

СИНТЕЗ НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ НОСИТЕЛЕЙ ИЗ САПРОПЕЛЯ И ИХ ИССЛЕДОВАНИЕ В РЕАКЦИИ ЖИДКОФАЗНОГО ГИДРИРОВАНИЯ НИТРОБЕНЗОЛА

© Е. Н. Терехова, О. Б. Бельская

Центр новых химических технологий ИК СО РАН, Институт катализа СО РАН,
644040, г. Омск, ул. Нефтезаводская, д. 54
E-mail: e.terechova@ihcp.ru

Поступила в Редакцию 6 июля 2020 г.
После доработки 28 августа 2020 г.
Принята к публикации 7 сентября 2020 г.

Представлены результаты исследований никельсодержащих моно- и биметаллических катализаторов, нанесенных на углерод-минеральные матрицы, полученные на основе сапропеля. Показано влияние химического состава и кислотной обработки носителя на физико-химические характеристики и свойства катализаторов в реакции жидкофазного гидрирования нитробензола. Установлено, что кислотная обработка углерод-минеральных носителей приводит к росту активности катализаторов в реакции гидрирования вследствие увеличения удельной поверхности (с сохранением среднего размера пор), образования кислотных центров на поверхности носителя и формирования высокодисперсных частиц нанесенного никеля.

Ключевые слова: сапропель; нанесенный никелевый катализатор; жидкофазное гидрирование нитробензола

DOI: 10.31857/S0044461821020122

Нанесенные никелевые катализаторы широко применяются как в крупнотоннажных процессах, так и в тонком органическом синтезе [1–3], поскольку они обладают достаточно высокой активностью и сравнительно низкой стоимостью. Данные катализаторы применяются для пиролиза биомассы [4], синтеза каталитического волокнистого углерода [5], паровой конверсии метана [6] и ряда других промышленных процессов.

Особую практическую значимость имеет каталитическое гидрирование нитробензола, обеспечивающее получение анилина, который используют в качестве полупродукта в синтезе полиуретанов, резины, различных фармацевтических препаратов, пестицидов и гербицидов. В промышленности дан-

ный процесс проводят как в газовой, так и жидкой фазе с использованием в качестве активного компонента катализаторов различных металлов и полиметаллических композиций, например, Cu, Ni [7–9], Fe–Cu [10], Cu–Zn, Cu–Zn–Mn, V, Sn, Mo, W, а также Pt, Pd [11]. В качестве носителей для таких катализаторов применяют как синтетические (силикагель, Al₂O₃, алюмосиликат, MgO, ZrO₂), так и природные (глины, пемза, диатомит, асбест) твердые тела с развитой удельной поверхностью и пористостью [12]. Значительный интерес в качестве носителей катализаторов представляют углеродные материалы, получаемые из природного возобновляемого сырья. При этом для создания эффективных катализаторов гидрирования, осуществляемого в жидкой фазе, необ-

ходимы носители, отличающиеся наличием крупных мезо- и макропор. Ранее было показано [13–15], что такие углеродные материалы могут быть получены термической или термохимической обработкой сапропелей. Доступность, развитое пористое пространство, возможность регулирования текстурных характеристик и химического состава позволяют рассматривать углерод-минеральные материалы (УМ), получаемые из сапропелей, как перспективные носители катализаторов гидрирования.

Цель работы — исследование возможности применения модифицированных углерод-минеральных материалов, полученных из сапропеля, в качестве носителей никелевых катализаторов жидкофазного гидрирования нитробензола.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования использовали углерод-минеральные материалы, полученные из сапропелей месторождений Омской области. Были выбраны сапропели озер Пучай и Жилой Рям, относящиеся соответственно к минеральному типу (УМ-М) с содержанием золы 45.7 мас% и органическому типу (УМ-О) с содержанием золы 29.0 мас%. Исходные образцы сапропелей подвергали термической обработке в среде аргона при температуре 600°C (карбонизовали) в течение 30 мин со скоростью нагрева 5 град·мин⁻¹, аналогично [13]. При модифицировании карбонизованные образцы подвергали кислотной обработке. Для этого образцы УМ-М и УМ-О обрабатывали 5 М раствором азотной кислоты при кипячении, после чего отмывали дистиллированной водой до нейтральной реакции. Более подробно методика модифицирования описана в [16].

Зольность исходных и модифицированных образцов определяли по ГОСТ 11022–95 «Топливо твердое минеральное. Методы определения зольности».

