

УДК 54-36:546.924:544.726:544.723.5

РАЗВИТИЕ ПОДХОДОВ К ФОРМИРОВАНИЮ ПЛАТИНОВЫХ ЦЕНТРОВ С ЗАДАНЫМИ СВОЙСТВАМИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ НОСИТЕЛЕЙ СО СЛОИСТОЙ СТРУКТУРОЙ

О. Б. Бельская, В. А. Лихолобов

ОЛЬГА БОРИСОВНА БЕЛЬСКАЯ – кандидат химических наук, заведующий лабораторией катализаторов органического синтеза ИППУ СО РАН. Область научных интересов: химия комплексных соединений благородных металлов, синтез и физико-химические исследования нанесенных металлических катализаторов.

ВЛАДИМИР АЛЕКСАНДРОВИЧ ЛИХОЛОБОВ – член-корреспондент РАН, профессор, доктор химических наук, научный руководитель ИППУ СО РАН. Область научных интересов: каталитический органический синтез, целенаправленный синтез активных центров катализаторов, механизмы каталитических реакций, разработка и синтез наноструктурированных углеродных материалов, активация малых молекул, водородная энергетика, химические технологии переработки углеводородов.

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, 644040 Омск, ул. Нефтезаводская, 54, тел. (3812) 67-33-34, факс (3812) 64-61-56

Рассмотрены особенности слоистых двойных гидроксидов (СДГ) с точки зрения перспективы их использования в качестве носителей и предшественников носителей для получения нанесенных металлических катализаторов и преимущества таких катализаторов в реакциях различного типа. Возможность варьирования химического состава СДГ (состава катионных слоев, межслоевого пространства) без разрушения структуры материала позволяет регулировать его адсорбционные и кислотно-основные свойства, селективно реализовать различные механизмы закрепления предшественника активного компонента для получения высокодисперсных и стабильных нанесенных катализаторов. На примере системы Pt/MgAl(M)-СДГ предложены подходы к формированию частиц нанесенной платины с заданными свойствами посредством изменений в анионном и катионном составе СДГ.

Ключевые слова: слоистые двойные гидроксиды, платиновые катализаторы, дегидрирование пропана, n-декана

DEVELOPMENT OF APPROACHES TO THE FORMATION OF PLATINUM CENTERS WITH GIVEN PROPERTIES USING CARRIERS WITH A LAYERED STRUCTURE

O. Belskaya, V. Likholobov

Specific properties of layered double hydroxides (LDH), directions of their use as supports and supports precursors for catalysts synthesis and the advantages of such catalysts in reactions of various types are considered. The ability to vary LDH the chemical composition (cationic layers, interlayer space) without destroying the structure

of the material makes it possible to regulate its adsorption and acid-base properties, selectively realize various mechanisms for fixing the precursor of the active component to obtain highly disperse and stable supported catalysts. Approaches to the formation of particles of supported platinum with desired properties through changes in the anionic and cationic composition of LDH, using as an example the system Pt/MgAl(M)-LDH are proposed.

Keywords: layered double hydroxides, platinum catalysts, propane, n-decane dehydrogenation

1. Введение. Преимущества материалов на основе СДГ для синтеза катализаторов

Важной проблемой при проведении химических процессов, в которых используются полифункциональные гетерогенные катализаторы, является проблема недостаточно высокой селективности реакций. Одним из подходов к ее решению может быть использование катализаторов и носителей катализаторов с различной пространственной упорядоченностью, поскольку использование материалов определенной структуры способно обеспечить формирование активных центров с однородными специфическими свойствами, а также позволяет варьировать геометрию адсорбции молекул, пути их трансформации. В настоящее время это направление динамично развивается в области углеродных материалов с использованием для получения катализаторов различных типов углеродных носителей (волокнистый углерод, углеродные нанотрубки, слоистые графиты, наноглобулярные формы и т.п.) [1]. Не менее актуальным для получения катализаторов и адсорбентов является использование неорганических материалов с двумерной структурой (2D), таких как глины, слоистые оксиды переходных металлов, силикаты, фосфаты и фосфонаты циркония [2]. К этому же типу материалов относятся слоистые двойные гидроксиды, которые, наряду с применением в медицине и для очистки сточных вод [3-7], в настоящее время находят широкое применение как многокомпонентные катализаторы для различных реакций [8-11].

Слоистые двойные гидроксиды (СДГ), семейство синтетических анионных глин, представляют собой класс двумерных (2D) бруситоподобных слоистых неорганических материалов [12, 13]. Они могут быть представлены общей формулой $[M(II)_{1-x}M(III)_x(OH)_2][A^{n-}]_{x/n}mH_2O$, где M - катионы металлов и A - межслоевой анион, x - молярное отношение $M^{3+}/(M^{2+}+M^{3+})$, а m - количество молекул воды. СДГ формируются посредством периодического чередования положительно заряженных $(M^{2+}, M^{3+})(OH)_6$ октаэдрических слоев и отрицательно заряженных межслоевых галерей, состоящих из компенсирующих заряд анионов и моле-

кул воды [14, 15]. Преимущества СДГ с точки зрения применения в области гетерогенного катализа обусловлены рядом особенностей данного материала, перечисленных ниже.

1. Возможность сочетания различных катионов в бруситоподобных слоях и способность к анионному обмену позволяют получать СДГ различного химического состава [14, 16].

2. Высокая адсорбционная емкость как самих СДГ, так и получаемых из них смешанных оксидов металлов, делают их эффективными носителями для иммобилизации каталитически активных веществ на поверхности [17].

3. Регулируемая поверхность позволяет использовать СДГ и смешанные оксиды на их основе в качестве твердофазных катализаторов основного типа [18].

4. Равномерное распределение катионов M^{2+} и M^{3+} в слоях, а также интеркалирование анионов различного состава в межслоевое пространство, дает возможность использовать СДГ в качестве предшественников для получения высокодисперсных и стабильных нанесенных катализаторов [19].

5. Сочетание СДГ с другими материалами для получения гибридных нанесенных катализаторов с иерархической структурой позволяет реа-

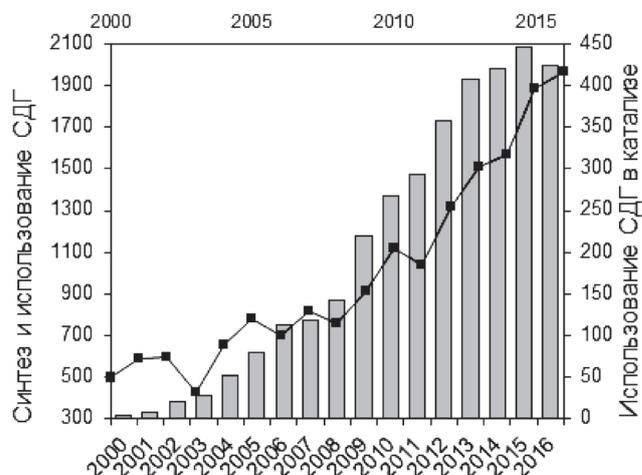


Рис. 1. Данные о количестве публикаций, посвященных синтезу и использованию СДГ различного состава (согласно базе данных SciFinder)

лизовать синергетический эффект между материалами для дополнительного усиления каталитической активности и стабильности [20, 21].

Исходя из перечисленных характеристик, неудивительно, что в настоящее время направление, связанное с применением материалов на основе СДГ для синтеза катализаторов, динамично развивается: ежегодно публикуются результаты сотен исследований (рис. 1), среди которых современные обзорные работы [3, 4, 6-11, 14], представленные различными исследовательскими группами. Основными направлениями использования нанесенных катализаторов на основе СДГ являются реакции окисления, гидрирования ненасыщенных С-С и С-О связей, нитросоединений а также реакции сочетания. В качестве нанесенного металла, в большинстве случаев используются палладий, золото, рутений, реже родий, платина, серебро и некоторые другие металлы и биметаллические композиции [10, 25-28].

