

На правах рукописи



Латыпова Адель Ришатовна

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАТАЛИЗАТОРОВ
ЖИДКОФАЗНОЙ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ 4-НИТРОАНИЛИНА НА
ОСНОВЕ Pd/ γ -Al₂O₃, Pd/C, Pd/SiO₂**

02.00.04 – физическая химия

Автореферат

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Тверь – 2021

Работа выполнена на кафедре физической и коллоидной химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Ивановский государственный химико-технологический университет»

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор
Лефедова Ольга Валентиновна

Официальные оппоненты: **Антонова Татьяна Николаевна**
доктор химических наук, профессор,
ФГБОУ ВО «Ярославский государственный
технический университет»,
профессор кафедры общей и физической химии

Манаенков Олег Викторович
кандидат химических наук, доцент,
ФГБОУ ВО «Тверской государственный технический
университет»,
доцент кафедры химии, биотехнологии и
стандартизации

Ведущая организация: **Федеральное государственное бюджетное
образовательное учреждение высшего образования
«Кубанский государственный университет»**

Защита состоится «17» июня 2021 г. в ____ час. 00 мин. на заседании диссертационного совета Д 212.263.02 при ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» по адресу: 170002, г. Тверь, Садовый пер., 35, ауд. 226.

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке ФГБОУ ВО «Тверской государственный университет» по адресу: 170100, Тверь, ул. Трехсвятская, 16/31 и на сайте <http://dissertations.tversu.ru/>

Автореферат разослан «__» _____ 2021 г.

Ученый секретарь совета
по защите докторских и кандидатских
диссертаций Д 212.263.02
кандидат физико-математических наук, доцент



Е.В. Барабанова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы и степень разработанности темы:

Нитроанилины и его замещенные являются важнейшими продуктами промышленности тонкого органического синтеза. При гидрогенизации данного класса соединений получают ароматические амины широкого спектра применения, в частности, в качестве красителей различных марок, стабилизаторов волокон, в производстве синтетических смол и пр.

Наиболее перспективным способом получения ароматических аминов является каталитическая гидрогенизация замещенных нитроанилинов с использованием катализаторов на основе палладия. Однако, на данный момент времени, причины стабильности работы палладиевых катализаторов, взаимосвязь активности со структурой, физико-химическими свойствами под воздействием различных факторов в условиях гидрогенизации остаются не раскрытыми и практически не обсуждаются в литературе.

В связи с этим, проведение сравнительного анализа результатов систематических исследований новых систем, типа Pd/SiO₂-C₃H₆-NH₂ с известными системами: Pd/γ-Al₂O₃, Pd/C_{АР-Д}, Pd/SiO₂ представляет интерес с теоретической и практической точек зрения.

В работе обсуждается взаимосвязь структуры, строения и физико-химических характеристик палладий-содержащих материалов с их каталитическими свойствами в процессе гидрогенизации 4-нитроанилина на основе полученных экспериментальных данных.

Основные результаты исследования получены в рамках проекта, поддержанного Российским научным фондом «Каталитические системы в процессах получения синтетического топлива и его компонентов», № 18-79-10157.

Цель и задачи исследования:

Целью настоящей работы являлось установление взаимосвязи между структурой материалов на основе палладия, нанесенного на твердофазные матрицы (SiO₂, γ-Al₂O₃, C_{АР-Д}) с их физико-химическими свойствами и каталитической активностью в процессе жидкофазной гидрогенизации 4-нитроанилина.

Для достижения поставленной цели решались следующие взаимосвязанные задачи:

1. Получение материалов Pd/γ-Al₂O₃, Pd/C_{АР-Д}, Pd/SiO₂, Pd/SiO₂-C₃H₆-NH₂, Pd/γ-Al₂O₃ с γ-Al₂O₃ обработанным 15% водным раствором HNO₃ методом осаждения из солянокислого раствора тетрахлоропалладата (II) водорода.
2. Определение структурных характеристик полученных материалов.
3. Определение физико-химических характеристик полученных палладий-содержащих материалов, а также их каталитической активности в жидкофазной гидрогенизации 4-нитроанилина.
4. Определение основных параметров процесса жидкофазной гидрогенизации 4-нитроанилина в растворе 2-пропанола при различных содержаниях Pd/γ-Al₂O₃, Pd/C_{АР-Д}, Pd/SiO₂ катализаторов.

5. Анализ основных взаимосвязей структурных и физико-химических характеристик полученных Pd-содержащих катализаторов с параметрами процесса конверсии 4-нитроанилина до 1,4-фенилендиамина.

Научная новизна. В процессе выполнения данного диссертационного исследования впервые получены следующие важные результаты:

- синтезированы палладий-содержащие материалы методом водно-щелочного гидролиза тетрахлорпалладата водорода на таких стабилизирующих матрицах, как $\text{SiO}_2\text{-C}_3\text{H}_6\text{-NH}_2$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ обр. 15% водным раствором HNO_3 ;

- изучены кинетические закономерности жидкофазной гидрогенизации 4-нитроанилина в присутствии каталитически активных палладий-содержащих материалов: $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pd}/\text{C}_{\text{AP-д}}$, $\text{Pd}/\text{SiO}_2\text{-C}_3\text{H}_6\text{-NH}_2$, $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ обр. HNO_3 ;

- установлены параметры строения и пространственной структуры палладий-содержащих материалов: $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pd}/\text{C}_{\text{AP-д}}$, $\text{Pd}/\text{SiO}_2\text{-C}_3\text{H}_6\text{-NH}_2$, $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ обр. HNO_3 и их взаимосвязь с каталитической активностью палладиевых композитов;

- установлены физико-химические характеристики палладий-содержащих материалов: $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pd}/\text{C}_{\text{AP-д}}$, $\text{Pd}/\text{SiO}_2\text{-C}_3\text{H}_6\text{-NH}_2$, $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ обр. HNO_3 и их взаимосвязь с каталитической активностью палладиевых композитов.

Теоретическая и практическая значимость работы:

Полученные результаты могут быть использованы для развития научно-обоснованных подходов к подбору эффективных и стабильных каталитических систем для процессов гидрогенизации. Высокая точность и надежность определения значений физико-химических и структурных характеристик синтезированных каталитически активных материалов позволит использовать их в качестве справочных данных.

Полученные экспериментальные данные будут включены в учебно-методические пособия, посвященные описанию современных адсорбционных методов и рентгено-фотоэлектронной спектроскопии в изучении поверхности, как неорганических гибридных носителей, так и гетерогенных катализаторов на их основе.

Личный вклад автора заключается в постановке цели, задач работы, в получении палладий-содержащих материалов, в проведении экспериментальных методов исследования (РФЭС, ТПР H_2 , ТПД NH_3 , импульсная хемосорбция водорода, ИК-Фурье спектроскопия, кинетические эксперименты, газохроматографический анализ), в проведении расчетов, расшифровке результатов физико-химических методов исследования, в анализе и обобщении полученных результатов, написании и подготовке к публикации научных статей и тезисов докладов.

Достоверность полученных результатов и выводов обеспечивается использованием комплекса независимых методов исследования, подтверждается воспроизводимостью экспериментальных данных, полученных на современном высокоточном оборудовании, и публикациями в рецензируемых научных журналах.

Апробация результатов исследования подтверждается имеющимися публикациями, а также выступлениями на конференциях: IV Школа-конференция молодых учёных «Неорганические соединения и функциональные материалы», 21-26 мая 2017 года, г. Новосибирск. Школа-конференция молодых ученых «Фундаментальные науки – специалисту нового века», 15-20 мая 2017 года, г. Иваново. Всероссийская молодёжная конференция с международным участием "Химическая технология функциональных наноматериалов", РХТУ им. Д.И. Менделеева, 30 ноября – 1 декабря 2017 года, г. Москва. 5th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists "Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level", 20-23 мая 2018 года, г. Москва. Школа-конференция молодых ученых «Фундаментальные науки – специалисту нового века», 16-28 апреля 2018 года, г. Иваново. Всероссийская научная конференция «Фундаментальные науки – специалисту нового века» 13-24 апреля 2019 года, г. Иваново.

