ с промежуточной сушкой железосодержащего образца (**ПП**).

Синтез катализаторов Fe-Cu/SiO₂



Исследование катализаторов Fe-Cu/SiO₂ в модельной реакции гидрирования ДНБ показало, что для всех биметаллических образцов проявляется синергетический эффект взаимодействия Fe-Cu (Слайд 18). Прокаленные монометаллические образцы Fe-DPU и Cu-DPU оказались малоактивными: за 3 часа проведения реакции максимальная конверсия ДНБ составила 55 и 18 %, соответственно, при этом образования целевого продукта ФДА не наблюдалось. Все синтезированные биметаллические катализаторы Fe-Cu/SiO₂ демонстрировали высокую каталитическую активность, однако их гидрирующие свойства определялись способом получения образцов, и, следовательно, природой активных центров. Оптимальным по каталитическим свойствам показал себя образец, полученный методом соосаждения прекурсоров металлов гидролизом мочевины (DPU). Селективность образования целевого продукта – ФДА – при полной конверсии промежуточного продукта НА на данном катализаторе составила 89%.

Гидрирование ДНБ до ФДА на катализаторах Fe-Cu/SiO₂

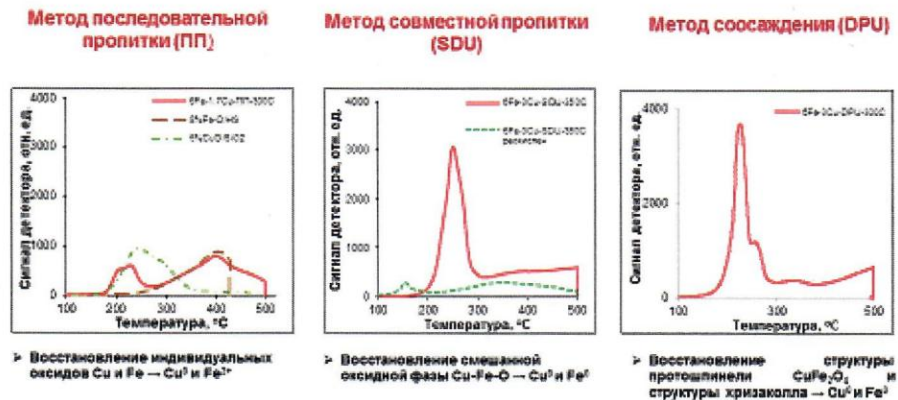


Влияние условий термической обработки на каталитические свойства

Катализатор	Метод синтеза	Условия термической обработки	Фазовый состав по данным ТПВ-Н ₂ и DRIFTS-CO	t _{50%} , мин	S _{50%} , мин	t _{90%} , мин	S _{90%} , мин
6Fe-2Cu-DPU	Соосаждение гидратами мочевины	Прокалание при 300 °С	Fe ²⁺ , Cu ²⁺ Структура хризосола	140	11	460	89
		Восстановление в H ₂ при 300 °С	Структура хризосола Cu ⁰ , Fe ⁰	400	5	-	-
6Fe-2Cu-ПП	Последовательная пропитка	Прокалание при 300 °С	Fe ²⁺ , Cu ²⁺	105	53	130	55
		Восстановление в H ₂ при 300 °С	Fe ²⁺ , Cu ⁰	240	2	600	25

Наблюдаемые различия в каталитической активности прокаленных катализаторов Fe-Cu/SiO₂ в зависимости от метода синтеза можно объяснить, исходя из результатов их физико-химических исследований. Согласно данным методов ТПВ-Н₂ и СЭМ-ЭДС, получение образцов методом **ПП** приводит к слабому взаимодействию оксидных частиц железа и меди, в то время как получение образцов методом **DPU** позволяет получать смешанные биметаллические оксидные фазы Fe-Cu-O.