Исследование образцов методом рентгенофазового анализа выполняли на порошковом рентгеновском дифрактометре D8 Advance (Bruker) в $\text{CuK}\alpha$ -излучении (длина волны 0.15406 нм) с использованием позиционно-чувствительного детектора Лунхеуе. Использовали следующие режимы измерения: шаг сканирования — 0.05° 2 θ , время накопления сигнала — 3 с/точка, напряжение и ток эмиссии — 40 кВ и 40 мА соответственно. Область сканирования 5°–80° 2 θ . Расшифровку полученных дифрактограмм проводили с использованием базы данных по порошковой дифракции ICDD PDF-2. Расчет области когерентного рассеяния (ОКР) проводили по уравнению Шеррера.

Изучение текстурных характеристик образцов проводили по данным адсорбции азота при 77.4 К на приборе Sorptomatic 1900 с предварительным высокотемпературным вакуумированием для удаления с поверхности загрязнений или адсорбированных на воздухе веществ. Определение удельной поверхности образцов проводили методом Брунауэра–Эммета–Теллера в интервале равновесных относительных давлений азота $P/P_0 = 0.05–0.25$. Доли пор рассчитывали методом нормировки.

Для электронно-микроскопических исследований (СЭМ) образцов применяли сканирующий электронный микроскоп JSM-6610LV (JEOL) с приставкой рентгеновского энергодисперсионного спектрометра INC Ax-act (Oxford Instruments) для проведения локального химического анализа. Морфологию поверхности образцов исследовали во вторичных электродах при ускоряющем напряжении 20 кВ.

При исследовании образцов методом ПЭМ использовали просвечивающий электронный микроскоп JEM-2100 (JEOL; ускоряющее напряжение — 200 кВ, разрешение по кристаллической решетке монокристалла золота — 0.145 нм).

Для оценки кислотно-основных свойств поверхности полученных углерод-минеральных материалов были определены точки нулевого заряда (ТНЗ) согласно методу, предложенному в [17]. Для этого образцы помещали в водные растворы с различным начальным значением pH. После установления постоянного значения pH измерения проводили повторно (иономер Seven Multi, Mettler Toledo). При этом значению ТНЗ соответствовало плато на зависимости конечного (равновесного) pH от исходного pH. Растворы с начальным значением pH в диапазоне от 1 до 13 готовили с использованием HCl и NaOH.

Количество поверхностных карбоксильных и гидроксильных (фенольного типа) группировок определяли методом избирательной нейтрализации по методике, предложенной авторами [18]. Предлагаемый метод основан на взаимодействии карбоксильных и фенольных групп со щелочью и на разной активности этих групп по отношению к карбонату натрия. Так, при обработке навески образца 0.01 М раствором едкого натра с последующим титрованием 0.01 М раствором соляной кислоты до нейтральной реакции по фенолфталеину определяли сумму кислых групп, а при использовании раствора карбоната натрия вместо едкого натра — количество карбоксильных групп. Количество фенольных групп рассчитывали по разнице.

На основе полученных углерод-минеральных материалов (УМ-О, УМ-М, а также образцов после кис-

лотной обработки — УМ-Мк, УМ-Ок) были приготовлены монометаллические (Ni) и биметаллические (Ni–Mo и Ni–Cu) катализаторы методом пропитки по влагоемкости насыщенными растворами солей нитрата никеля $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (ч., ООО «Омскреактив»), или совместным нанесением с парамолибдатом аммония $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (х.ч., ООО «Омскреактив»), или ацетатом меди $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ч.д.а., ООО «Омскреактив»).

Суммарное содержание каталитически активных металлов составляло 10 мас% с массовым соотношением Ni:Me = 8:2 в биметаллических системах. Выбор данных биметаллических композиций, а также массового содержания металлов обусловлен наиболее частым их применением (наряду с благородными металлами) для приготовления катализаторов гидрирования нитробензола [1, 3, 7]. Перед проведением каталитических испытаний образцы были подвергнуты восстановительной обработке в токе водорода при 650°C в течение 4 ч при скорости подачи водорода $1.5 \text{ л} \cdot \text{мин}^{-1}$.

В экспериментах по гидрированию использовали 1%-ный раствор нитробензола. В качестве растворителя выступала смесь этилового спирта (99 мас%) и воды с объемным соотношением 1:1. Реакцию проводили при давлении 2 МПа, температуре 90°C в течение 30 мин на лабораторной установке, представляющей собой автоклав с магнитной мешалкой. Навеска катализатора составляла 1.0 г, скорость перемешивания — $1300 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$. Количество поглощаемого водорода регистрировали каждую минуту при помощи регулятора расхода EL-FLOW Select (Bronkhorst High-Tech).