Благодарности. Автор искренне благодарен научному руководителю доктору химических наук, профессору Лефедовой Ольге Валентиновне за неизменную поддержку и неоценимую помощь на всех этапах работы. Автор выражает глубокую признательность и благодарность д.х.н., доц. Вашурину А.С., д.х.н., доц. Долуде В.Ю., к.х.н., доц. Быкову А.В. за ценные научные консультации при обсуждении отдельных экспериментальных результатов.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 3 статьи в журналах из Перечня рецензируемых научных изданий и/или индексирующихся в международных базах цитирований Scopus и WoS и тезисах 6 докладов в материалах конференций различного уровня.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения; трех глав, заключения, списка литературы и приложения. Общий объем диссертации 157 страниц, включая 39 таблиц, 113 рисунков. Список использованных источников литературы содержит 157 наименований.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Получение палладий-содержащих материалов методом водно-щелочного гидролиза тетрахлорпалладата водорода в присутствии матриц $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ обр. HNO_3 , $\text{C}_{\text{AP-д}}$, $\text{SiO}_2\text{-C}_3\text{H}_6\text{-NH}_2$, как надежный способ синтеза палладий-содержащих материалов, обладающих каталитической активностью.
2. Взаимосвязь между параметрами строения и пространственной структуры палладий-содержащих материалов: $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\text{Pd}/\text{C}_{\text{AP-д}}$, $\text{Pd}/\text{SiO}_2\text{-C}_3\text{H}_6\text{-NH}_2$, $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ обр. HNO_3 и их каталитической активностью в гидрогенизации 4-нитроанилина в водном растворе 2-пропанола.
3. Взаимосвязь между концентрацией сильных кислотных центров Льюиса на поверхности матрицы носителя и каталитической активности палладиевой фазы. Наличие сильных кислотных центров Льюиса во многом определяет высокую каталитическую активность и дальнейшую динамику ее снижения в ходе эксплуатации палладий-содержащих материалов в качестве катализирующих агентов в процессе гидрогенизации 4-нитроанилина.

4. Способ управления концентрацией кислотных центров Льюиса материалов и каталитической активностью через химический состав поверхности стабилизирующей матрицы носителя палладиевой фазы. В частности, включение в структуру поверхности носителя аминопропильных групп увеличивает каталитические свойства палладий-содержащего кремнезема благодаря большей концентрации кислотных центров Льюиса.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель и задачи работы, сформулированы научная новизна и практическая значимость результатов. Изложены основные положения, выносимые на защиту.

Глава 1 «Литературный обзор» включает обзор литературы по теме диссертационной работы. Приводится анализ и обобщение сведений из научных публикаций, касающихся физико-химических закономерностей формирования каталитически активных частиц. В частности, уделено внимание степени изученности стадийности процесса восстановления водородом оксида палладия по имеющимся в научной периодике данным температурно-программируемого восстановления, термогравиметрического анализа, рентгенофазового анализа, рамановской спектроскопии и рентгенофотоэлектронной спектроскопии. Обсуждается взаимосвязь структуры, физико-химических свойств и каталитической активности материалов. Приводится обзор метал-содержащих гетерогенных систем, катализирующих процессы жидкофазной гидрогенизации нитро ароматических соединений. Сделано заключение по литературному обзору.

Глава 2 «Экспериментальная часть» посвящена описанию методик получения носителей (не модифицированного и органомодифицированного кремнезема, частиц со структурой ядро-оболочка, модифицированного γ - Al_2O_3) и палладий-содержащих материалов с массовыми долями активного компонента – 5%, 4% и 3% с использованием стабилизирующих матриц носителей: γ - Al_2O_3 , γ - Al_2O_3 обр. HNO_3 , $\text{C}_{\text{AP-д}}$, SiO_2 , SiO_2 - C_3H_6 - NH_2 . Описаны использованные в работе структурные и физико-химические методы исследования порошковых материалов. В частности, импульсная хемосорбция водорода, низкотемпературная адсорбция-десорбция азота, сканирующая электронная микроскопия, просвечивающая электронная микроскопия высокого разрешения, ИК-Фурье спектроскопия, рентгенофазовый анализ, рентгенофлуоресцентный анализ, температурно-программируемое восстановление, температурно-программируемая десорбция аммиака и рентгенофотоэлектронная спектроскопия. Приводится описание методики проведения кинетических экспериментов, методики газохроматографического анализа жидких проб реакционной смеси, отобранных в процессе катализа гидрирования 4-нитроанилина. А также описаны результаты тестирования каталитических свойств полученных палладий-содержащих материалов и

данные кинетики протекания жидкофазной гидрогенизации 4-нитроанилина в водном растворе 2-пропанола азеотропного состава.

Глава 3 «Обсуждение результатов» содержит экспериментальные результаты работы и их обсуждение. В частности, рассмотрены закономерности восстановления палладия водородом, динамика изменений структурных (дисперсность, удельные площади поверхности, пористость), физико-химических (электронное состояние металла, химический состав поверхности) характеристик палладий-содержащих материалов под воздействием процесса жидкофазной гидрогенизации 4-нитроанилина, взаимосвязь между структурными, физико-химическими характеристиками стабилизирующих матриц, палладиевых композитов на их основе на активность палладия в гидрогенизации 4-нитроанилина.

Закономерности восстановления оксида палладия водородом.

Для выяснения особенностей процесса активации нанесенных частиц металла в токе водорода в температурно-программируемом режиме были получены профили температурно-программируемого восстановления (TPR) для 5% и 3% палладиевых катализаторов на различных подложках (**рисунок 1**).

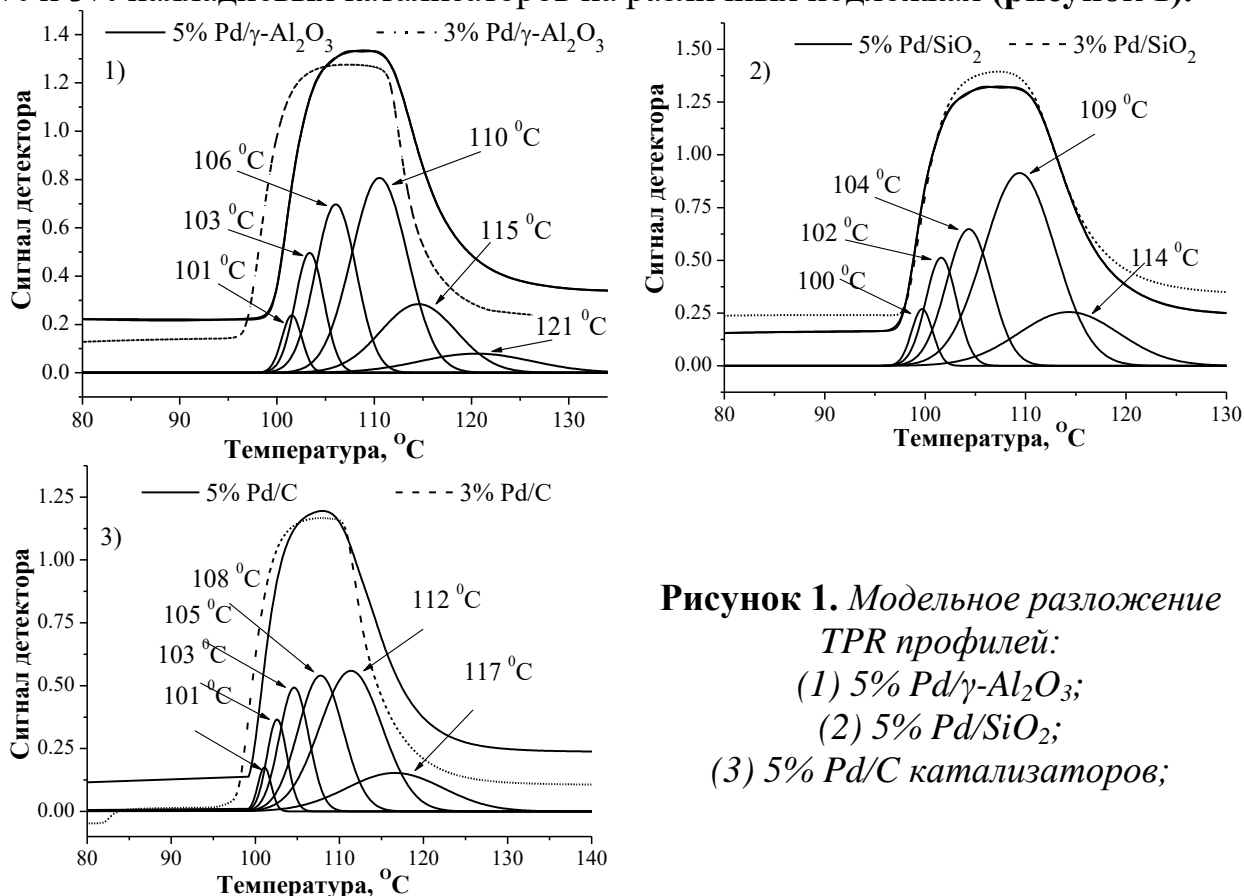


Рисунок 1. Модельное разложение TPR профилей:
 (1) 5% Pd/γ-Al₂O₃;
 (2) 5% Pd/SiO₂;
 (3) 5% Pd/C катализаторов;

Наличие пологих максимумов пиков для 3% палладия на глиноземе и угле может свидетельствовать, что количество водорода, отвечающее точке экстремума, может быть больше, чем измерено. Более точное измерение количества водорода, возможно, было бы возможно при скорости нагрева образца меньшей, чем 5 °C/мин.