Катализаторы «золото, нанесенное на MgAl-СДГ» имеют существенные преимущества в активности и стабильности по сравнению с катализаторами, приготовленными с использованием традиционных носителей MgO, Al₂O₃, TiO₂, SiO₂ в реакциях окисления спиртов. Исследование нанесенных частиц золота показало, что по сравнению с Au/TiO₂ и Au/SiO₂ в катализаторах Au/MgAl-СДГ формируются отрицательно заряженные наночастицы золота (что подтверждается смещением линии Au 4f_{7/2} в РФЭ спектрах в область более низких значений энергии), способные усиливать активацию молекулярного кислорода при аэробном окислении спиртов, [29-31]. На примерах реакций окислительной этерификации спиртов и окислительного сочетания спиртов и аминов было показано [32], что свойства катализаторов Au/СДГ также могут быть модифицированы и «подстроены» под требования конкретной реакции при изменении основных свойств носителя посредством варьирования соотношения Mg/Al. Не менее важна температура формирования активных частиц Au⁰ при разложении предшественника активного компонента - катионного комплекса $\{[Au(NH_3)_2(H_2O)_{2-x}(OH)_x]^{(3-x)+}\}$. Установлено, что для обеспечения высокой конверсии глицерина температура активации должна быть не ниже 373 К [33]. При исследовании взаимодействия между анионными предшественниками золота (Au(I)-глутатион) и катионными слоями MAI-СДГ было показано [34, 35], что оптимизация взаимодействия между носителем и активным компонентом возможна при введении в гидроксидные слои катионов переходных металлов (М), таких как Ni, Co, Cr. После удаления лигандов и формирования катализаторов Au/(M)Al наблюдается

синергетический эффект, проявляющийся в повышенной активности при окислении спиртов, который усиливался по мере уменьшения размеров частиц золота и увеличения содержания катиона модификатора. В [36, 37] для синтеза катализатора Au/MgAl-СДГ использовали способ «флокуляции и восстановления in situ», позволяющий осуществить равномерное распределение частиц золота в межслоевом пространстве носителя. Полученный высокодисперсный катализатор с размером частиц Au менее 1 нм продемонстрировал высокую активность в низкотемпературном окислении СО.

Рутениевые катализаторы на основе СДГ используются не только для окисления спиртов, но и как бифункциональные катализаторы, в которых металл катализирует реакции окисления и восстановления, а альдольная конденсация осуществляется на основных центрах СДГ. Согласно данным XANES и EXAFS рутений в таких катализаторах присутствует как Ru(IV), связанный с одним гидроксильным, двумя аква-лигандами и кислородными атомами поверхности СДГ [38].

Палладий в реакциях окисления спиртов используется как в системах Pd(II)-MgAl СДГ [39-41], так и в виде наночастиц, диспергированных на поверхности MgAl-LDH [42]. При этом присутствие брэнстедовских основных центров в составе катализатора способно существенно увеличивать активность палладия. При использовании палладиевых катализаторов в процессах гидрирования слоистые двойные гидроксиды и смешанные оксиды на их основе могут быть альтернативой традиционным носителям, таким как углеродные носители, целиты, SiO₂, Al₂O₃ и MgO. При этом основные свойства носителя позволяют получать нанесенные палладиевые катализаторы с необычными свойствами [43]. Так, в газофазной реакции гидрирования нитробензола катализаторы Pd/MgAlOx были более активными по сравнению с Pd/MgO и Pd/ γ -Al₂O₃, благодаря более высокой дисперсности нанесенного палладия [44]. Поскольку промотирование высокодисперсных частиц палладия электронодонорным носителем уменьшает энергию адсорбции органических молекул, данный тип катализаторов также продемонстрировал лучшие каталитические характеристики в реакции гидрирования 2-бутин-1,4-диола с селективным гидрированием С≡С связи [45]. Благодаря регулируемым кислотно-основным свойствам СДГ и высокой гидрирующей активности палладия данный тип полифункциональных катализаторов может быть использован для получения ценных органических соединений при осуществлении совместных реакций конденсации и гидрирования [46]. Например,

селективным гидрированием продуктов конденсации ацетона на катализаторах 0,1–1,5 wt. % Pd/MgAlO_x получают метилизобутилкетон. Реакция включает стадии самоконденсации ацетона и дегидратации диацетонового спирта, идущие на носителе, а также стадию селективного гидрирования мезитил оксида, для которой необходимы палладиевые центры. Аналогично катализаторы Pd/MgAl-СДГ могут быть использованы для синтеза алфалкилированных нитрилов, необходимых для получения биологически активных веществ. В данной реакции осуществляется гидрирование продуктов альдольной конденсации карбонильных соединений [47].

Платиновые катализаторы на основе алюмомагниевого носителя, полученных из СДГ, изучены в меньшей степени. В отдельных работах они использовались для окисления C₅ и C₆ сахаров [48]. Также катализаторы Pt/СДГ показали высокую стабильность и селективность в некоторых реакциях гидрирования. Например, в реакциях селективного гидрирования коричневого альдегида при использовании катализаторов Pt/MgAl-СДГ наблюдались высокая активность и селективность образования коричневого спирта по сравнению с Pt/ γ -Al₂O₃ [49]. Различия в свойствах авторы объясняют как различием в размерах частиц платины, так и природой носителя. Предполагают, что гидроксильные группы на поверхности СДГ способны ингибировать адсорбцию субстрата по связи C=C вследствие электростатического отталкивания фенильного кольца коричневого альдегида, в то же время гидрофильная поверхность СДГ способствует ориентации молекулы группой C=O к активным центрам катализатора. В [48] катализатор Pt/MgAlO_x также использовали для гидрирования сахаров в соответствующие спирты. В качестве основной причины, обеспечивающей лучшую гидрирующую активность данного катализатора по сравнению с Pt/ γ -Al₂O₃, авторы называют сильное взаимодействие платины с основным носителем, которое было менее выражено в алюмоплатиновом катализаторе.

В данной статье будет сделан акцент на анализе работ, связанных с синтезом и исследованием нанесенных платиновых катализаторов на основе СДГ, выполненных в ИППУ СО РАН. Будут рассмотрены два подхода, использующихся для целенаправленного формирования платиновых центров катализатора, связанных с а) влиянием природы межслоевого аниона на взаимодействие металлокомплекс-носитель и б) влиянием природы катионов разновалентных металлов и их соотношением в гидроксидных слоях. Свойства полученных катализаторов будут продемонстрированы

в реакциях дегидрирования легких и высших алканов. Выбранные реакции, безусловно, являются практически важными, а также позволяют установить связь между структурой и составом катализатора и его активностью [50-53]. Известно, что платина проявляет высокую дегидрирующую активность, особенно в присутствии модификаторов [54-56]. Поскольку для уменьшения побочных реакций (олигомеризации, коксообразования, гидрогенолиза C-C связей) и обеспечения высокой селективности образования алкенов требуются носители некислотного типа, то смешанные оксиды на основе СДГ, содержащих алюмомагниевого композицию, являются особенно привлекательными. Они обладают умеренной и легко регулируемой основностью, высокой стабильностью при окислительной регенерации и способны обеспечивать высокую дисперсность нанесенной платины [57-65].

2. Методы исследования СДГ и катализаторов на их основе

Следует отметить, что для получения данных о трансформации СДГ в процессе синтеза катализаторов, формировании и состоянии нанесенного активного металла, а также для установления связи структура-свойство очень определяющим является выбор необходимых методов исследования [66-68].

Основным при исследовании структурных характеристик СДГ является метод рентгеновской дифракции. Из значений параметра кристаллической решетки *c* рассчитывается размер межслоевых пространств, что необходимо при изучении обменных свойств и процесса интеркалирования, а уточнение параметра *a*, позволяет оценить истинный катионный состав, влияющий на заряд гидроксидных слоев и их адсорбционные свойства [69, 70]. Рентгеновские дифракционные спектры для СДГ различного катионного состава характеризуются присутствием серии базальных рефлексов 003 и 006, а также пиками семейства {0kl}: 012, 015, 018; {hk0}: 110 и пиком 113. При исследовании термической стабильности СДГ и процессов формирования оксидной фазы необходимые данные могут быть получены в условиях термического анализа, совмещенного с масс-спектрометрическим определением продуктов разложения. Кроме того, использование высокотемпературных камер, совместимых с рентгеновскими дифрактометрами, позволяет проводить *in situ* терморентгенографические исследования. Для получения каталитически активных смешанных оксидов, обладающих высокой удельной поверхностью, СДГ, как правило, прокаливают в диапазоне температур 400–600 °С,

а необходимая температура определяется типом интеркалированных анионов, катионным составом и степенью кристалличности материала [71, 72]. Данные о пористой структуре СДГ и соответствующих оксидов получают при анализе изотерм адсорбции-десорбции азота, а традиционными методами исследования их основных свойств являются динамический метод температурно-программируемой десорбции диоксида углерода (ТПД-СО₂) и статический метод, основанный на анализе изотерм адсорбции СО₂ [73]. Основные свойства и, соответственно, прочность адсорбции СО₂ определяются составом гидроксидных слоев, природой промоторов и межслоевых анионов [74-76]. Другими традиционными методами, используемыми для характеристики СДГ, являются инфракрасная спектроскопия (FTIR) и рамановская спектроскопия [77-79]. Спектры FTIR дают информацию не только о функциональных группах поверхности, но и позволяют идентифицировать межслоевые и адсорбированные ионы. Морфология СДГ обычно изучается с помощью сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, а среди других методов, дающих более глубокую информацию о структуре материала, следует выделить ядерный магнитный резонанс, EXAFS и некоторые другие [80-83]. Поскольку для установления механизма хемосорбции, исследования ионообменных свойств, определения обменной емкости важны знания о химии поверхности, то при исследовании СДГ и катализаторов на их основе используют как традиционные методы потенциометрического титрования, так и метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС). РФЭС позволяет не только определить электронное состояние химических элементов, образующих СДГ, их локальное химическое окружение, но и помогает выявить изменения, вызванные контактом поверхности с различными веществами, а также сравнивать химический состав материала в объеме и на поверхности [84].