Экспериментальные данные представляли в виде зависимости количества поглощенного водорода (моль) от времени. Для определения активности катализаторов рассчитывали удельную каталитическую активность (УКА, $\text{ммоль} \cdot \text{г}^{-1} \cdot \text{мин}^{-1}$) как отношение скорости поглощения водорода к единице массы активного компонента катализатора. Скорость определяли из тангенса угла наклона на прямолинейном участке графической зависимости количества поглощенного водорода от времени.

Предполагали, что результаты всех измерений распределены по нормальному закону. Доверительный интервал рассчитывали по формуле Стьюдента.

Обсуждение результатов

Согласно данным рентгенофазового анализа, образцы углерод-минеральных материалов, полученные после карбонизации сапропелей, по фазовому составу

практически не различаются и представляют собой объекты, основными компонентами минеральной части которых являются кварц (SiO_2 , гексагональная сингония), альбит ($\text{Na}_{0.8}\text{Ca}_{0.16}\text{Al}_{1.16}\text{Si}_{2.48}\text{O}_8$, триклинная сингония) и мусковит [$\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$, моноклинная сингония]. Различия наблюдаются только в количественном соотношении данных фаз — в образце УМ-О основная фаза — это кварц, а в УМ-М наряду с кварцем также отмечается значительное количество мусковита. Кроме того, в обоих образцах обнаружена орторомбическая фаза ангидрита CaSO_4 . Модифицирующая обработка практически не меняет фазовый состав образцов.

По данным просвечивающей электронной микроскопии, структура и химический состав исходных образцов неоднородны — в разных точках содержание элементов может варьироваться в широких диапазонах. Например, среднее содержание кремния в УМ-М составляет 22.6 мас%, но в пределах одного образца оно может изменяться от 9 до 40 мас% (рис. 1, а; табл. 1).

Основываясь на результатах полуколичественного рентгеновского элементного микроанализа и рентгенофазового анализа, можно полагать, что крупные частицы представлены в основном оксидом кремния, алюмосиликатами и аморфными углеродными образованиями.

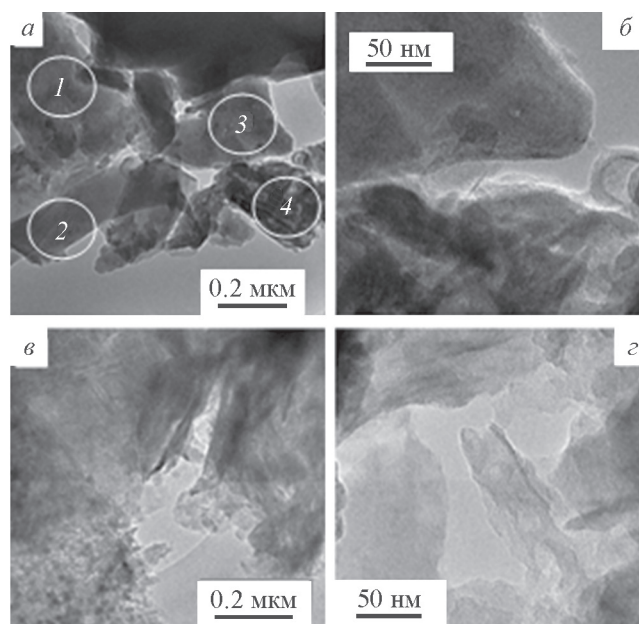


Рис. 1. Микроизображение образцов углерод-минерального материала, полученного из минерального сапропеля до (а, б) и после кислотной обработки (в, г).

1–4 — участки поверхности, для которых был проведен рентгеновский микроанализ.

Таблица 1
Элементный состав образца из минерального сапропеля

№ участка*	Содержание, мас%								
	C	O	Mg	Al	Si	S	K	Ca	Fe
1	24.9	31.7	1.4	12.7	20.2	—	4.7	1.1	3.3
2	58.0	15.2	—	3.8	8.5	2.2	—	7.0	5.3
3	12.8	37.9	0.6	3.3	39.8	—	1.1	2.3	2.2
4	16.5	20.8	2.2	11.5	28.4	2.2	3.8	4.5	10.2

* Из данных анализа участка поверхности, представленного на рис. 1, а.

На закрепление активного компонента, а также непосредственно на каталитическую активность существенное влияние оказывают текстурные характеристики носителя и функциональный состав поверхности. Было показано, что кислотная обработка является эффективным инструментом для варьирования данных параметров.

Так, после воздействия кислоты наблюдается увеличение площади поверхности, особенно образца, полученного из минерального сапропеля. Удельная площадь поверхности по сравнению с исходными, необработанными образцами увеличилась более чем в 2 раза для УМ-М и примерно на 20% для УМ-О (табл. 2). В процессе взаимодействия с кислотой происходит извлечение отдельных компонентов минеральной матрицы (в основном катионов щелочных и щелочноземельных металлов) и ее частичное раз-

рушение, что приводит к уменьшению зольности и развитию поверхности. Средний объем пор незначительно уменьшается во всех образцах вследствие появления дополнительного количества микропор, но, несмотря на это, образцы по-прежнему остаются широкопористыми — в сумме доля мезо- и макропор превышает 70%.