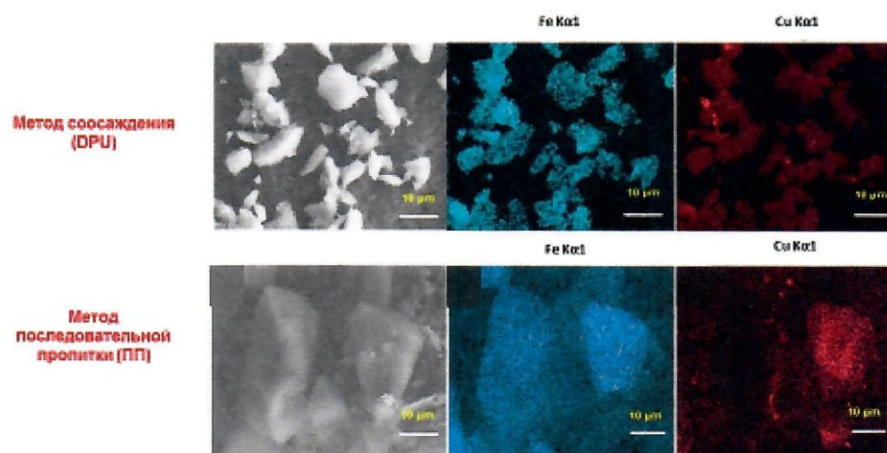
Исследование катализаторов Fe-Cu/SiO₂ методом ТПВ-Н₂



На кривой ТПВ образца 6Fe-2Cu-ПП-300C (Слайд 19), полученного методом **ПП**, наблюдаются два ярко выраженных сигнала: первый (дублет) – в области 150 – 250 °С,

второй - в области 300 – 450 °С. Начальный профиль первого сигнала совпадает с профилем восстановления наночастиц оксида меди в нанесенном монометаллическом образце сравнения 5%CuO/SiO₂. Форма и положение второго пика в области 270 – 500 °С соответствует профилю частичного восстановления нанесенных на SiO₂ наночастиц Fe₂O₃, что также было получено для монометаллического образца 6Fe-П-350С, синтезированного тем же способом. Таким образом, анализ данных ТПВ позволяет заключить, что Cu и Fe в образце присутствуют преимущественно в виде индивидуальных оксидов. Это предположение также согласуется с микрофотографиями СЭМ-ЭДС данного образца, из которых видно, что распределение меди на поверхности носителя является неравномерным. Профиль ТПВ биметаллического образца, полученного методом DPU, характеризуется единичным узким пиком с плечом со стороны повышенных температур. Принимая во внимание значительное количество поглощенного водорода в температурном диапазоне до 300 °С и смещение пиков восстановления в область низких температур для образца 6Fe-3Cu-DPU-300С, начальный пик можно отнести к восстановлению как Cu²⁺, так и Fe³⁺ содержащих фаз со структурой шпинели CuFe₂O₄. Второй пик (плечо от первого сигнала) предположительно является результатом восстановления отдельных частиц CuO, имеющих на поверхности носителя. Поглощение водорода в температурном диапазоне 300 – 500 °С можно отнести к восстановлению частиц оксидов железа и частиц гидросиликатов меди, структура которых подобна структуре минерала хризоколла Cu₈(OH)₁₂·(Si₄O₁₀)₂·nH₂O, присутствие которых наблюдали при исследовании образца методом ТГ-ДТА и ПЭМ (Слайд 20).

Исследование катализаторов Fe-Cu/SiO₂ методом СЭМ-ЭДС



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

В ходе исследования было установлено, что условия термической обработки оказывают существенное влияние на активность и селективность образования целевого продукта. Восстановление в водороде прокаленного образца 6Fe3Cu-DPU-300С приводит к резкому снижению активности данного катализатора (Слайд 18). Для восстановленного образца 6Fe-2Cu-ПП-300Н наблюдается не только снижение активности в 2 раза, но и значительное снижение селективности образования целевого продукта. Согласно данным методов ТПВ – Н₂, РФЭС, DRIFTS-CO, при исследовании биметаллических Fe-Cu образцов (Слайд 19-20), восстановление водородом при 300 °С прокаленных образцов приводит к полному восстановлению частиц медь-содержащих оксидных фаз. Сопоставление физико-химических данных с результатами по каталитической активности в реакции гидрирования п-ДНБ до п-ФДА дает основание считать, что восстановление оксидов меди до Cu⁰ оказывает отрицательный эффект на гидрирующую способность катализатора.