Разложение пиков, как суммарный сигнал от набора компонентов, позволяет сделать предположение о множестве переходных состояний палладия в процессе его восстановления до металлического состояния (**рисунок 1**). Предполагается, что наличие модельных пиков связано с индукционным процессом накопления гидроксидированного оксида палладия.

Динамика изменений структурных и физико-химических характеристик палладий-содержащих материалов.

Исследование динамики изменений различных характеристик палладий-содержащих материалов до и после воздействия процесса жидкофазной гидрогенизации 4-нитроанилина в водном растворе 2-пропанола азеотропного состава позволило изучить связь между активностью и такими параметрами, как физическая и каталитически активная удельная площадь поверхности, дисперсность и размер палладиевых частиц. В особенности, динамика изменений пористости и поверхностной концентрации металла палладий-содержащих материалов до и после использования в качестве катализирующего агента позволила выдвинуть предположения о причинах наблюдаемых изменений в количествах палладия на поверхности носителей. Также была рассмотрена динамика изменений структурных характеристик композитов при варьировании количества наносимого палладия, что может представлять интерес для фундаментальных основ целенаправленного синтеза материалов с заданными параметрами.

Результаты импульсной хемосорбции водорода для определения химически активной удельной площади поверхности катализаторов (S_{metal}), а также дисперсности (D , %) и кажущегося размера частиц (d , нм) нанесенного палладия позволили установить, что для катализаторов на оксиде алюминия при увеличении количества наносимого металла формировались более крупные частицы, а удельная химически активная площадь была ниже (**рисунок 2**).

Это полностью согласуется с данными кинетических исследований, т.к. в ряду катализаторов на глиноземе удельная активность по водороду, 4-нитроанилину и 1,4-фенилендиамину возрастает в порядке $5\% \text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 < 4\% \text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 < 3\% \text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.

В случае использования кремнезема в качестве носителя было установлено, что структурные характеристики частиц не имели симбатного изменения от количества осажденного металла. Некоторое снижение дисперсности при переходе от 5% к 4% катализатору сопровождалось значительным увеличением дисперсности для $3\% \text{Pd}/\text{SiO}_2$ (**рисунок 2**). Хотя при этом, активность катализаторов по водороду, 4-нитроанилину и 1,4-фенилендиамину стабильно возрастала в ряду $5\% \text{Pd}/\text{SiO}_2 < 4\% \text{Pd}/\text{SiO}_2 < 3\% \text{Pd}/\text{SiO}_2$.

Дисперсность нанесенного металла на кремнеземе значительно больше, но в то же время активность всех катализаторов на SiO_2 сильно уступает катализаторам на глиноземе и угле марки АР-Д. Очевидно, это связано с тем, что активные центры в Pd/SiO_2 расположены на внутренней поверхности носителя и доступ к ним затруднен.

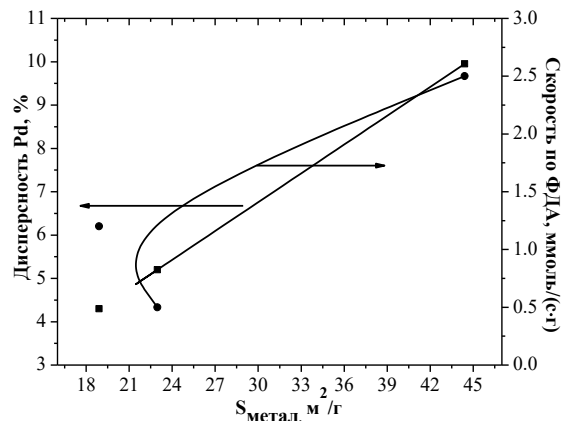
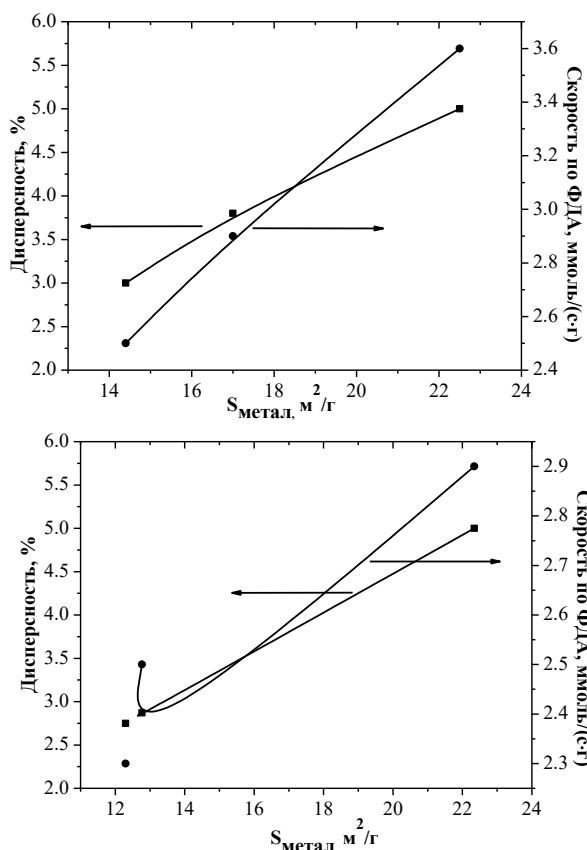


Рисунок 2. Зависимости усредненной каталитической активности по 1,4-фенилендиамину от дисперсности нанесенного металла и каталитически активной удельной площади поверхности катализаторов

С помощью HR-TEM были получены снимки восстановленных образцов палладиевых материалов и построены гистограммы распределения частиц Pd по размерам (рисунок 3). Для палладия на кремнеземе был установлен диапазон частиц от 2 до 11 нм, на оксиде алюминия – от 3 до 13 нм и на угле от 10 до 110 нм.