Поверхность исходных образцов (УМ-М, УМ-О) имеет слабоосновный характер ($pH_{ТНЗ}$ составляет 7–9), что подтверждается низким содержанием (не превышающим $0.05 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$) или полным отсутствием кислотных ОН-групп (табл. 2). Кислотная обработка приводит к снижению точки нулевого заряда в 2–3 раза и увеличению содержания кислотных групп до $0.11\text{--}0.12 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$. Таким образом, выбранный способ модифицирования приводит к формированию кислотных центров на поверхно-

Таблица 2

Зольность, текстурные характеристики и кислотные свойства поверхности углерод-минеральных материалов до и после кислотной обработки

Параметр	Углерод-минеральный материал			
	из минерального сапропеля	из минерального сапропеля после кислотной обработки	из органического сапропеля	из органического сапропеля после кислотной обработки
Зольность, %	75.7 ± 3.7	66.2 ± 0.4	56.2 ± 0.2	47.3 ± 0.7
Удельная поверхность, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	49 ± 1.5	110 ± 2.3	84 ± 1.2	109 ± 2.7
$V_{\text{пор}}, \text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	0.17 ± 0.03	0.13 ± 0.02	0.14 ± 0.02	0.13 ± 0.04
Доля микропор, %	16	28	24	30
Доля мезопор, %	43	39	50	44
Доля макропор, %	41	33	26	26
$pH_{ТНЗ}$	9.0 ± 0.7	2.4 ± 0.2	6.9 ± 0.6	2.6 ± 0.3
Содержание карбоксильных групп, $\text{ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$	Не обнаружено	0.07 ± 0.01	0.02 ± 0.01	0.09 ± 0.03
Содержание фенольных групп, $\text{ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$	Не обнаружено	0.04 ± 0.01	0.02 ± 0.0	0.03 ± 0.01

сти углерод-минеральных материалов. При этом увеличивается содержание в основном карбоксильных групп, которые проявляют более сильные кислотные свойства по сравнению с фенольными группами.

Исследование образцов методом просвечивающей электронной микроскопии показало, что исходные необработанные образцы имеют плотную структуру (рис. 1, *а, б*), в составе которой присутствуют крупные аморфные частицы размерами более 100 нм. После кислотной обработки (рис. 1, *в, г*) материал становится более рыхлым, появляются более мелкие игольчатые и пластинчатые частицы размерами 10–50 нм.

Полученные образцы катализаторов исследовали методом рентгенофазового анализа с определением области когерентного рассеяния, которая характеризует средний размер частиц металла. Для выяснения влияния модифицирования носителя никель был нанесен на углерод-минеральные материалы до и после кислотной обработки. Независимо от состава носителя (УМ-М или УМ-О) частицы NiO на модифицированных образцах имеют меньший размер: область когерентного рассеяния уменьшается более чем в 3 раза (табл. 3). Вероятно, кислотная обработка, приводя к увеличению удельной поверхности, а также количества кислотных групп на поверхности, способствует формированию более мелких частиц нанесенного металла по сравнению с образцами, не подвергнутыми обработке. Поэтому далее для приготовления биметаллических катализаторов использовали только модифицированные носители. Оксидных фаз меди и молибдена во всех биметаллических образцах обнаружено не было, что может быть связано с их высокой дисперсностью.

Следует отметить, что частицы NiO, нанесенные на УМ-М, имеют меньший размер по сравнению с нанесенными на УМ-О. Эта тенденция сохраняется при использовании УМ-Мк и УМ-Ок для моно- и биметаллических систем. В последнем случае данный эффект сложно объяснить различиями в текстурных характеристиках и (или) кислотных свойствах модифицированных носителей. Оба носителя имеют удельную поверхность около $110 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, близкое распределение пор по размерам и точку нулевого заряда в области 2.5 при суммарном содержании кислотных групп порядка $0.1 \text{ ммоль} \cdot \text{г}^{-1}$. Основным различием является природа исходного сапропеля, т. е. соотношение минеральной и органической составляющих. Это различие сохраняется после стадии карбонизации и в меньшей степени после кислотной обработки. Вероятно, большее содержание минеральных оксидов