При исследовании превращений второго участника синтеза нанесенных катализаторов на основе СДГ – соединения предшественника активного компонента (как правило, металлокомплексного соединения) - также используется набор методов (электронная спектроскопия диффузного отражения (ЭСДО), ЯМР, EXAFS, РФЭС, ПЭМ, температурно-программируемое восстановление (ТПВ), хемосорбция СО и Н₂ и др.), позволяющих контролировать химический состав закрепленного металлокомплекса, прочность его взаимодействия с носителем, локальное окружение активного металла, его дисперсное и электронное состояние. Выбор данных методов ранее обоснован авторами,

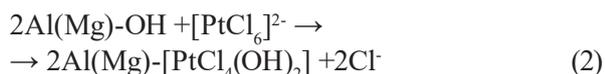
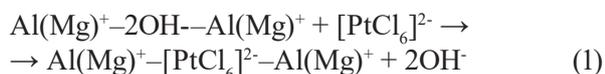
а их результаты продемонстрированы для каталитической системы «платина на оксиде алюминия» [85, 86].

3. Роль стадии взаимодействия платиновых комплексов с СДГ в формировании свойств нанесенной платины

Влияние природы межслоевого аниона СДГ на механизм закрепления металлокомплексного предшественника и свойства нанесенной платины

Согласно существующим представлениям, возможны два процесса, описывающие взаимодействие различных анионов с СДГ: ионный обмен с межслоевыми анионами и хемосорбция на специальных центрах поверхности гидроксидных слоев с образованием внутрисферных комплексов [67]. При синтезе катализаторов, как и при оценке адсорбционных свойств СДГ, важно не только понимание механизма адсорбции, имеющего место в каждом конкретном случае, но и разработка подходов, позволяющих селективно реализовать различные механизмы. Так, известно, что возможность реализации анионообменного механизма определяется природой межслоевого аниона СДГ. Как правило, в качестве исходного материала используют СДГ, содержащие в межслоевом пространстве карбонат-ионы. Методы получения данного типа СДГ хорошо отработаны, и в настоящее время, наряду с традиционным методом соосаждения из растворов солей выбранных металлов [12, 87, 88], широко используется гидротермальный карбамидный синтез, а также синтез в процессе механохимического воздействия [68, 89]. В то же время, экспериментально обнаружена малая подвижность анионов СО₃²⁻, которые легко вытесняют из межслоевых пространств другие анионы, но сами мало склонны к ионообменному замещению. Наблюдаемый эффект объясняют, как образованием сетки водородных связей между ионами СО₃²⁻ и молекулами воды, так и взаимодействием карбонат-ионов с ОН-группами гидроксидных слоев с образованием связи М-ОСО₂⁻ и возможностью моно- и бидентатной координации карбонатных групп [90, 91]. При использовании карбонатной формы MgAl-СДГ для синтеза нанесенных платиновых катализаторов также наблюдалась низкая обменная емкость по отношению к двухзарядным анионным хлоридным комплексам платины(IV) [92]. Поэтому при взаимодействии [PtCl₆]²⁻ с MgAl-СО₃ закрепление металлокомплекса с большей вероятностью осуществляется с участием ОН-групп гидроксидных слоев с формированием на поверх-

ности внутрисферных комплексов (1). Данный тип взаимодействия металлокомплекс-носитель не сопровождается изменениями в структурных характеристиках СДГ, а последующая восстановительная обработка адсорбированного комплекса приводит к формированию изометричных частиц платины с размерами 2–4 нм, расположенных на поверхности алюмомагниевого оксида (рис. 2а).



В то же время существуют специальные приемы, позволяющие закрепить хлорплатинат в межслоевом пространстве. Один из них заключается во введении $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ в процессе восстановления слоистой структуры СДГ при гидратации предварительно полученного смешанного оксида в водном растворе металлокомплекса. Кроме того, возможно предварительное введение других анионов, обладающих хорошими обменными свойствами [93]. Например, в [92] для закрепления гексахлорплатината в межслоевом пространстве СДГ предварительно был синтезирован MgAl-OH посредством гидратации алюмомагниевого смешанного оксида в дистиллированной воде (“эффекта памяти”). Данный СДГ содержал в межслоевом пространстве преимущественно ионы OH^- , способные к обмену на $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, что позволило ввести в межслоевое пространство необходимое количество металлокомплекса, вплоть до близкого к стехиометрическому в соответствии

с формулой СДГ. Осуществление процесса интеркаляции двухзарядных комплексных анионов $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ при обмене с межслоевыми ионами OH^- было подтверждено увеличением межплоскостного расстояния в СДГ и формированием в стесненных условиях слоистой структуры частиц платины плоской морфологии [92]. Протяженность таких плоских частиц в восстановленных образцах достигала 50 нм при толщине, близкой к межслоевому расстоянию ($d_{003} = 0,75$ нм) в исходном алюмомагниево-гидроксиде MgAl-OH (рис. 2б).

Эффективным методом, позволяющим выявить связь между ионообменными свойствами СДГ и механизмом закрепления платиновых комплексов, является метод ВМУ ЯМР ^{195}Pt . Известно, что данный метод позволяет получать информацию как о составе адсорбированных комплексов, так и природе их взаимодействия с поверхностью [94, 95]. При исследовании комплексов $[\text{PtCl}_6]^{2-}$, адсорбированных на поверхности носителя, было установлено, что сигналы ЯМР ^{195}Pt наблюдаются лишь в том случае, если происходит формирование внешнесферных комплексов, при котором октаэдрическая симметрия комплексов сохраняется или искажается слабо. Поэтому при координационном закреплении комплекса на оксиде алюминия, когда происходит формирование внутрисферных комплексов посредством замены одного или нескольких хлоридных лигандов аниона $[\text{PtCl}_6]^{2-}$ на гидроксильные группы носителя, наблюдается значительное уменьшение интенсивности и уширение пиков, либо ЯМР-сигналы не детектируются [86, 94, 95]. Данный механизм закрепления хлоридных комплексов платины наблю-

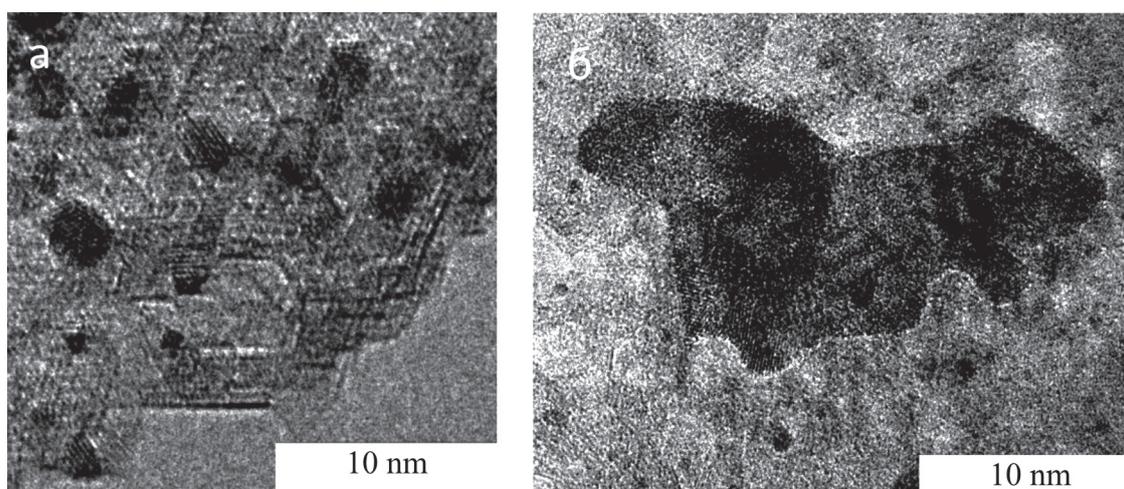


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки образцов (JEM-2100, JEOL):
 а) Pt/MgAlO_x (предшественник MgAl-CO_3) после восстановительной обработки при 450 °С, 2 час. Содержание металла 7,8 %; б) Pt/MgAlO_x (предшественник MgAl-OH) после восстановительной обработки при 450 °С, 2 час. Содержание металла 10,2 % [92]

дается при их адсорбции на СДГ с карбонатными противоионами MgAl-CO₃ (1) [96]. На поверхности были идентифицированы гидролизованные формы платиновых комплексов (согласно данным ЭСДО), однако, сигналы ¹⁹⁵Pt ЯМР адсорбированных комплексов получить не удалось.