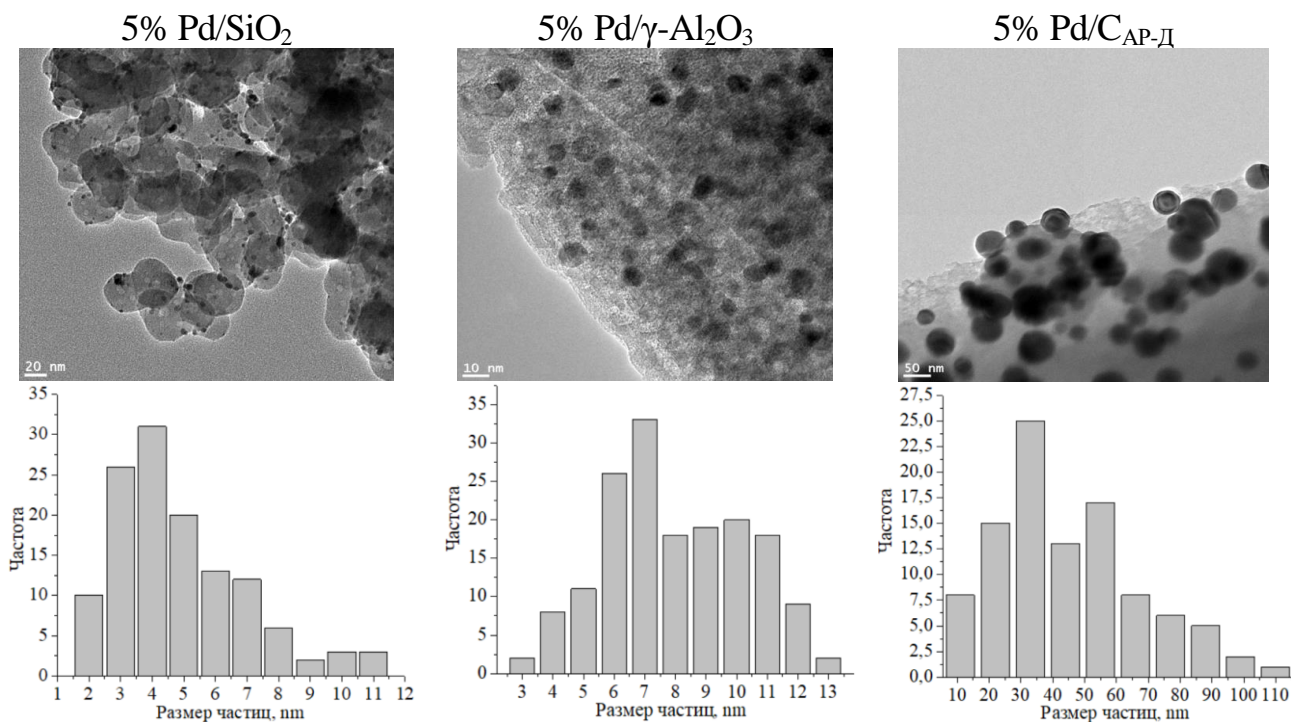


Рисунок 3. Снимки HR-TEM и гистограммы распределения частиц Pd по размерам

В целом, полученные результаты согласуются с результатами импульсной хемосорбции. В зависимости от размера частиц металла, по данным обоих методов, катализаторы можно расположить в следующей последовательности: $5\% \text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \approx 5\% \text{Pd}/\text{C}_{\text{АР-Д}} < 5\% \text{Pd}/\text{SiO}_2$. По снимкам ТЕМ с большим пространственным разрешением были проанализированы параметры атомной решетки каталитической фазы (**рисунок 4**). Межплоскостное расстояние некоторых частиц составляет порядка 0.14 нм, что соответствует фазе металлического палладия. Другие частицы с межплоскостным расстоянием порядка ~ 0.26 нм относятся к оксиду палладия. На снимках $5\% \text{Pd}/\text{SiO}_2$ также видны межплоскостные расстояния ~ 0.14 нм и ~ 0.26 нм. Что соответствует металлическому и оксидному состоянию палладия. Что касается катализатора $5\% \text{Pd}/\text{C}$, то здесь наблюдались межплоскостные расстояния ~ 0.14 нм и ~ 0.26 нм.

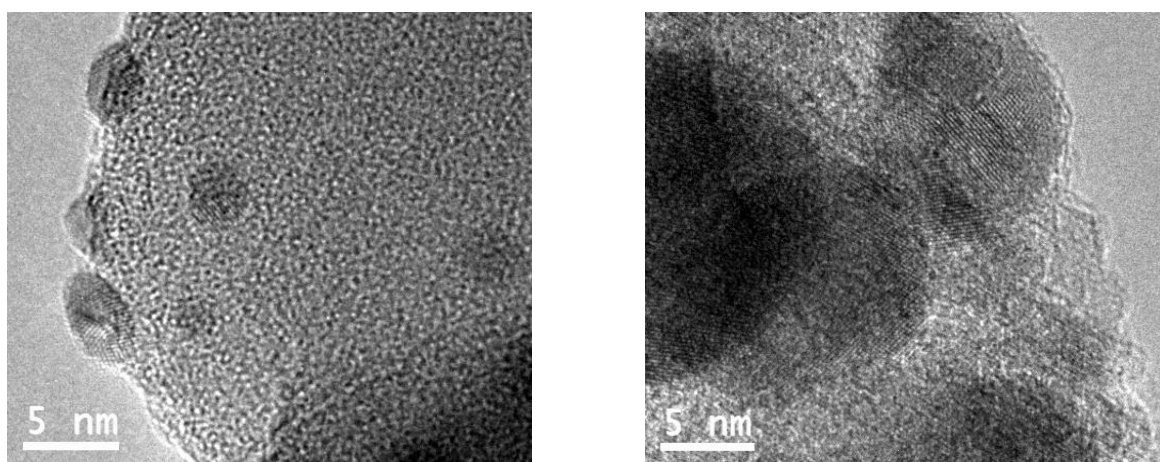


Рисунок 4. Пример снимков с просвечивающего электронного микроскопа для $5\% \text{Pd}/\text{SiO}_2$ (снимок слева) $5\% \text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ (снимок справа)

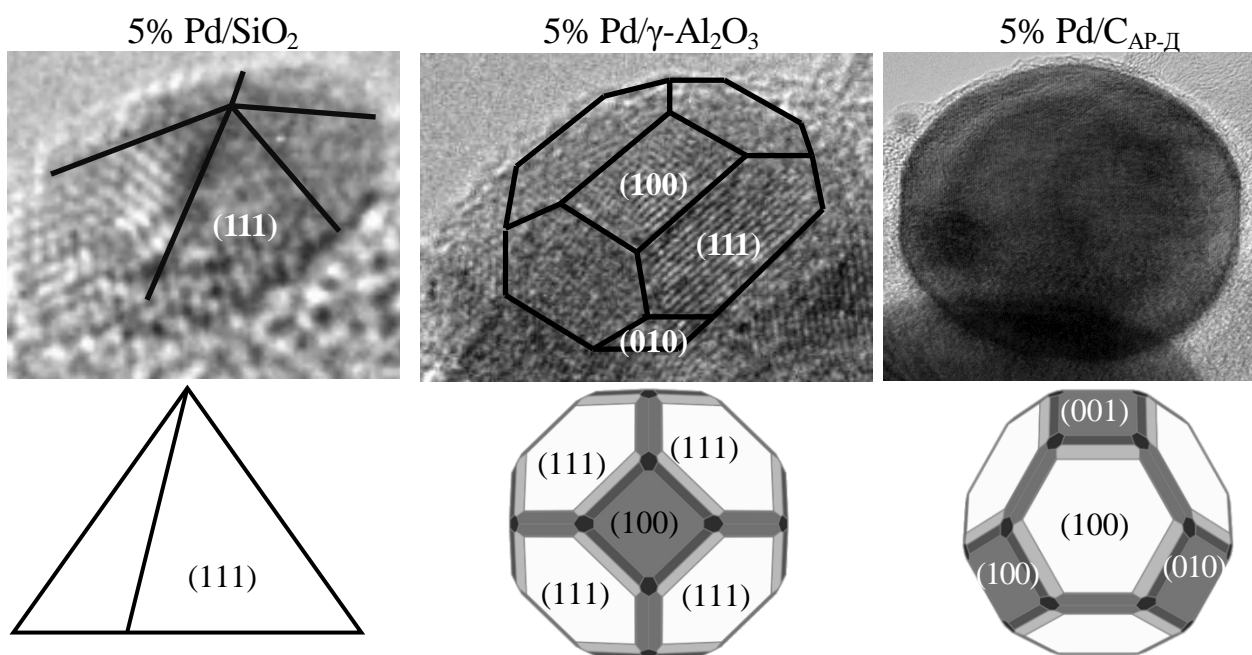


Рисунок 5. Кристаллическая структура палладиевых частиц и предполагаемое модельное представление кристаллической структуры

Также снимки высокого разрешения с просвечивающего микроскопа позволили установить кристаллическую структуру частиц палладия на различных носителях (**рисунок 5**). В целом, видно, что частицы на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{C}_{\text{АР-Д}}$ более сформированы и близки к модельным структурам металлического палладия. А также с учетом данных литературы, становится очевидным, что значительно большая активность данных катализаторов обусловлена кристаллическим строением частиц палладия.

Для определения фазового состава катализаторов до активации в токе водорода, после активации и после эксплуатации, а также параметра ОКР (областей когерентного рассеяния), периода атомной решетки и индексов Миллера был проведен рентгенофазовый анализ. Все пики дифракционной картины хорошо согласуются со стандартными картами носителей, металлического палладия, оксида палладия и идентифицированы, как фаза гранцентрированной кубической (ГЦК) решетки металлического палладия с периодом решетки $a=(3.890 \pm 0.005) \text{ \AA}$. Оценка размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) для 5% Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ дает значения 10 \AA , 20 \AA и 21 \AA для образцов катализатора до активации, после активации и после гидрогенизации 4-нитроанилина. В случае 5% Pd/ SiO_2 – эти значения соответствуют величинам 17 \AA , 45 \AA и 43 \AA , соответственно. Для 5% Pd/ $\text{C}_{\text{АР-Д}}$ удалось установить ОКР только для образцов после активации и после гидрогенизации 4-нитроанилина – 47 \AA и 44 \AA . Для образца Pd/C до активации возникли затруднения, так как сигнал от материала носителя перекрывал сигнал от нанесенного соединения палладия. Можно предположить, что в данном случае каталитическая фаза закрепилась преимущественно в пористом пространстве углеродного носителя. При этом, в процессе активации происходит миграция атомов палладия в более приповерхностные слои, благодаря чему, в дальнейшем, наблюдаются сигналы от металла в оксидном и нульвалентном состояниях в рентгенограммах активированного и отработанного катализаторов.