Таблица 3
Результаты определения области когерентного рассеяния фазы NiO

Катализатор	ОКР (NiO), Å
Ni/УМ-М	128 ± 7.1
Ni/УМ-Мк	40 ± 3.3
Ni–Mo/УМ-Мк	48 ± 2.9
Ni–Cu/УМ-Мк	73 ± 6.8
Ni/УМ-О	153 ± 7.3
Ni/УМ-Ок	44 ± 2.6
Ni–Mo/УМ-Ок	109 ± 11.2
Ni–Cu/УМ-Ок	80 ± 9.4

в составе носителя УМ-Мк обеспечивает присутствие большего количества адсорбционных центров и (или) более прочное взаимодействие носителя с активным металлом, препятствующее укрупнению частиц в ходе термических обработок. Так, из данных электронной микроскопии следует, что в образце на минеральном носителе УМ-Мк (рис. 2, *а*) наблюдаются более дисперсные частицы никеля, равномерно распределенные по поверхности. Для образца на органическом носителе УМ-Ок (рис. 2, *б*) характерно присутствие на поверхности как скопления частиц никеля, так и участков, на которых никель отсутствует.

В модельной реакции гидрирования нитробензола были испытаны Ni, Ni–Cu и Ni–Mo катализаторы, нанесенные на УМ-Мк и УМ-Ок. Для того чтобы оценить влияние химического модифицирования носителей на каталитическую активность образцов, также были проведены испытания никелевых катализаторов на исходных носителях УМ-М и УМ-О без кислотной обработки. Кроме того, в качестве образца сравнения использовался катализатор Ni/УНТ с тем же содержанием активного металла, приготовленный с использованием известного углеродного материала — многостенных углеродных нанотрубок (Bayer MaterialScience AG). Данный углеродный носитель является мезопористым, имеет удельную поверхность $196 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ и средний диаметр пор 30.4 нм [19]. Все исследованные катализаторы были сопоставлены по их удельной каталитической активности (рис. 3).

Никелевые катализаторы на исходных носителях УМ-М и УМ-О в выбранных условиях тестирования показали активность, сопоставимую с активностью катализатора Ni/УНТ. Предварительное кислотное модифицирование носителей привело к существенному росту активности катализаторов Ni/УМ-Мк и

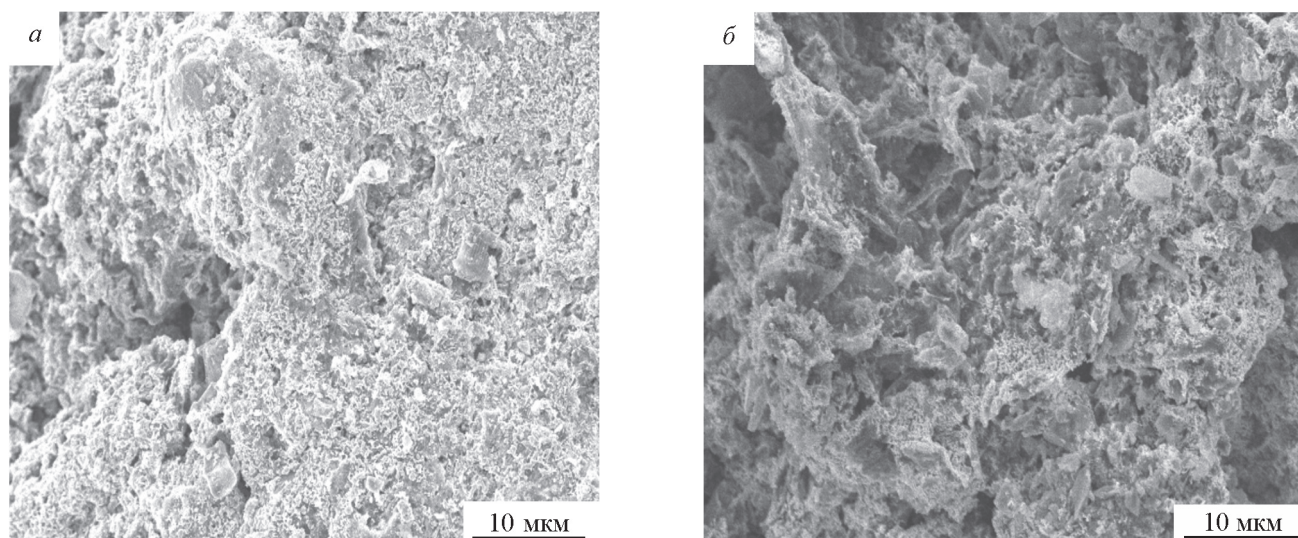


Рис. 2. Электронные микроизображения образцов катализаторов Ni/UM-Mк (а) и Ni/UM-Oк (б).