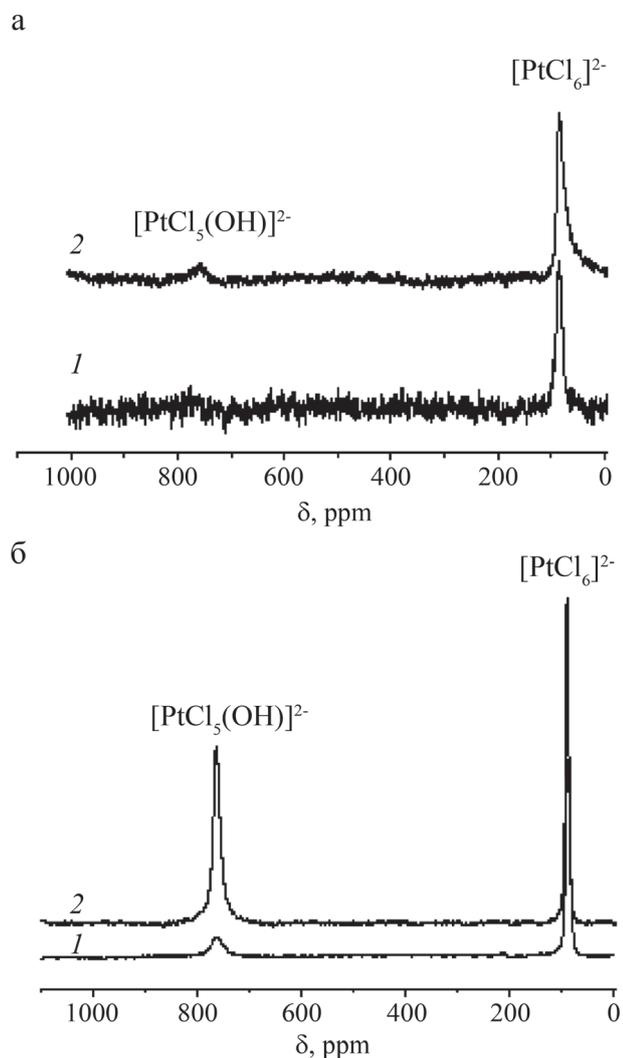


Рис. 3. Спектры ВМУ ЯМР ¹⁹⁵Pt (Avance400 Bruker) хлоридных комплексов платины (IV), адсорбированных на MgAl-OH:

а) Образцы с содержанием платины 2 масс. % (1) и 5 масс. % (2). Образцы высушены при 25 °С в течение 48 ч; б) образец с содержанием платины 10 масс. % высушен при 25 °С в течение 48 ч (1), высушен при 25 °С в течение 300 сут. (2) [96]

В то же время, при использовании в качестве носителя MgAl-OH в спектре ВМУ ЯМР ¹⁹⁵Pt (рис. 3) присутствуют сигналы, соответствующие хлоридному комплексу [PtCl₆]²⁻, и монозамещенному хлорогидроксикомплексу [PtCl₅(OH)]²⁻ [96]. Следовательно, закрепление комплексов платины (IV)

на поверхности данного носителя не вызывает заметных изменений в химическом составе комплекса и искажений его геометрии и, вероятно, осуществляется посредством электростатического взаимодействия между анионными комплексами и положительно заряженными бруситоподобными слоями (2). Следует отметить, что данные сигналы в спектрах ЯМР образцов [PtCl₆]²⁻/MgAl-OH присутствуют в широком диапазоне концентраций платины от 10 до 2 масс. % без уменьшения их интенсивности при длительном хранении образцов (рис. 3).

Установленное различие в механизмах закрепления и локализации предшественника на алюмомагниево СДГ с OH⁻ и CO₃²⁻ межслоевыми анионами приводит к формированию платиновых центров, различающихся дисперсным состоянием и каталитическими свойствами. Согласно хемосорбционным измерениям, независимо от содержания металла и условий предобработки, дисперсность платиновых частиц в образцах, полученных из карбонатного предшественника (Pt/MgAlO_x(CO₃²⁻)), выше, чем в образцах Pt/MgAlO_x(OH⁻), где закрепление хлорплатината осуществлялось преимущественно в межслоевом пространстве носителя [96]. В то же время, обладая меньшей дисперсностью платины, образец 0,3Pt/MgAlO_x(OH⁻) продемонстрировал более высокую конверсию пропана (рис. 4) при высоком уровне селективности образования пропилена а также являлся более стабильным.

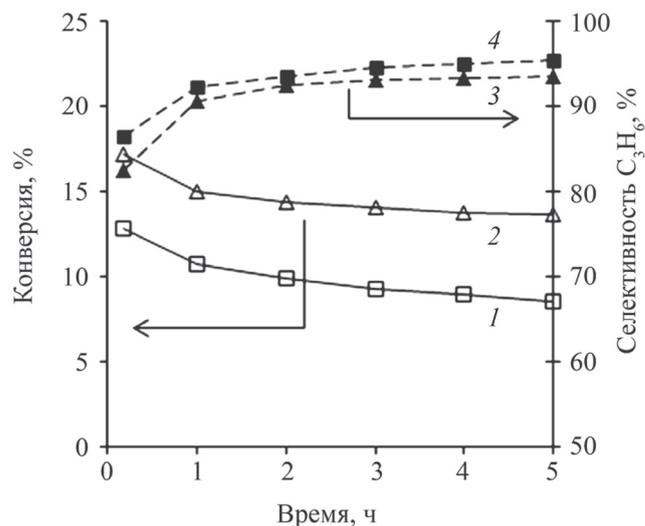


Рис. 4. Степень превращения пропана (1, 2) и селективность образования пропилена (3, 4) на образцах 0,3%Pt/MgAlO_x(CO₃²⁻) (1, 4) и 0,3%Pt/MgAlO_x(OH⁻) (2, 3) [96]

Для выяснения причин различной активности нанесенной платины в катализаторах, имею-

ших одинаковый химический состав, но полученных с использованием СДГ, различающихся ионообменными свойствами и механизмом взаимодействия металлокомплекс-носитель, был использован метод РФЭС. Использование излучения AgL_{α} позволило анализировать линию $Pt3d_{5/2}$ при исследовании образцов $2,0\%Pt/MgAlO_x(CO_3^{2-})$ и $2,0\%Pt/MgAlO_x(OH)$. Было установлено, что образец $2,0\%Pt/MgAlO_x(OH)$, полученный из негидролизованного хлоридного предшественника, локализованного в межслоевом пространстве, содержал преимущественно металлическую платину Pt^0 . В катализаторе $2,0\%Pt/MgAlO_x(CO_3^{2-})$, полученном из гидролизованных форм комплексов, преобладали окисленные формы платины, и отношение интегральных интенсивностей Pt^0/Pt^{2+} составляло 0,6.

Таким образом, проведенные исследования [92, 96] показали, что выбор межслоевого аниона при синтезе слоистых двойных гидроксидов позволяет влиять на механизм взаимодействия металлокомплекс-носитель и, тем самым, изменять область локализации предшественника активного компонента при его адсорбции. В результате при одинаковом химическом составе образцов $Pt/MgAlO_x$ могут быть получены частицы платины, различающиеся размером и электронным состоянием. При этом более высокая дегидрирующая активность катализатора, полученного из хлоридного предшественника, локализованного в межслоевом пространстве СДГ, может быть связана с большей долей металлической платины (Pt^0). В то же время в катализаторе, полученном из гидролизованных форм комплексов, преобладает платина в окисленном состоянии, близком к Pt^{2+} .