Высокие значения физической удельной площади поверхности катализаторов на угле марки АР-Д согласуются с хорошими показателями активности. Палладиевые катализаторы на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ обладают близкими значениями активности по сравнению с Pd/ $\text{C}_{\text{АР-Д}}$, хотя их удельная площадь поверхности в 7÷8 раз уступает катализаторам Pd/ $\text{C}_{\text{АР-Д}}$. Невысокие значения удельных площадей поверхности палладия на кремнеземе хорошо согласуются со значениями активности, уступающим катализаторам на двух других носителях – $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, уголь АР-Д (**таблица 1**). Для всех синтезированных катализаторов проведен сравнительный анализ изменений удельных площадей поверхности и пористости после гидрогенизации пяти навесок 4-нитроанилина, последовательно вводимых в реактор (**таблицы 2-4**).

Таблица 1. Значения удельной площади поверхности катализаторов до реакции

Образец	Модель Ленгмюра, S_L , м ² /г	Модель БЭТ, $S_{\text{БЭТ}}$, м ² /г
5%Pd/ γ -Al ₂ O ₃	95	103
4%Pd/ γ -Al ₂ O ₃	97	105
3%Pd/ γ -Al ₂ O ₃	104	111
5%Pd/SiO ₂	36	39
4%Pd/SiO ₂	31	36
3%Pd/SiO ₂	32	36
5% Pd/C	759	727
4% Pd/C	777	745
3% Pd/C	712	679

Для всех катализаторов на γ -Al₂O₃ удельная площадь поверхности практически не изменялась, а в случае катализаторов на угле AP-Д она уменьшилась в 1.5 ÷ 2 раза. Удельная площадь поверхности катализаторов 5% и 4% Pd/SiO₂ после гидрогенизации 4-нитроанилина напротив, увеличилась в 1.5 раза, а для 3% Pd/SiO₂ практически не изменилась.

Таблица 2. Значения удельной площади поверхности катализаторов после реакции

Образец	Модель Ленгмюра, S_L , м ² /г	Модель БЭТ, $S_{\text{БЭТ}}$, м ² /г
5%Pd/ γ -Al ₂ O ₃	96	100
4%Pd/ γ -Al ₂ O ₃	96	103
3%Pd/ γ -Al ₂ O ₃	96	101
5%Pd/SiO ₂	55	57
4%Pd/SiO ₂	48	50
3%Pd/SiO ₂	53	55
5% Pd/C	598	593
4% Pd/C	592	582
3% Pd/C	478	474

Более глубокий количественный анализ содержания различных пор (микро, мезо, макро) и их количественных изменений в палладий-содержащих материалах после использования в качестве катализаторов гидрогенизации 4-нитроанилина позволило предположить следующие гипотезы. Уменьшение содержания одних пор и увеличение содержания других при сохранении общего объема свободного пористого пространства в пределах ± 0.02 мл/г может быть связано с миграцией частиц палладия внутри пористого пространства носителей. Анализ данных изменений в совокупности с данными о поверхностных концентрациях металла, установленных с помощью рентгенофотоэлектронной спектроскопии и данных о дисперсности Pd частиц согласуется с выдвинутой гипотезой.

Таблица 3. Объемные доли различных пор от общего объема пористого пространства в катализаторах до использования

Образец	Объемные доли пор, %		
	< 2 нм	2-50 нм	> 50 нм
5% Pd/ γ -Al ₂ O ₃	5.20	90.40	2.36
4% Pd/ γ -Al ₂ O ₃	5.44	92.23	2.33
3% Pd/ γ -Al ₂ O ₃	5.50	91.33	3.17
5%Pd/SiO ₂	2.16	83.91	13.93
4%Pd/SiO ₂	2.04	80.59	17.36
3%Pd/SiO ₂	1.68	79.06	19.26
5% Pd/C	12.65	83.30	4.07
4% Pd/C	14.60	80.93	4.46
3% Pd/C	11.24	79.87	8.89

Динамика изменений в содержании свободных и занятых пор палладий-содержащих материалов после использования в качестве катализирующего агента отражена на **схеме 1**. Также приводятся величины, на которые расходятся суммарные значения долей снизившегося содержания одних пор и увеличившегося содержания других.

Таблица 4. Объемные доли различных пор от общего объема пористого пространства в катализаторах после использования

Образец	Объемные доли пор, %		
	< 2 нм	2-50 нм	> 50 нм
5% Pd/ γ -Al ₂ O ₃	5.78	92.10	2.12
4% Pd/ γ -Al ₂ O ₃	5.35	91.42	3.23
3% Pd/ γ -Al ₂ O ₃	5.47	91.92	2.63
5%Pd/SiO ₂	1.90	83.38	14.73
4%Pd/SiO ₂	1.51	72.99	25.52
3%Pd/SiO ₂	0.95	80.28	18.77
5% Pd/C	13.53	81.95	4.47
4% Pd/C	13.11	80.24	6.66
3% Pd/C	8.90	83.14	7.93

Таким образом, в случае палладий-содержащих материалов, где расхождение в балансе было заметным, часть каталитической фазы вышла из состава композитов в виде незакрепленных наночастиц палладия. И, как можно, видеть, такой сценарий наблюдался в случае миграции частиц палладия в макро поры, где на частицы оказывается большее воздействие, как химическое, так и физическое.

По данным обзорных спектров РФЭС на каждом палладий-содержащем материале наблюдалось уменьшение содержания металла на поверхности. Данный факт свидетельствует о том, что палладий либо сходит с поверхности стабилизирующей матрицы, либо мигрирует внутрь зерна. Анализ динамики изменений в содержании свободных и занятых пор палладий-содержащих материалов после использования в качестве катализирующего агента и величин

расхождения в балансе свободных и занятых пор позволил установить, что наиболее значительная потеря металлической фазы (на 17.5 %) наблюдалась в случае 5% Pd/ γ -Al₂O₃.














	Макро поры	Мезо поры	Микро поры	Расхождение в балансе
5% Pd/ γ -Al ₂ O ₃	- 0.24 % 	+ 1.70 %	и + 0.58 %	2.04
4% Pd/ γ -Al ₂ O ₃	+ 0.90 % 	- 0.81%	и - 0.09 %	0
3% Pd/ γ -Al ₂ O ₃	- 0.54 % 	+ 0.59% 	- 0.03 %	0.02
5% Pd/C	+ 0.40 % 	- 1.35 % 	+ 0.88 %	0.07
4% Pd/C	+ 2.20 % 	- 0.69 %	и - 1.49 %	0.02
3% Pd/C	- 0.96 % 	+ 3.27% 	- 2.34%	0.03
5% Pd/SiO ₂	+ 0.80 % 	- 0.53 %	и - 0.26 %	0.01
4% Pd/SiO ₂	+ 8.16 % 	- 7.60 %	и - 0.53 %	0.03
3% Pd/SiO ₂	- 0.49 % 	+ 1.22 % 	- 0.73 %	0

Схема 1. Динамика изменений в содержании свободных и занятых пор палладий-содержащих материалов после использования в качестве катализирующего агента

Менее заметные расхождения в балансе для 3% Pd/ γ -Al₂O₃, 5% Pd/C, 4% Pd/C, 3% Pd/C, 3% Pd/SiO₂ могут также свидетельствовать о некоторой потере металла. Однако, данные расхождения вполне могут входить в коридор допустимой погрешности измерений. Тем более, что углеродный носитель обладает более развитой поверхностью с многообразными функциональными группами, а палладий в 3% Pd/SiO₂ отличается наибольшей дисперсностью. Таким образом, большая площадь контакта между матрицей и частицами палладия способны обеспечивать сохранение металлической фазы в составе композитов.

В целом, доказуемость данных предположений затруднительна и данные литературы посвящены исследованиям миграции атомов металлов под воздействием высоких температур и давлений. Однако, данные предположения касаются систем, находящихся под воздействием различных факторов, сопровождающих реакцию гидрогенизации 4-нитроанилина. Одним из таких факторов является процесс адсорбции водорода на активных центрах палладия, протекающий, как правило, с выделением тепла. Следовательно, мы не обладаем сведениями о достоверных значениях температур в локальной области активных центров палладия.

Для выяснения связи между физико-химическими характеристиками носителей и полученных палладиевых композитов на их основе с активностью сформированной каталитической фазы в условиях жидкофазной гидrogenизации 4-нитроанилина были проведены измерения температурно-программируемой десорбции аммиака. Из анализа профиля TPD следует, что уголь AP-Д и гамма оксид алюминия характеризуются кислотными центрами Льюиса разной силы (**рисунок 6**). В случае материалов Pd/C_{AP-Д} после закрепления палладия доля слабокислых центров возростала – пик около 100°C, а сильно кислых - пик около 400°C – несколько уменьшилась. Сигналы с детектора после 600 °С могут быть результатом фазовых изменений углеродного носителя в процессе термической обработки углеродного материала при высоких температурах.