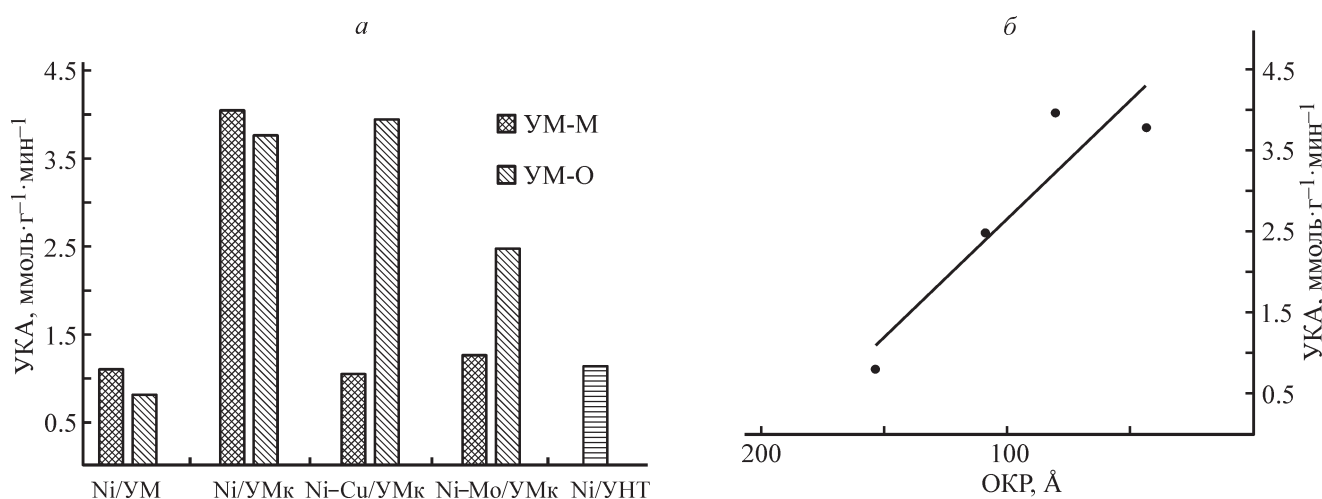


Рис. 3. Удельная каталитическая активность катализаторов в реакции гидрирования нитробензола (а) и зависимость удельной каталитической активности от размера частиц никеля для катализаторов на УМ-О (б).

Ni/UM-Oк от 1 до 4 ммоль·г⁻¹·мин⁻¹, что хорошо согласуется с уменьшением размеров частиц нанесенного никеля и соответственно увеличением количества гидрирующих центров (рис. 3, б).

Введение второго металла в состав Ni/UM-Mк привело к существенному падению активности, хотя размер металлических частиц увеличился в меньшей степени. При использовании УМ-Ок такого дезактивирующего взаимодействия не происходит. Следует отметить даже более высокую активность Ni-Cu/UM-Ок по сравнению с Ni/UM-Ок, хотя размер частиц в биметаллическом образце увеличивается в 2 раза. Возможно, различия в каталитических свойствах металлов на УМ-Mк и УМ-Ок связаны с особенностью их закрепления на носителях с преобла-

данием минеральной или углеродной составляющей и требуют дополнительного изучения.

Выводы

Показано, что углерод-минеральные материалы, полученные из доступного природного сырья — сапропеля, можно рассматривать как перспективные материалы для использования в качестве носителей катализаторов гидрирования. В данном случае в реакции жидкофазного гидрирования нитробензола никелевые катализаторы на основе углерод-минеральных материалов из сапропеля сопоставимы по активности с катализатором, полученным с использованием синтетического углеродного носителя (многостенных

углеродных нанотрубок). Кислотная обработка углерод-минерального материала независимо от природы использованного для его получения сапропеля (минеральный или органический) позволяет увеличить удельную поверхность в 1.5–2 раза и изменить его функциональный покров, способствуя уменьшению ТНЗ в 2–3 раза и увеличению содержания кислотных групп до 0.11–0.12 ммоль·г⁻¹, приводя таким образом к формированию кислотных центров на поверхности. Это приводит к существенному диспергированию активного компонента по поверхности носителя — значения области когерентного рассеяния снижаются в 3–3.5 раза. В результате монометаллические никелевые катализаторы на углерод-минеральных материалах после кислотной обработки имеют в 4 раза более высокую активность по сравнению как с катализаторами на немодифицированных носителях, так и с образцом сравнения.

Нанесение биметаллических композиций в рамках использованного метода синтеза не привело к улучшению каталитических характеристик, хотя замеченный эффект влияния состава носителя (УМ-Мк, УМ-Ок) на активность биметаллических катализаторов заслуживает дополнительного изучения.