Влияние соотношения Mg/Al в двойных слоистых гидроксидов на формирование платиновых центров катализатора Pt/MgAlO_x

Соотношение двух и трехзарядных катионов в гидроксидных слоях является основным фактором, влияющим на емкость межслоевого пространства и прочность взаимодействия гидроксидных слоев с межслоевыми анионами. Соотношение металлов M^{2+}/M^{3+} , как правило, поддерживают в диапазоне 2–4, который обеспечивает стабильную структуру СДГ. При этом увеличение соотношения Mg^{2+}/Al^{3+} приводит к монотонным изменениям структурных характеристик СДГ: наблюдается смещение базальных рефлексов d_{003} и d_{006} в сторону меньших углов и, как следствие, увеличение параметра c . Это связано с уменьшением электростатического взаимодействия между положительно заряженными бруситоподобными слоями и межслоевыми пространствами [12]. Кроме того, проис-

ходит смещение рефлекса d_{110} в сторону меньших углов, что выражается в увеличении параметра решетки a в связи с различием в размерах ионных радиусов магния (0,078 нм) и алюминия (0,057 нм).

В зависимости от соотношения Mg^{2+}/Al^{3+} сорбционная емкость СДГ может как уменьшаться, так и увеличиваться. Результат является следствием одновременного влияния таких факторов, как увеличение объема межслоевого пространства вследствие уменьшения электростатического притяжения между слоями при уменьшении доли трехзарядного катиона и формирование оптимальной плотности заряда гидроксидных слоев при определенном соотношении металлов, обеспечивающей необходимую конфигурацию интеркалируемого аниона [97-101]. Следовательно, сорбционная емкость СДГ определяется не только соотношением M^{2+}/M^{3+} в бруситоподобных слоях, но и природой межслоевых и адсорбируемых анионов. При взаимодействии СДГ с анионными платиновыми комплексами (использовались СДГ-ОН с межслоевыми ОН-анионами, обладающими хорошими обменными свойствами [102]) по мере увеличения доли магния и уменьшения заряда гидроксидных слоев, наблюдалось уменьшение количества адсорбированных комплексов. Анализ значений предельной сорбции и констант сорбционного равновесия, полученных из соответствующих изотерм адсорбции, показал, что количество закрепленных комплексов близко стехиометрическому, исходя из предположения о интеркаливании комплексов в межслоевое пространство, а также учитывая общую формулу для СДГ и заряд гидроксидных слоев [102]. Следует отметить, что адсорбция $[PtCl_6]^{2-}$ на $MgAl-OH$, даже в значительных количествах, не привела к разрушению слоистой структуры. Согласно данным рентгенофазового анализа сохраняются все базальные рефлексы, характерные для $MgAl$ -СДГ, а увеличение межплоскостного расстояния d_{003} и параметра c по сравнению со значениями, характерными для $MgAl-OH$ с тем же соотношением Mg/Al , также согласуется с предположением о закреплении комплексных анионов $[PtCl_6]^{2-}$ в межслоевом пространстве посредством обмена с межслоевыми ОН-ионами. Теплоты адсорбции металлокомплексов не превышали 17–19 кДж/моль, что указывает на наличие слабых сил взаимодействия между алюмомагниевыми гидроксидными слоями и $[PtCl_6]^{2-}$. Однако при близком содержании интеркалированного комплекса увеличение доли алюминия в гидроксидных слоях (и, следовательно, увеличение избыточного положительного заряда), привело к уменьшению межплоскостного расстояния, что может быть следствием увеличения прочности взаимодействия металлокомплекс-носитель. Дан-

ный эффект в дальнейшем способен влиять на процесс формирования частиц нанесенной платины. Так, с использованием метода ТПВ было установлено, что по мере увеличения доли алюминия от 0,2 (Mg/Al=4) до 0,33 (Mg/Al=2) и соответствующего роста величины положительного заряда слоя наблюдалось затруднение процесса восстановления платины: максимум ТПВ-пика смещался от 205 до 240 °С. При этом, несмотря на более высокую температуру восстановления, усиление взаимодействия металлокомплекс-носитель привело к формированию более дисперсных частиц платины. Различия в дисперсности определило и различие в активности полученных образцов. Из представленных на рис. 5 зависимостей значений степени превращения пропана и селективности образования пропилена от времени реакции следует, что наибольшие значения конверсии в течение всего времени эксперимента наблюдались для образца с максимальным содержанием алюминия и максимальной дисперсностью платины (D=44 %). По мере снижения дисперсности и уменьшения количества реакционных центров происходило снижение активности.

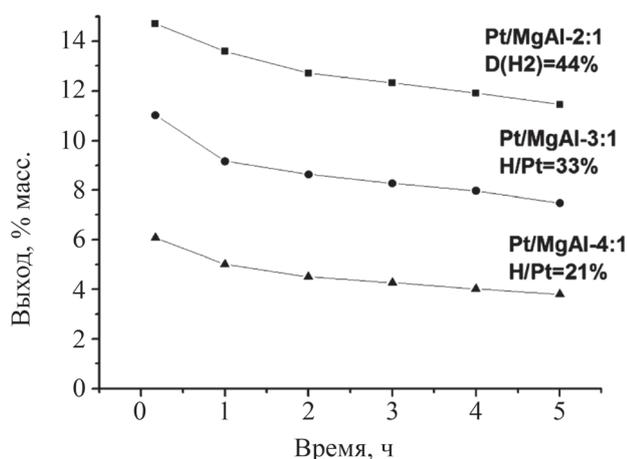


Рис. 5. Выход пропилена в зависимости от времени реакции для катализаторов 0.3%Pt/MgAlO_x с различным соотношением Mg/Al

Условия реакции: $T=550\text{ }^{\circ}\text{C}$, $P=0,1\text{ МПа}$, $H_2/C_3H_8=0,25$ (мол.), $WHSV=4,0\text{ ч}^{-1}$ [102]

Следует отметить, что от соотношения M^{2+}/M^{3+} в СДГ зависит не только состояние платиновых центров, но и текстурные и кислотно-основные свойства катализатора [103-107]. Так, по мере уменьшения прочности взаимодействия гидроксидных слоев с межслоевыми анионами при увеличении содержания магния происходит уменьшение удельной поверхности и суммарного объема пор алюмомагниевого оксидов, а также смеще-

ние максимумов кривых распределения пор по размерам в область меньших значений диаметров пор [102]. А анализ изотерм адсорбции CO_2 показал, что более высокой емкостью по диоксиду углерода и, следовательно, большим количеством основных центров характеризуется образец с максимальным содержанием магния Mg/Al=4. Хотя при увеличении температуры вакуумирования общее количество адсорбированного CO_2 , уменьшается, но даже в наиболее жестких условиях (вакуумирование при 300 °С) остаются заполненными центры прочной хемосорбции [102, 103].

Высокая основность носителя важна не только для модифицирования свойств платины [103-107], но и для подавления побочных реакций, что в большей степени актуально для превращений молекул большей молекулярной массы. Так, для дегидрирования высших алканов, например, декана [103], при использовании высокоактивной алюмоплатиновой системы селективность образования целевых n-деценов составляет лишь 6 %. Основными продуктами превращения являются изодеканы и продукты гидрогенолиза C–C-связей, а содержание диенов (продуктов последовательного дегидрирования) достигает 3 %. Такой состав продуктов обусловлен, в первую очередь, свойствами оксида алюминия – присутствием кислотных центров на его поверхности, способных катализировать реакции скелетной изомеризации и крекинга, а также реакции олигомеризации и полимеризации олефиновых углеводородов, способствующие коксообразованию [108]. При использовании алюмомагниевого систем основным продуктом превращения являются n-децены. А по мере увеличения основности носителя при росте соотношения Mg/Al доля всех побочных продуктов уменьшается: наблюдается не только уменьшение выхода продуктов крекинга и подавление скелетной изомеризации декана, но и уменьшение образования диеновых углеводородов. Последнее является следствием влияния природы носителя на адсорбционные и электронные свойства нанесенной платины [104-107].