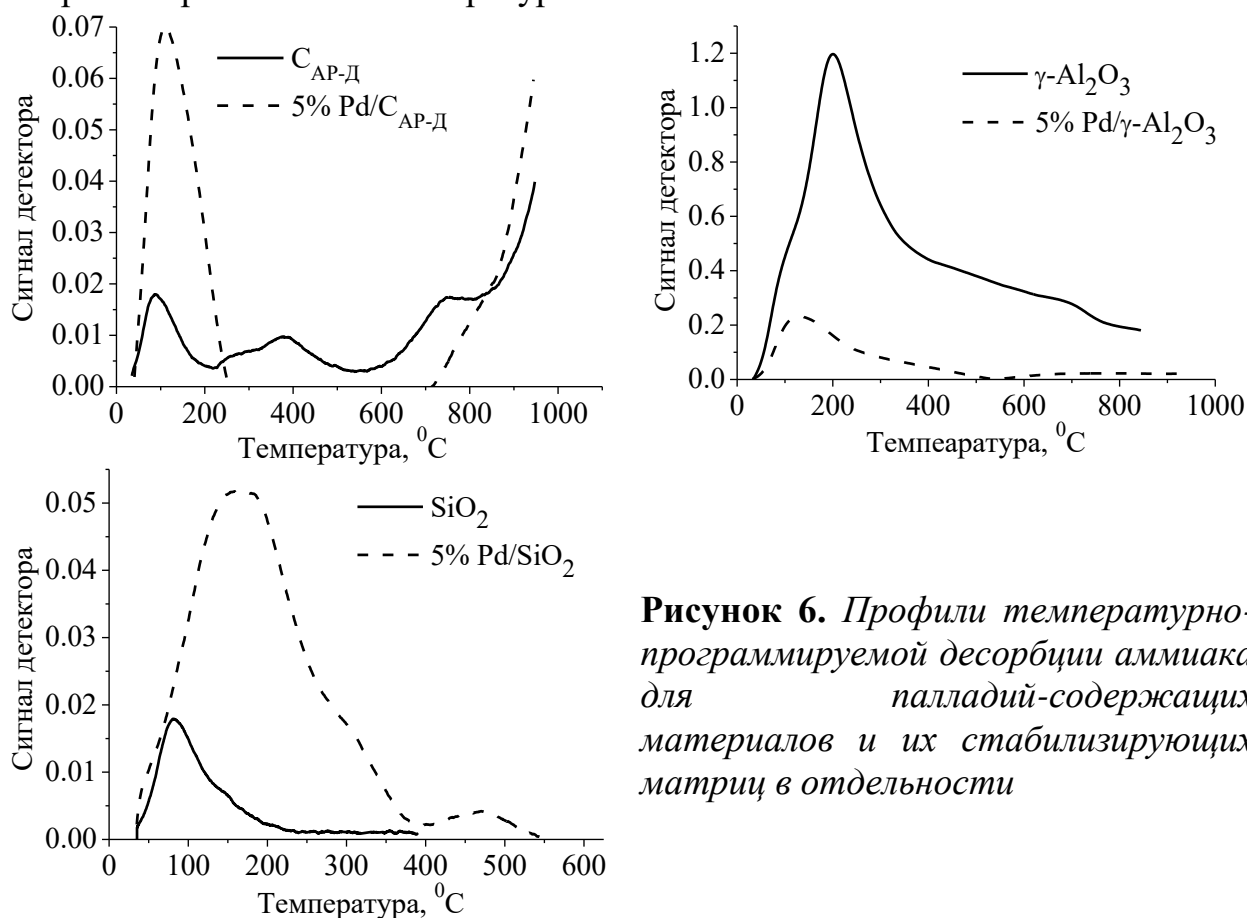


Рисунок 6. Профили температурно-программируемой десорбции аммиака для палладий-содержащих материалов и их стабилизирующих матриц в отдельности

Полученные профили TPD аммиака показали, что большая часть хемосорбированного аммиака десорбируется с поверхности оксида алюминия в температурном диапазоне 200-900°C и носитель обладает значительным количеством сильных кислотных Льюисовских центров (**рисунок 6**). Интенсивность сигнала с детектора примерно в 15 раз больше, чем для других материалов. После осаждения соли металла и ее восстановления до металлического палладия количество кислотных центров существенно снизилось. Такое изменение может быть результатом взаимодействия носитель-металл, сопровождающееся переходом электронов с металла на неорганическую матрицу носителя. Смещение электронной плотности с матрицы носителя к металлической фазе снижает содержание кислотных

центров по Льюису. Достаточно неожиданным оказался тот факт, что для 5% Pd/SiO₂ по сравнению с SiO₂ наблюдалось большое количество десорбированного аммиака.

Одной из причин может быть то, что палладий способен образовывать аминные комплексы, которые при термической обработке разрушаются. Не исключено и протекание процессов капиллярной конденсации в порах кремнезема. Таким образом, можно заключить, что роль кислотной природы поверхности палладиевых материалов в каталитической активности проявляется сложным образом.

С одной стороны наличие кислотных центров во многом способствует высокой активности, с другой – может быть причиной сокращения времени службы. Проведенные исследования о взаимосвязи между кислотными свойствами поверхности и активностью палладиевых материалов стали основанием для использования модифицированных носителей – кремнезема и гамма оксида алюминия.

Управление каталитической активностью композитов через дизайн поверхности стабилизирующей матрицы носителя.

Золь-гель методом был получен кремнезем, модифицированный аминпропильными группами. В основе синтеза лежит процесс совместного гидролиза смеси тетраэтоксисилана и аминопропилтриметоксисилана с последующей поликонденсацией мономеров в полимеры. Синтез проводили в мицеллярном растворе диметилдодециламин N-оксида, который отвечает за стабилизацию формирующихся частиц кремнезема, а также является дополнительным источником ОН- групп.

Причиной выбора данных функциональных групп было предположение, что способность амино групп к протонизации обеспечит наличие атомов водорода с вакантным местом на орбитали, являющихся типичным кислотным центром Льюиса. Учитывая выводы по ранее полученным данным о влиянии кислотности поверхности носителя на активность нанесенного палладия возникла гипотеза, что данная модификация позволит увеличить активность палладия на кремнеземе.

Также был получен гамма оксид алюминия, модифицированный через обработку 15% водным раствором азотной кислоты в течение 30 мин. Модификацию проводили с идеей увеличения дефектности структуры материала через частичное растворение алюминия и дегидратации поверхности оксида алюминия с последующим увеличением содержания на поверхности матрицы не полностью скоординированных атомов алюминия, обеспечивающих большую кислотность поверхности. При этом ожидалось, что активность палладия на данном носителе вырастет, но будет наблюдаться динамика ее снижения в течение пяти последующих циклов гидрирования 4-нитроанилина. В результате были получены катализаторы, превосходящие по активности свои первоначальные аналоги (таблица 5).

Таблица 5. Влияние химии поверхности носителя на формирование активной фазы катализатора

Катализатор	r, ммоль/(с·г _{Pd})				
	1 ввод	2 ввод	3 ввод	4 ввод	5 ввод
5 % Pd/γ-Al ₂ O ₃ (HNO ₃)	4.8	3.5	3.1	2.3	2.4
5 % Pd/γ-Al ₂ O ₃	2.5	2,3	2.1	1.9	1.9
5% Pd/SiO ₂ -C ₃ H ₆ -NH ₂	5.8	5.5	5.1	4.8	4.6
5% Pd/SiO ₂	0.5	0.4	0.4	0.4	0.4

На первом вводе наблюдаемая удельная скорость реакции на катализаторе 5 % Pd/γ-Al₂O₃ (HNO₃) в 2 раза больше, чем на катализаторе 5 % Pd/γ-Al₂O₃. Однако, снижение наблюдаемой удельной скорости реакции на палладии, нанесенном на модифицированный гамма оксид алюминия, происходит быстрее, чем на палладии, нанесенном на немодифицированный носитель – на 27%, 35%, 52% и 50% от начальной активности при каждом последующем вводе гидрируемого соединения.

Для катализаторов на кремнеземе модификация носителя также оказала положительный эффект – активность выросла почти в 12 раз. Но также было установлено, что динамика изменений значений активности в ходе пяти последовательных циклов гидрирования 4-нитроанилина была менее постоянной по сравнению с 5% Pd/SiO₂. Наблюдаемые удельные скорости гидрогенизации 4-нитроанилина на 5% Pd/SiO₂-C₃H₆-NH₂ имели тенденцию к снижению на 5%, 12%, 17% и 21% от начальной активности при каждом последующем вводе гидрируемого соединения. Тогда как скорость на катализаторе 5% Pd/SiO₂ после 1 ввода снизилась на 20% и далее оставалась постоянной при последующих четырех вводах 4-нитроанилина.