Благодарности

Исследования проведены с использованием оборудования ЦКП «Национальный центр исследования катализаторов» Института катализа СО РАН. Авторы благодарят к.х.н. М. В. Тренихина, Т. И. Гуляеву, И. В. Муромцева за помощь в изучении свойств образцов, а также С. В. Высоцкого, М. В. Голубчикова за помощь в проведении экспериментов.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-19-119061490024-3).

Информация об авторах

Терехова Елена Николаевна, к.х.н., н.с. лаборатории катализаторов органического синтеза ЦНХТ ИК СО РАН,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8555-8043>

Бельская Ольга Борисовна, к.х.н., с.н.с., заведующий лабораторией катализаторов органического синтеза ЦНХТ ИК СО РАН,
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7650-880X>

Список литературы

- [1] Филатова А. Е., Матвеева В. Г., Шиманская Е. И., Мушинский Л. С. Кинетика каталитического гидрирования нитробензола в присутствии Ru содержащих катализаторов // Бюллетень науки и практики. 2018. Т. 4. № 12. С. 89–95.
<https://doi.org/10.5281/zenodo.2254348>
- [2] Мохов В. М., Попов Ю. В., Небыков Д. Н., Нушиц Е. В., Щербак К. В., Зотов Ю. Л. Коллоидные и наноразмерные катализаторы в органическом синтезе: XXI. Восстановление нитроаренов при катализе иммобилизованными наночастицами никеля // ЖОХ. 2019. Т. 89. № 8. С. 1151–1156.
<https://doi.org/10.1134/S0044460X19080018>
[Mokhov V. M., Popov Y. V., Nebykov D. N., Nishchik E. V., Shcherbakova K. V., Zotov Y. L. Colloid and nanosized catalysts in organic synthesis: XXI. Reduction of nitroarenes catalyzed by immobilized nickel nanoparticles // Russ. J. Gen. Chem. 2019. V. 89. N 8. P. 1549–1553.
<https://doi.org/10.1134/S1070363219080012>].
- [3] Пат. РФ 2660232 (опубл. 2018). Никель-графеновый катализатор гидрирования и способ его получения.
- [4] Матрас И., Невядомски М., Рупперт А., Грамс Я. Исследование активности никелевых катализаторов с целью повышения выхода водорода в процессах пиролиза биомасс // Кинетика и катализ. 2012. Т. 53. № 5. С. 594–598 [Matras J., Niewiadomski M., Ruppert A., Grams J. Activity of Ni catalysts for hydrogen production via biomass pyrolysis // Kinet. Catal. 2012. V. 53. P. 565–569.
<https://doi.org/10.1134/S0023158412050096>].
- [5] Комова О. В., Симаков А. В., Коваленко Г. А., Рудина Н. А., Чуенко Т. В., Куликовская Т. А. Формирование никелевого катализатора на поверхности алюмосиликатных носителей для синтеза каталитического волокнистого углерода // Кинетика и катализ. 2007. Т. 48. № 6. С. 860–869 [Komova O. V., Simakov A. V., Kovalenko G. A., Rudina N. A., Chuenko T. V., Kulikovskaya N. A. Formation of a nickel catalyst on the surface of aluminosilicate supports for the synthesis of catalytic fibrous carbon // Kinet. Catal. 2007. V. 48. N 6. P. 803–811.
<https://doi.org/10.1134/s0023158407060079>].
- [6] Сабирова З. А., Данилова М. М., Зайковский В. И., Кузин Н. А., Кириллов В. А., Кригер Т. А., Мещеряков В. Д., Рудина Н. А., Бризицкий О. Ф., Хробоств Л. Н. Никелевые катализаторы на основе пористого никеля для реакции паровой конверсии