4. Модифицирование свойств нанесенной платины при введении катиона-модификатора в структуру СДГ

В последнее время особое внимание уделяется носителям на основе СДГ, в которых катионы алюминия или магния частично заменены другими элементами, способными не только влиять на характеристики носителя (текстурные параметры, кислотно-основные свойства), но и модифицировать свойства нанесенного металла, в частности,

платины. Использование таких носителей для синтеза катализаторов дегидрирования алканов является предпочтительным, поскольку способствует повышению селективности реакции и снижает коксообразование. К типичным модификаторам, которые используются для увеличения селективности действия и стабильности катализаторов, являются такие элементы, как Sn, Zn, Ge, Pb, In и Re [57-64, 109]. В данном ряду природа промотирующего действия наиболее подробно изучена для олова, поскольку данная композиция широко использовалась в риформинге бензина, дегидрировании алканов, где демонстрировала более высокую активность и стабильность по сравнению с монометаллическим платиновым катализатором [110]. Предполагается, что олово образует с платиной биметаллические сплавы различного состава, которые способствуют диссоциативной адсорбции алканов и ослабляют адсорбцию целевых продуктов – ароматических углеводородов и алкенов. Биметаллические системы традиционно получают последовательной или совместной пропиткой носителя растворами предшественников металлов, а также с использованием биметаллических комплексов [111-115].

Более перспективным методом введения модификатора является его добавление в структуру носителя. Так, в отдельных исследованиях [57-64] для модифицирования свойств платины катионы индия, галлия, иридия вводились в состав MgAl-СДГ на стадии соосаждения гидроксидов. В работах [116-118] также был выполнен синтез СДГ, в которых катионы алюминия или магния были частично или полностью заменены на катионы переходных металлов цинка, галлия, олова, способных модифицировать свойства платины при получении соответствующих катализаторов. В качестве модельных реакций для оценки влияния состава носителя на дегидрирующую активность платины использовались реакции дегидрирования пропана и *n*-декана.

Было установлено [116], что при замене алюминия на галлий структура СДГ сохраняется не только во всем диапазоне соотношений Ga/(Ga+Al)=0; 0,1; 0,3; 0,5; 0,9; 1,0; но и при варьировании природы межслоевых анионов CO₃²⁻, OH или [PtCl₆]²⁻ в ходе синтеза катализаторов. Наблюдаемые изменения структурных параметров – рост параметра решетки *a* – вызваны уменьшением в бруситоподобных слоях доли Al³⁺ и увеличением доли Ga³⁺, имеющего больший ионный радиус, (*R*_{Al}=0,0535 нм; *R*_{Ga}=0,062 нм), и свидетельствуют о встраивании галлия в структуру гидроксидной и оксидной фаз. При этом не наблюдалось заметного влияния на текстурные характеристики

и основные свойства оксидных носителей, формирующихся из СДГ. В то же время, присутствие галлия в составе носителя привело к повышению активности Ga-содержащих катализаторов в превращении пропана при сохранении высокой селективности образования пропилена и подавлении реакции гидрогенолиза C–C-связей (рис. 6а). В работе [116] отмечено отсутствие выраженного влияния содержания галлия на адсорбционные и каталитические характеристики металлических частиц: в образцах MgAl(Ga)-СДГ в широком диапазоне соотношений Ga/(Ga+Al) происходило формирование активных центров с близкими свойствами. При нанесении платины посредством интеркалирования хлоридных комплексов Pt(IV) в межслоевое пространство СДГ и последующих окислительных и восстановительных обработках происходило образование высокодисперсных частиц нанесенной платины, характеризующихся низкой способностью к хемосорбции CO и H₂. В качестве причины изменения адсорбционных свойств платины авторы рассматривают ее взаимодействие с галлием, который частично восстанавливается в условиях предварительной обработки и реакции дегидрирования пропана [116]. Возможно, именно предложенный способ закрепления металла посредством интеркалирования металлокомплексного предшественника в межслоевое пространство СДГ позволяет реализовать взаимодействие платины с равномерно распределенным в структуре носителя модификатором даже при минимальном его содержании. В данном случае при Ga/(Ga+Al)=0,1 и общем содержании галлия в катализаторе 4 масс. %.

При замене катионов Al³⁺ на Sn⁴⁺ фазовооднородный продукт – СДГ-MgAl(Sn) – образуется при соотношении Sn/(Sn+Al) менее 0,3. При более высоком содержании олова кроме СДГ происходило формирование дополнительной фазы гексагидроксостанната(IV) магния Mg(Sn(OH)₆) [118]. Было установлено, что введение олова в состав слоёв СДГ не приводит к уменьшению основных свойств носителя и оказывает значительное влияние на дегидрирующие свойства платиновых центров (рис. 6б, 7). И конверсия пропана, и конверсия *n*-декана на катализаторах 0,3%Pt/MgAl(Sn)O_x экстремально зависели от содержания олова в носителе. Для дегидрирования *n*-декана оптимальным соотношением Sn/(Sn+Al) являлось 0,05, при котором наблюдался максимальный выход олефинов и минимальный выход продуктов крекинга и изомеризации (рис. 7). По величине выхода олефинов полученный катализатор был сопоставимым с промышленным катализатором дегидрирования высших алканов ДЕН-11, но значительно превосходил его по селективности, благодаря уменьшению об-

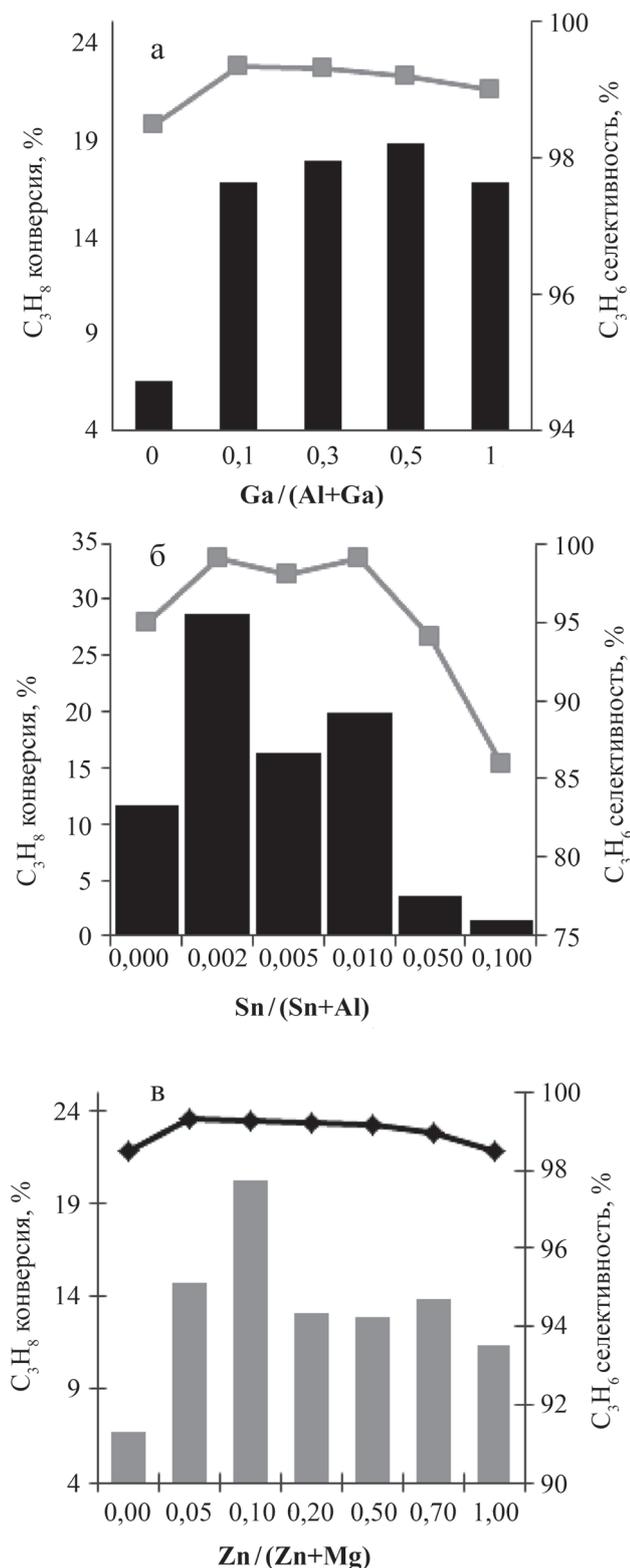


Рис. 6. Зависимости конверсии пропана и селективности образования пропилена от содержания модификатора для образцов 0,3%Pt/MgAl(M)O_x, M=Ga, Sn, Zn

Условия реакции: проточный реактор, T=550 °C, P=1 атм, H₂/C₃H₈=0,25, массовая скорость подачи сырья 8 г/(г_{кат} ч).

Условия предварительной обработки: прокаливание при 550 °C, восстановление при 550 °C

разования побочных продуктов в выбранных условиях тестирования. Для достижения максимальной активности в дегидрировании пропана необходимо меньшее содержание олова, и оптимальным является соотношение Sn/(Sn+Al), равное 0,002 (рис. 6б).