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

ВЫВОДЫ

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

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

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

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

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

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

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

Основные результаты ВКР изложены в следующих работах:

1. Shesterkina A. A. Liquid-phase hydrogenation of phenylacetylene to styrene on silica-supported Pd-Fe nanoparticles / **A.A. Shesterkina**, O.A. Kirichenko, L.M. Kozlova, G.I. Kapustin, I.V. Mishin, A.A. Strelkova, L.M. Kustov // *Mendeleev Commun.* - **2016.** – V.26. – P. 228-230.
2. Шестеркина А.А. Влияние условий термообработки и состава биметаллических катализаторов Fe-Pd/SiO₂ на каталитические свойства в гидрировании фенилацетилена / **А. А. Шестеркина**, Л.М. Козлова, О.А. Кириченко, Г.И. Капустин, И.В. Мишин, Л.М. Кустов // *Изв. АН. Сер. хим.* – **2016.** – № 2 – С. 432-439.
3. Шестеркина А. А. Применение Fe-Cu наночастиц, нанесенных на силикагель, в реакции селективного гидрирования п-динитробензола до п-фенилендиамина/ **А. А. Шестеркина**, Е.В. Шувалова, О.А. Кириченко, А.А. Стрелкова, В.Д. Ниссенбаум, Г.И. Капустин, Л.М. Кустов // *Журн. физ. хим.* – **2017.** – Т. 91. - № 2. – P. 201-204.
4. Shesterkina A. A. Silica-supported iron oxide nanoparticles: unexpected catalytic activity in hydrogenation of phenylacetylene / **A. A. Shesterkina**, E.V. Shuvalova, E. A. Redina, O. A. Kirichenko, O. P. Tkachenko, I. V. Mishin, L. M. Kustov // *Mendeleev Commun.* – **2017.** – V. 27. – P. 512–514.
5. Ananikov V.P. Organic and hybrid systems: from science to practice / D. B. Eremin, S.A. Yakukhnov, A. D. Dilman, V. V. Levin, M. P. Egorov, S.S. Karlov, L. M. Kustov, A. L. Tarasov, A. A. Greish, **A. A. Shesterkina**, A. M. Sakharov, Z. N. Nysenko, A. B. Sheremetev, A.Yu. Stakheev, I. S. Mashkovsky, A. Yu. Sukhorukov, S. L. Ioffe, A. O. Terent'ev, V. A. Vil', Y. V. Tomilov, R. A. Novikov, S. G. Zlotin, A. S. Kucherenko, N. Ustyuzhanina, V. B. Krylov, Y. E. Tsvetkov, M. L. Gening, N. E. Nifantiev // *Mendeleev Commun.* – **2017.** – V. 27. – P. 425–438.
6. Kirichenko O. A. Thermal decomposition and reducibility of silica-supported precursors of Cu, Fe and Cu–Fe nanoparticles / O.A. Kirichenko, G. I. Kapustin, V. D. Nissenbaum, A. A. Strelkova, E. V. Shuvalova, A. A. **Shesterkina**, L. M. Kustov // *J. Therm. Anal. Calorim.* – **2018.** - <https://doi.org/10.1007/s10973-018-7122-1>.
7. Шестеркина А.А. Получение стирола селективным гидрированием фенилацетилена на Fe-Pd/SiO₂ катализаторах / **А.А. Шестеркина**, О.А. Кириченко, А.А. Стрелкова, Л.М. Кустов. // Сборник тезисов *IV Всероссийская конференция по органической химии*. Сборник тезисов, Москва – **2015.** – С. 289.
8. Shesterkina A.A. Effect of preparation conditions on hydrogenation of phenylacetylene over the Pd-Fe/SiO₂ catalysts / **Shesterkina A.A.**, Kirichenko O.A., Kustov L.M. // *Book of*

abstracts of *IV International school-conference on catalysis for young scientists "Catalyst design. From molecular to industrial level"*, Kazan – 2015. – P. 120.