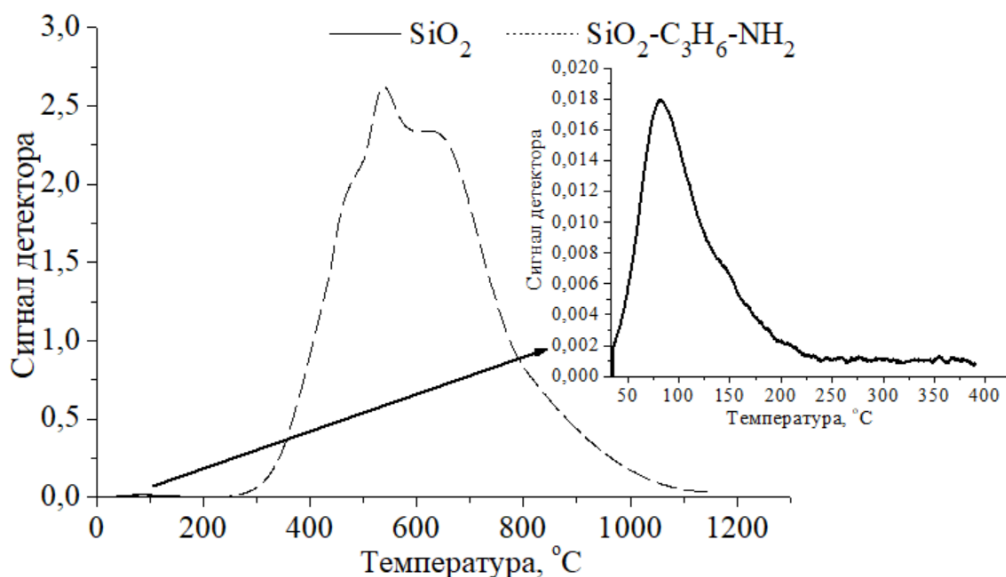


Рисунок 7. Профили температурно-программируемой десорбции аммиака для матриц SiO₂ и SiO₂-C₃H₆-NH₂

В подтверждение гипотезы об изменении концентрации кислотных центров Льюиса на кремнеземе в результате его модификации были получены профили температурно-программируемой десорбции аммиака для SiO_2 и $\text{SiO}_2\text{-C}_3\text{H}_6\text{-NH}_2$ (рисунок 7).

Как можно видеть, аминомодифицированный кремнезем обладает значительно большим количеством сильных кислотных центров Льюиса, что дает дополнительные основания считать данную характеристику материала одной из определяющих перспективность использования в роли стабилизирующей матрицы металлических частиц.

Проблема повышения активности палладиевых катализаторов может быть решена с помощью органомодификации кремнезема. Метод золь-гель синтеза позволяет получать такие материалы, как по методике постмодификации готового кремнезема, так и способом «*one-pot*». Такое решение позволит разработать новый тип нанесенных катализаторов, обладающих высокими показателями активности.

Для нанесенных катализаторов центральная роль принадлежит металлу, нанесенному на органическую, неорганическую или гибридную матрицу. В связи с этим, исследование изменений электронного состояния металла в каталитически активных композиционных материалах в результате воздействия протекающего на поверхности материала процесса гидрогенизации 4-нитроанилина в водном растворе 2-пропанола представляет интерес с теоретической и практической точек зрения.

Экспериментально установлено, что для всех катализаторов наблюдается изначальное присутствие палладия в чисто металлическом виде и оксидных формах (таблицы 6÷8). В катализаторах на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и SiO_2 химическое состояние каталитической фазы отвечает соединениям Pd^0 и PdO , В случае $\text{Pd/C}_{\text{AP-D}}$ также наблюдалось присутствие PdO_2 .

Для нанесенных на уголь AP-D и гамма оксид алюминия палладиевых катализаторов после синтеза и активации сравнение атомных концентраций Pd^0 показало, что последние обладают значительно большей начальной каталитической активностью благодаря более высоким атомным концентрациям металла на поверхности. Дальнейшее снижение концентрации палладия на поверхности может служить обоснованием снижения наблюдаемых скоростей гидрирования 4-нитроанилина.

Детальный анализ данных РФЭС показал, что после использования каталитически активных композитов было установлено не только уменьшение количества металлического палладия на поверхности, но и его оксидов. Учитывая ранее высказанное предположение о миграции частиц палладия в пористом пространстве и частичном схождении металла с матрицы носителя, данные наблюдения также свидетельствуют о снижении доступности активных центров палладия и о возможном вымывании некоторого количества каталитической фазы в неактивном состоянии. Последнее было установлено с помощью эксперимента «Шелдона».

Таблица 6. Данные РФЭС по химическому состоянию Pd/ γ -Al₂O₃ до и после катализа гидрогенизации 4-нитроанилина

Катализатор	Катализатор до реакции			Катализатор после реакции		
	энергия связи, eV	Хим. состояние	At, %	энергия связи, eV	Хим. состояние	At, %
5% Pd/ γ -Al ₂ O ₃	335.1	Pd ⁰	4.23	335.3	Pd ⁰	2.52
	337.7	PdO	0.33	337.7	PdO	0.29
4% Pd/ γ -Al ₂ O ₃	335.1	Pd ⁰	2.22	335.3	Pd ⁰	1.87
	337.4	PdO	0.30	337.5	PdO	0.22
3% Pd/ γ -Al ₂ O ₃	335.1	Pd ⁰	1.58	335.2	Pd ⁰	1.45
	337.5	PdO	0.15	337.6	PdO	0.14

Возможная миграция атомов палладия в пористом пространстве или по внутренней поверхности стабилизирующих матриц значительно усложняет анализ динамики изменения электронного состояния палладия под воздействием процесса гидрогенизации 4-нитроанилина. По данным РФЭС возможно судить только о химическом состоянии металла, находящегося непосредственно на внешней поверхности носителя. Исходя из того, что в большей степени уменьшается доля металлического палладия, предположим, что частицы палладия в данном электронном состоянии более способны к осуществлению миграции. Тогда остается вопрос о причинах изменения концентраций оксидных форм металла. Тем более, что падение суммарного содержания металла на поверхности матриц может быть связано с вымыванием с поверхности именно оксидных форм палладия.

Как можно видеть, концентрации PdO для палладий-содержащих γ -Al₂O₃ и SiO₂ остаются практически неизменными (таблицы 6,7).

Таблица 7. Данные РФЭС по химическому состоянию Pd/SiO₂ до и после гидрогенизации 4-нитроанилина

Катализатор	Катализатор до реакции			Катализатор после реакции		
	энергия связи, eV	Хим. состояние	At, %	энергия связи, eV	Хим. состояние	At, %
5% Pd/SiO ₂	334.9	Pd ⁰	1.47	335.1	Pd ⁰	1.04
	337.1	PdO	0.17	337.3	PdO	0.08
4% Pd/SiO ₂	334.8	Pd ⁰	1.08	335.0	Pd ⁰	1.06
	336.4	PdO/Pd ⁰	0.24	337.1	PdO	0.12
3% Pd/SiO ₂	334.8	Pd ⁰	1.23	334.9	Pd ⁰	1.00
	337.1	PdO	0.06	337.1	PdO	0.06

Вероятно, на данной матрице частицы металла не подвергаются заметному окислению в процессе катализа жидкофазной гидрогенизации 4-нитроанилина. Значительно более разнообразный набор химических состояний палладия до и после использования был установлен для композитов типа Pd/C (таблица 8).

Таблица 8. Данные РФЭС по химическому состоянию Pd/C до и после катализа гидрогенизации 4-нитроанилина

Катализатор	Катализатор до реакции			Катализатор после реакции		
	энергия связи, eV	Хим. состояние	At, %	энергия связи, eV	Хим. состояние	At, %
5% Pd/C	335.12	Pd ⁰	4.16	335.22	Pd ⁰	1.94
	336.20	PdO/Pd ⁰	1.91	336.12	PdO/Pd ⁰	2.36
	337.2	PdO	1.01	337.20	PdO	0.31
	338.48	PdO ₂	0.50	338.0	PdO ₂	1.17
4% Pd/C	335.29	Pd ⁰	2.28	335.0	Pd ⁰	1.78
	336.27	PdO/Pd ⁰	1.08	336.8	PdO/Pd ⁰	1.02
	337.20	PdO	0.58	-	-	
	338.50	PdO ₂	0.41	338.2	PdO ₂	0.25
3% Pd/C	335.37	Pd ⁰	1.31	334.78	Pd ⁰	0.31
	336.41	PdO/Pd ⁰	1.36	336.52	PdO/Pd ⁰	1.50
	337.39	PdO	1.16	-	-	-
	338.43	PdO ₂	1.42	338.71	PdO ₂	1.14

Увеличение количества металлического палладия, покрытого пленкой окисла может быть связано с окислением палладия под воздействием кислорода нитро группы. Протекание окисления 2-пропанола до ацетона не было обнаружено при анализе проб гидрогенизата методом газовой хроматографии.