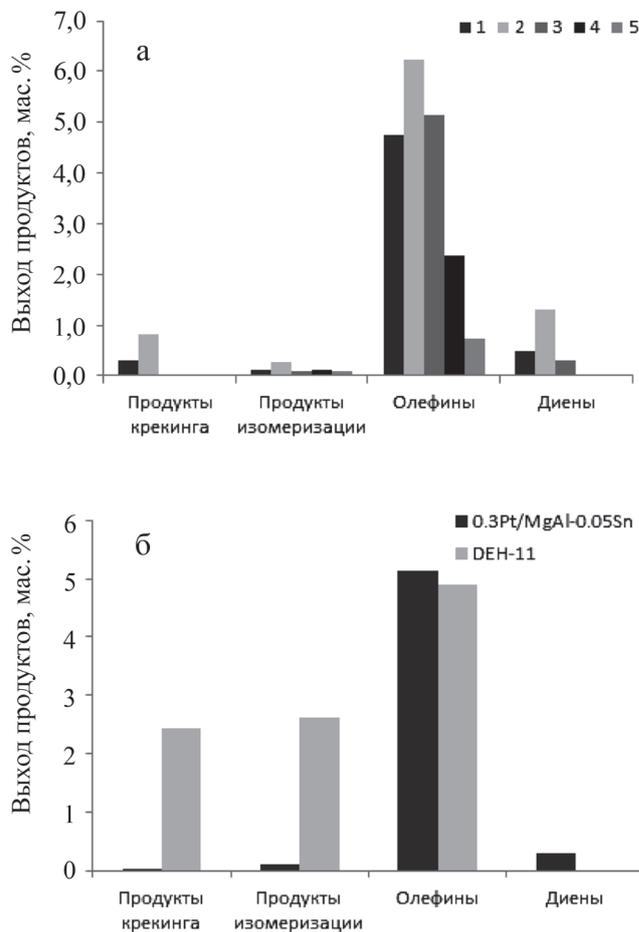


Рис. 7. Диаграмма зависимости выхода продуктов дегидрирования n-декана:

а) для образцов 0,3%Pt/MgAlSn_x с разным содержанием олова в носителе Sn/(Sn + Al): 1 – 0; 2 – 0,01; 3 – 0,05; 4 – 0,10; 5 – 0,30; б) для промышленного катализатора DEH-11 и синтезированного в данной работе 0,3%Pt/MgAl(0,05Sn)O_x [118]

При использовании в качестве модификатора цинка также было установлено, что получение фазово-однородных СДГ и оксидов возможно только при ограниченном содержании цинка, когда его доля в составе двухвалентных металлов Zn/(Zn+Mg) не превышает 0,5 [119]. При большем содержании присутствие дополнительной обогащенной цинком фазы способно существенно влиять на текстурные параметры носителя, увеличи-

вая долю мелких мезопор диаметром менее 5 нм. Кроме того, это приводит к уменьшению основных свойств носителя, что в условиях высокотемпературной реакции инициирует реакции образования продуктов большей молекулярной массы и способствует дезактивации катализатора.

Таблица

Влияние содержания цинка в составе СДГ на лигандное окружение и электронное состояние платины

Zn/(Zn+Mg)	E_{cb} Pt3d _{5/2} , эВ	N(O)	N(Pt)	N(Zn)
0	2122,4	2,7	6,0	–
0,1	2122,7	2,7	1,2	1,8
0,5	2121,5	0,5	–	10,7
0,7	2121,4	0,5	–	10,4
Pt фольга	2121,8			

Было установлено [117], что присутствие цинка в составе носителя способно оказывать заметное влияние на процесс формирования частиц нанесенной платины, на ее адсорбционные и каталитические свойства. При восстановлении платины из закрепленных на носителе оксидных форм и частичного восстановления цинка, катализируемого платиной, происходит формирование нанесенных биметаллических частиц, состав которых и степень взаимодействия с носителем зависят от содержания цинка. Анализ данных, полученных комплексом методов, позволил сделать вывод, что в результате предложенного подхода к модифицированию платины (предварительное встраивание элемента-модификатора в структуру носителя) наблюдаются и геометрический, и лигандный эффекты. Реализация геометрического эффекта подтверждается результатами исследования данной системы методами EXAFS и просвечивающей микроскопии. Наблюдается как увеличение доли атомов цинка в координационной сфере платины, так и уменьшение размеров частиц нанесенного металла (табл.). В результате происходит рост дегидрирующей активности катализатора и подавление реакций гидрогенолиза C-C-связей. Лигандный эффект проявляется в изменении электронного состояния платины. Исследование цинк-содержащих катализаторов методом РФЭС показало [117], что присутствие цинка стабилизирует основную часть платины в активном металлическом состоянии, а смещение полосы Pt3d_{5/2} в область более низких значений энергий предполагает возможность реализации взаимодействия Pt^{δ-}-Zn^{δ+}. Следствием такого взаимодействия, вероятно, могут являться как наблюдаемая низкая спо-

собность платины к хемосорбции тестовых молекул H₂ и CO, так и более легкая десорбция целевого продукта пропилена, что важно для поддержания стабильной работы катализатора.

Заключение

Рассмотрены существующие направления и перспективы использования носителей слоистой структуры (слоистых двойных гидроксидов) для синтеза нанесенных металлических катализаторов и преимущества таких катализаторов в реакциях различного типа. Возможность варьирования химического состава СДГ (катионных слоев, межслоевого пространства) без разрушения структуры материала позволяет регулировать его адсорбционные и кислотно-основные свойства, селективно реализовать различные механизмы закрепления предшественника активного компонента для получения высокодисперсных и стабильных нанесенных катализаторов.

На примере системы Pt/MgAl(M)-СДГ предложены подходы к формированию частиц нанесенной платины с заданными свойствами посредством изменений в анионном и катионном составе СДГ. Введение противоиона с хорошими обменными свойствами способствует закреплению хлоридных комплексов платины (IV) в межслоевом пространстве СДГ посредством электростатического взаимодействия с бруситоподобными слоями (формирование внешнесферных комплексов). Последующее восстановление платины в стесненных условиях слоистой структуры приводит к формированию платиновых центров, характеризующихся более высокой активностью и стабильностью в условиях модельной реакции дегидрирования пропана.

Увеличение доли алюминия в гидроксидных слоях вызывает рост плотности положительного заряда, что приводит не только к адсорбции большего количества анионных комплексов платины, но и к более прочному их взаимодействию со слоистым носителем. Вследствие этого последующая восстановительная обработка позволяет получать частицы платины, обладающие более высокой дисперсностью и дегидрирующей активностью.

Эффективным приемом, направленным на повышение селективности реакции и снижение коксообразования является модифицирование свойств нанесенной платины посредством введения специально подобранных катионов переходных металлов в структуру носителя. Влияние модификатора объяснено реализацией геометрического и лигандного эффектов. Увеличение доли атомов металламодификатора в координационной сфере платины и уменьшение размеров частиц нанесенного ме-

талла способствуют росту дегидрирующей активности катализатора и подавлению реакций гидрогенолиза С-С-связей. Изменение электронного состояния платины и, как следствие, более легкая десорбция целевого алкена важны для поддержания стабильной работы катализатора.

Предложенные подходы могут быть использованы при закреплении металлокомплексов различного состава и геометрии для получения металлических центров катализатора и полиметаллических композиций с заданными свойствами для широкого круга реакций.

Авторы выражают благодарность Степановой Л.Н., Маевской О.В., Талзи В.П., Гуляевой Т.И., Куреевой Т.В., Шиловой А.В. Леонтьевой Н.Н., Савельевой Г.Г. (ИППУ СО РАН), Калинкину А.В., Нуровскому А.И., Зайковскому В.И., Бухтиярову В.И. (ИК им. Г.К. Борескова СО РАН), Эренбургу С.Б., Трубиной С.В. (ИНХ СО РАН) за участие в получении и обсуждении представленных результатов.

При выполнении экспериментов было использовано оборудование Омского регионального центра коллективного пользования СО РАН.