- метана // Кинетика и катализ. 2008. Т. 49. № 3. С. 449–456 [Sabirova Z. A., Danilova M. M., Zaikovskii V. I., Kuzin N. A., Kirillov V. A., Kriger T. A., Meshcheryakov V. D., Rudina N. A., Brizitskii O. F., Khrobostov L. N. Nickel catalysts based on porous nickel for methane steam reforming // Kinet. Catal. 2008. V. 49. N 3. P. 428–434. <https://doi.org/10.1134/S0023158408030178>].
- [7] Fujita Sh. I., Yoshida H., Asai K., Meng X., Arai M. Selective hydrogenation of nitrostyrene to aminostyrene over Pt/TiO₂ catalysts: Effects of pressurized carbon dioxide and catalyst preparation conditions // J. Supercrit. Fluid. 2011. V. 60. P. 106–112. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2011.02.016>
- [8] Verho O., Gustaffson K. P. J., Nagendiran A., Tai C. W., Backvall J. E. Mild and selective hydrogenation of nitro compounds using palladium nanoparticles supported on amino-functionalized mesocellular foam // ChemCatChem. 2014. V. 6. N 11. P. 3153–3159. <https://doi.org/10.1002/cctc.201402488>
- [9] Westerhaus F. A., Jagadeesh R. V., Wienhofer G., Pohl M. M., Radnik J., Surkus A. E., Rabeah J., Junge K., Junge H., Nielsen M., Brückner A., Beller M. Heterogenized cobalt oxide catalysts for nitroarene reduction by pyrolysis of molecularly defined complexes // Nat. Chem. 2013. V. 5. P. 537–543. <https://doi.org/10.1038/nchem.1645>
- [10] Шестеркина А. А., Стрекалова А. А., Кустов Л. М. Селективное жидкофазное гидрирование ароматических нитросоединений в присутствии Fe–Cu-наночастиц // ЖФХ. 2020. Т. 94. № 6. С. 888–892. <https://doi.org/10.31857/S0044453720060217> [Shesterkina A. A., Strekalova A. A., Kustov L. M. Selective liquid phase hydrogenation of aromatic nitro compounds in the presence of Fe–Cu nanoparticles // Russ. J. Phys. Chem. A. 2020. V. 94. N 6. P. 1180–1183. <https://doi.org/10.1134/S0036024420060217>].
- [11] Pat. US 6080890A (publ. 2000). Production of aromatic amines by means of novel hydrogenation catalysts.
- [12] Научные основы производства катализаторов / Под ред. Р. М. Буянова. Новосибирск: Наука, 1982. С. 118–121.
- [13] Кривонос О. И., Плаксин Г. В. Пористые углерод-минеральные материалы на основе сапропелевого сырья // ХТТ. 2015. № 1. С. 39–43. <https://doi.org/10.7868/S0023117715010077>
- [Krivonos O. I., Plaksin G. V. Porous carbon-mineral materials based on sapropels // Solid Fuel Chem. 2015. V. 49. N 1. P. 36–40. <https://doi.org/10.3103/S0361521915010061>].
- [14] Терехова Е. Н., Гуляева Т. И., Тренихин М. В., Муромцев И. В., Непомнящий А. А., Бельская О. Б. Углерод-минеральные материалы на основе сапропеля как носители для катализаторов превращения крупных органических молекул // Кинетика и катализ. 2018. Т. 59. № 2. С. 260–268. <http://doi.org/10.7868/s0453881118020156> [Terekhova E. N., Gulyaeva T. I., Trenikhin M. V., Muromtsev I. V., Nepomnyashchii A. A., Belskaya O. B. Sapropel-based carbon mineral materials as catalyst supports for transformation of large organic molecules // Kinet. Catal. 2018. V. 59. N 2. P. 237–245. <http://doi.org/10.1134/S0023158418020143>].
- [15] Terekhova E. N., Belskaya O. B. Synthesis and study of bimetallic catalysts based on carbon-mineral materials derived from sapropel // AIP Conf. Proceedings. 2019. V. 2141. 020014:1–6. <http://doi.org/10.1063/1.5122033>
- [16] Терехова Е. Н., Лавренов А. В., Шилова А. В., Киреева Т. В., Савельева Г. Г., Тренихин М. В., Бельская О. Б. Получение пористых углерод-минеральных материалов методом химической обработки продуктов карбонизации сапропеля // ЖПХ. 2017. Т. 90. № 12. С. 1663–1670 [Terekhova E. N., Lavrenov A. V., Shilova A. V., Kireeva T. V., Saveleva G. G., Trenikhin M. V., Belskaya O. B. Preparation of porous carbon–mineral materials by chemical treatment of sapropel carbonization products // Russ. J. Appl. Chem. 2017. V. 90. N 12. P. 1990–1997. <http://doi.org/10.1134/s107042721712014x>].
- [17] Park J., Regalbutto J. R. A simple, accurate determination of oxide PZC and the strong buffering effect of oxide surfaces at incipient wetness // J. Colloid Interf. Sci. 1995. V. 175. N 1. P. 239–252. <https://doi.org/10.1006/jcis.1995.1452>
- [18] Zhang Z., Xu M., Wang H., Li Z. Enhancement of CO₂ adsorption on high surface area activated carbon modified by N₂, H₂ and ammonia // Chem. Eng. J. 2010. V. 160. N 2. P. 571–577. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2010.03.070>
- [19] Mironenko R. M., Talsi V. P., Gulyaeva T. I., Trenikhin M. V., Belskaya O. B. Aqueous-phase hydrogenation of furfural over supported palladium catalysts: Effect of the support on the reaction routes // React. Kinet. Mech. Cat. 2019. V. 126. N 2. P. 811–827. <https://doi.org/10.1007/s11144-018-1505-y>