Уменьшение или полное исчезновение оксидов палладия PdO и PdO₂ может быть связано с вымыванием каталитической фазы с поверхности углеродной матрицы или миграцией каталитической фазы в пористом пространстве. Хотя также известно, что углеродные носители способны частично восстанавливать оксиды палладия, что также нельзя не принимать во внимание. В целом, все представленные композиты, особенно на кремнеземе и оксиде алюминия, достаточно устойчивы перед окислением.

Сопоставление изменений электронного состояния палладия со структурными параметрами, показал, что чем больше дисперсность катализатора и меньше размер металлических частиц, тем меньше снижение концентрации металла на поверхности γ -Al₂O₃ и SiO₂. То, что для катализаторов на угле наблюдалась обратная ситуация, может быть связано с большей удельной площадью поверхности, пористостью и размером гранул углеродного носителя. Благодаря данным текстурным особенностям стабилизирующей матрицы частицы палладия способны достаточно глубоко мигрировать внутрь зерна носителя.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на основании полученных экспериментальных результатов, их обобщения и анализа можно сделать следующие выводы:

1. Показана и оценена каталитическая активность вновь полученных образцов материалов по отношению к процессу жидкофазной гидрогенизации 4-нитроанилина, содержащих в своем составе различные неорганические и гибридные носители: немодифицированные и аминомодифицированные оксиды кремния, гамма оксид алюминия и уголь марки AP-Д.

2. Установлено, что динамика изменений активности полученных палладиевых материалов под воздействием процесса жидкофазного гидрирования 4-нитроанилина обусловлена агломерацией частиц палладия, частичного окисления металлического палладия до оксидов PdO и PdO₂. Вклад диффузионного торможения процесса гидрирования связан с процессом миграции частиц палладия внутрь пористого пространства гранул. Наиболее эффективно процесс катализировали следующие палладий-содержащие материалы: Pd/ γ -Al₂O₃, Pd/C_{AP-Д}, Pd/SiO₂-C₃H₆-NH₂, Pd/ γ -Al₂O₃ обр. HNO₃.

3. Частицы палладия сформированы со структурой, близкой к идеальной гранцентрированной кубической (ГЦК) решетке металлического палладия. Период решетки, согласно полученным рентгенограммам составил $a = (3.890 \pm 0.005)$. Частицы палладия на γ -Al₂O₃, C_{AR-D}, SiO₂-C₃H₆-NH₂ значительно более активны в отношении катализа гидрирования 4-нитроанилина в связи с наличием граней (100) и (010).

4. Наличие сильных кислотных центров Льюиса во многом определяет каталитическую активность и тенденцию убывающей динамики ее значений в ходе длительного использования палладиевых материалов в процессе гидрирования 4-нитроанилина в качестве каталитического агента.

5. Доказано, что модификация поверхности катализатора веществами, содержащими аминопропиловые группы, химический состав поверхности, включающий позволяет увеличить активность катализатора в ~ 12 раз, что связано с ростом числа сильных кислотных Льюисовских центров и большей кристалличностью частиц палладия по сравнению с Pd/SiO₂.

Перспективы дальнейших исследований.

Проведенные исследования позволяют сформулировать возможные направления работ, связанные с дизайном материалов, обладающих каталитической активностью, их стабильностью работы и высокой селективностью в превращении соединений, содержащих несколько активных групп в замещенных нитробензолах по отношению к водороду: – синтез нанесенных катализаторов-металлов платиновой группы с низким содержанием активного металла, с использованием подложек, обладающих различными кислотно-основными свойствами; – использование органических веществ ароматического или алифатического ряда с ненасыщенными двойными связями «азот-азот», «углерод-углерод», содержащими нитрозо-, нитро-, азокси группы в различном их сочетании и входящими в состав одного соединения; – поиск эффективных модификаторов поверхности неорганических носителей и

использование темплатного золь-гель метода с использованием мицеллярных структур поверхностно-активных веществ, расширяющий дизайн синтезируемых новых неорганических материалов с ожидаемыми структурой и физико-химическими характеристиками.

Рекомендации по использованию результатов работы.

Полученные в работе данные могут быть использованы для разработки методов синтеза высокоактивных и селективных каталитических систем, используемых в практически значимых процессах, таких, как реакции жидкофазной гидрогенизации замещенных нитробензолов, органических соединений с ненасыщенными связями, кросс-сочетания с образованием связей -С-С-, в конверсии спиртов в жидкие углеводороды, для получения биологически активных соединений и фармацевтических препаратов, и пр.

СПИСОК ОСНОВНЫХ ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в российских научных журналах, рекомендованных ВАК:

1. Doluda V.Yu. Synthesis, structure and catalytic properties of Pd nanostructured materials in p-nitroaniline catalytic hydrogenation / V.Yu. Doluda, A.I. Sidorov, E.M. Sulman, **A.R. Latypova**, D.V. Filippov, O.V. Lefedova / Известия высших учебных заведений. Серия: химия и химическая технология. – 2019. – Vol. 62. – N. 62. - p.60-68.

Статьи в журналах, входящих в Scopus и/или Web of Science:

1. Latypova A.R. Amino-Modified Silica as Effective Support of the Palladium Catalyst for 4-Nitroaniline Hydrogenation / **A.R. Latypova**, M.D. Lebedev, E.V. Rumyantsev, D.V. Filippov, O.V. Lefedova, A.V. Bykov, V.Yu. Doluda // Catalysts. – 2020. – V.10, N.4. – P. 375-390.
2. Latypova A.R. Synthesis, stability and activity of palladium supported over various inorganic matrices in the selective hydrogenation of nitroaniline / **A.R. Latypova**, I.A. Tarasyuk, D.V. Filippov, O.V. Lefedova, A.V. Bykov, A.I. Sidorov, V.Yu. Doluda, E.M. Sulman // Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis. – 2019. – Vol. 127, №2. – P. 741-755.

Материалы конференций:

1. Латыпова А.Р. Синтез, активность, энергетическое состояние поверхности палладиевого катализатора на кремнеземе, модифицированном аминогруппами / **А.Р. Латыпова** // IV Школа-конференция молодых учёных «Неорганические соединения и функциональные материалы». – Новосибирск, 2017 г.. – с.108.
2. Латыпова А.Р. Синтез нанесенных палладиевых катализаторов на глиноземе, кремнеземе и угле марки AP-Д, их активность в жидкофазной гидрогенизации 4-нитроанилина / **А.Р. Латыпова** // Школа-конференция молодых ученых «Фундаментальные науки – специалисту нового века». – Иваново, 2017 г. – с. 275.
3. Латыпова А.Р. Жидкофазная гетерогенно-каталитическая гидрогенизация 4-нитроанилина: влияние структуры нанесенных палладиевых катализаторов/ **А.Р. Латыпова**, О.В. Лефедова, А.М. Манахов, Э.М. Сульман //

Всероссийская молодёжная конференция с международным участием "Химическая технология функциональных наноматериалов", РХТУ им. Д.И. Менделеева. – Москва, 2017 г. – с.142-143.

4. Latypova A.R. Stability of supported palladium catalysts in hydrogenation of p-nitroaniline / **A.R. Latypova**, O.V. Lefedova, E.M. Sulman // 5th International School-Conference on Catalysis for Young Scientists “Catalyst Design: From Molecular to Industrial Level”. – Москва, 2018 г. – с. 190-191.
5. Латыпова А.Р. Синтез субмикронных сферических частиц кремнезема и их применение в твердотельном катализе / **А.Р. Латыпова**, М.Д. Лебедев // Школа-конференция молодых ученых «Фундаментальные науки – специалисту нового века». – Иваново, 2018 г. – с. 61.
6. Латыпова А.Р. РФЭС исследование дезактивации палладиевых катализаторов на различных носителях / **А.Р. Латыпова** // Школа-конференция молодых ученых «Фундаментальные науки – специалисту нового века». – Иваново, 2018 г. – с. 239.

Подписано в печать 14.04.2021. Формат 60x84 1/16. Бумага писчая.
Усл. печ.л. 1,40. Уч.-изд.л. 1,55. Тираж 64 экз. Заказ 5099

ФГБОУ ВО «Ивановский государственный химико-технологический университет»

Отпечатано на полиграфическом оборудовании
Редакционно-издательского центра ФГБОУ ВО «ИГХТУ»
153000, г. Иваново, Шереметевский пр., 7