9. Kirichenko O.A. Selective Hydrogenation of Phenylacetylene to Styrene over Pd-Fe/SiO₂. Effect of catalyst preparation / Kirichenko O.A., **Shesterkina A.A.**, Kozlova L.M., Mishin I.V., Kapustin G.I., Kustov L.M. // Book of abstracts of *EuropaCat-XII*, Kazan. – 2015. - P. 354.

10. Shesterkina A.A. Application of SiO₂ – supported Fe-Pd nanoparticles as catalysts for the selective hydrogenation of phenylacetylene to styrene / **Shesterkina A.A.**, Kirichenko O.A. // Book of abstracts of *2nd International symposium «Nanomaterials and environment»*, Moscow. – 2015. - P. 56.

11. Шестеркина А.А. Селективное гидрирование на биметаллических катализаторах, содержащих наночастицы железа / **Шестеркина А.А.**, Кириченко О.А., Шувалова Е.В., Капустин Г.И., Мишин И.В., Ниссенбаум В.Д., Стрелкова А.А., Кустов Л.М. // Сборник тезисов *Научная конференция грантодержателей РНФ «Фундаментальные химические исследования XXI-го века»*, Москва – 2016. – С. 584.

12. Shesterkina A. Application of SiO₂-supported Fe-Cu nanoparticles as catalysts for the selective hydrogenation of p-dinitrobenzene to p-fenilendiamine / O. Kirichenko, A. Strelkova, E. Shuvalova, **A. Shesterkina**, L. Kustov, // Book of abstracts of *3rd International Symposium «nanomaterials and the environment»*, Moscow – 2016. – P. 20.

13. Shesterkina A. Nanoscale Fe₂O₃-based catalysts for hydrogenation of phenylacetylene to styrene/ **A. Shesterkina**, E. Shuvalova, O. Kirichenko, E. Redina, O. Tkachenko, V. Nissenbaum, G. Kapustin L. Kustov // Book of abstracts of *3rd International Symposium «nanomaterials and the environment»*, Moscow – 2016. - P. 53.

14. Шестеркина А.А. Селективное гидрирование фенилацетилена до стирола на Fe-Pd/SiO₂ катализаторах / **Шестеркина А.А.**, Кириченко О.А., Кустов Л.М // Сборник тезисов *V международная конференция – школа по химической технологии*, Волгоград – 2016. – С. 635.

15. O. Kirichenko / O. Kirichenko, G. Kapustin, V. Nissenbaum, A. Strelkova, E. Shuvalova, **A. Shesterkina**, L. Kustov // Book of abstracts of *4th Central and Eastern European Conference on Thermal Analysis and Calorimetry*, Moldova – 2017. – P.338.

16. Шестеркина А.А. Селективное гидрирование фенилацетилена до стирола на катализаторах, содержащих наночастицы железа / **Шестеркина А.А.**, Стрелкова А.А // Сборник тезисов *XXIV Международная конференция студентов, аспирантов и молодых ученых «Ломоносов»*, Москва – 2017. – С. 338.

17. Шестеркина А.А. Получение п-фенилендиамина селективным гидрированием п-динитробензола на Fe-Cu катализаторах / **Шестеркина А.А.**, Е.В. Шувалова, О.А. Кириченко, А.А. Стрелкова, Л.М. Кустов // Сборник тезисов *VII Молодежная конференция ИОХ РАН*, Москва. – 2017. – С. 170.
18. Стрелкова А.А. Синтез биметаллических Fe-Pd/SiO₂ катализаторов для селективного гидрирования диметилэтилкарбинола / А.А.Стрелкова, О.А. Кириченко, Л.М. Козлова, **А.А. Шестеркина**, Г.И. Капустин, И.В. Мишин // Сборник тезисов *Наноматериалы: Новые методы синтеза*. Москва. – 2017. – С. 71-72.
19. Шестеркина А.А. Синтез наночастиц железа и их свойства в реакции гидрирования непредельных соединений / **А.А. Шестеркина**, О.А Кириченко, Е.В. Шувалова, Л.М. Козлова, А.А. Стрелкова, О.П. Ткаченко, И.В. Мишин // Сборник тезисов *Наноматериалы: Новые методы синтеза*. Москва. – 2017. – С. 49-50.