Литература

1. Feng G.L., Li Z.Z., Ning A., Dong S.T., Wei H.Y., Chun H.Z. *J. Porous Mater.* 2015. v. 22. Iss. 4. p. 927–937.
2. Roth W.J., Gil B., Makowski W., Marszalek B., Eliášová P. *Chem. Soc. Rev.* 2016. v. 45. p. 3400–3438.
3. Saha S., Ray S., Acharya R., Chatterjee T.K., Chakraborty J. *Applied Clay Science.* 2017. v. 135. p. 493–509.
4. Zhang K., Xu Zhi P., Lu J., Tang Z.Y., Zhao H.J., Good D.A., Wei M.Q. *International Journal of Molecular Sciences.* 2014. v. 15(5). p. 7409–7428.
5. Oh J.-M., Park D.-H., Oh Y.-J., Choi S.-J., Park M.-C., Choy J.-H. *Clay Science.* 2011. v. 15(3). p. 111–115.
6. Zubair M., Daud M., McKay G., Shehzad F., Al-Harathi M.A. *Applied Clay Science.* 2017. v. 143. p. 279–292.
7. Yang Z., Wang F., Zhang C., Zeng G., Tan X., Yu Z., Zhong Y., Wang H., Cui F. *RSC Advances.* 2016. v. 6(83). p. 79415–79436.
8. Yan K., Liu Y., Lu Y., Chai J., Sun L. *Catalysis Science & Technology.* 2017. v. 7(8). p. 1622–1645.
9. Takehira K. *Applied Clay Science.* 2017. v. 136. p. 112–141.
10. Feng J., He Y., Liu Y., Du Y., Li D. *Chemical Society Reviews.* 2015. v. 44(15). p. 5291–5319.
11. Fan G., Li F., Evans D.G., Duan X. *Chemical Society Reviews.* 2014. v. 43(20). p. 7040–7066.
12. Cavani F., Trifirò F., Vaccari A. *Catal. Today.* 1991. v. 11. p. 173–301.
13. Sideris P.J., Nielsen U.G., Gan Z., Grey C.P. *Science.* 2008. v. 321. p. 113–117.
14. Tian R., Liang R., Wei M., Evans D.G., Duan X. *Struct Bond.* 2017. v. 172. p. 65–84.
15. Desigaux L., Belkacem M.B., Richard P., Cellier J., Leone P., Cario L., Leroux F., Gueho C.T., Pitard B. *Nano Lett.* 2006. v. 6. p. 199–204.
16. Fogg M., Rohl A.L., Parkinson G.M., O’Hare D. *Chem. Mater.* 1999. v. 11. p. 1194–1200.
17. Nishimura S., Takagaki A., Ebitani K. *Green Chem.* 2013. v. 15. p. 2026–2042.
18. Roelofs J.C.A.A., Lensveld D. J., van Dillen A. J., de Jong K.P. *J. Catal.* 2001. v. 203. p. 184–191.
19. Feng J.T., Lin Y.J., Evans D.G., Duan X., Li D.Q. *J. Catal.* 2009. v. 266. p. 351–358.
20. Guo X.X., Zhang F.Z., Evans D.G., Duan X. *Chem. Commun.* 2010. v. 46. p. 5197–5210.
21. Miao M.Y., Feng J.T., Jin Q., He Y.F., Liu Y.N., Du Y.Y., Zhang N., Li D.Q. *RSC Adv.* 2015. v. 5. p. 36066–36074.
22. He S., An Z., Wei M., Evans D.G., Duan X. *Chem. Commun.* 2013. v. 49. p. 5912–5920.
23. Xu Z.P., Zhang J., Adebajo M.O., Zhang H., Zhou C.H. *Appl. Clay Sci.* 2011. v. 53. p. 139–150.
24. Xiang X., Hima H. I., Wang H., Li F. *Chem. Mater.* 2008. v. 20. p. 1173–1182.
25. Tan Y., Sun D., Chen L., Li C.C. *New J. Chem.* 2016. p. 8364–8370.
26. Shirotori M., Nishimura S., Ebitani K. *Catal. Sci. Technol.* 2016. p. 8200–8211.
27. Liu Y., Feng J., He Y., Sun J., Li D. *Catal. Sci. Technol.* 2015. p. 1231–1240.
28. He J., Yang Z., Zhang L., Li Y., Pan L. *International journal of hydrogen energy.* 2017. v. 42. p. 9930–9937.
29. Mitsudome T., Noudjima A., Mizugaki T., Jitsukawa K., Kaneda K. *Green Chem.* 2009. v. 11. p. 793–797.
30. Mitsudome T., Noudjima A., Mizugaki T., Jitsukawa K., Kaneda K. *Adv. Synth. Catal.* 2009. v. 351. p. 1890–1896.
31. Wang L., Zhang J., Meng X.J., Zheng D.F., Xiao F.S. *Catal. Today.* 2011. v. 175. p. 404–410.
32. Liu P., Li C., Hensen E.J.M. *Chem. – Eur. J.* 2012. v. 18. p. 12122–12129.
33. Takagaki A., Tsuji A., Nishimura S., Ebitani K. *Chem. Lett.* 2011. v. 40. p. 150–152.
34. Li L., Dou L.G., Zhang H. *Nanoscale.* 2014. v. 6. p. 3753–3763.
35. Liu P., Degirmenci V., Hensen E.J.M. *J. Catal.* 2014. v. 313. p. 80–91.
36. Li L., Chen Q., Zhang Q., Shi J.J., Li Y.S., Zhao W.R., Shi J.L. *Catal. Commun.* 2012. v. 26. p. 15–18.
37. Huo Y., Zhu L., Sun Y. *Advanced Materials Research.* 2013. v. 641–642. p. 169–173.
38. Motokura K., Nishimura D., Mori K., Mizugaki T., Ebitani K., Kaneda K. *J. Am. Chem. Soc.* 2004. v. 126. p. 5662–5663.
39. Nishimura T., Kakiuchi N., Inoue M., Uemura S. *Chem. Commun.* 2000. p. 1245–1246.
40. Kakiuchi N., Maeda Y., Nishimura T., Uemura S. *J. Org. Chem.* 2001. v. 66. p. 6620–6625.
41. Sahoo M., Parida K.M. *Appl. Catal. A.* 2013. v. 36. p. 460–461.

42. Chen T., Zhang F.Z., Zhu Y. Catal. Lett. 2013. v. 143. p. 206–218.
43. Sangeetha P., Shanthi K., Rao K.S.R., Viswanathan B., Selvam p. Appl. Catal. A. 2009. v. 353. p. 160–165.
44. Sangeetha P., Seetharamulu P., Shanthi K., Narayanan S., Rao K.S.R. J. Mol. Catal. A: Chem. 2007. v. 273. p. 244–249.
45. Francova D., Tanchoux N., Tichit D., Coq B., Trems P., Prinetto F., Ghiotti G. Microporous Mesoporous Mater. 2007. v. 99. p. 118–125.
46. Nikolopoulos A.A., Jang B.W.L., Spivey J.J. Appl. Catal. A. 2005. v. 296. p. 128–136.
47. Motokura K., Fujita N., Mori K., Mizugaki T., Ebitani K., Kaneda K. Tetrahedron Lett. 2005. v. 46. p. 5507–5510.
48. Tathod A., Kane T., Sanil E.S. Dhepe P.L. J. Mol. Catal. A: Chem. 2014. v. 90. p. 388–389.
49. Xiang X., He W.H., Xie L.S., Li F. Catal. Sci. Technol. 2013. v. 3. p. 2819–2827.
50. Zhao Z-J, Chiu C., Gong J. Chem. Sci. 2015. v. 6. p. 4403–4425.
51. Sattler J.J.H.B., Ruiz-Martinez J., Santillan-Jimenez E., Weckhuysen B.M. Chem. Rev. 2014. v. 114 (20). p. 10613–10653.
52. Vora B.V. Top. Catal. 2012. v. 55. p. 1297–1308.
53. Nawaz Z. Reviews in Chemical Engineerin. 2015. v. 31(5). p. 413–436.
54. Bocanegra S. A., de Miguel S. R., Borbath I., Margitfalvi J. L., Scelza O.A. J. Mol. Catal. A. 2009. v. 301. p. 52–60.
55. Yu C., Xu H., Ge Q., Li W. J. Mol. Catal. A. 2007. v. 266. p. 80–87.
56. Zhang S., Zhou Y., Zhan Y., Huang L. Catal. Lett. 2010. v. 135. p. 76–82.
57. Galvita V., Siddiqi G., Sun P., Bell A.T. J. Catal. 2010. v. 271. p. 209–219.
58. Sun P., Siddiqi G., Chi M., Bell A.T. J. Catal. 2010. v. 274. p. 192–199.
59. Siddiqi G., Sun P., Galvita V., Bell A.T. J. Catal. 2010. v. 274. p. 200–206.
60. Sun P., Siddiqi G., Vining W.C., Chi M., Bell A.T. J. Catal. 2011. v. 282. p. 165.
61. Wu J., Peng Z., Sun P., Bell A.T. Appl. Catal. -Gen. 2014. v. 470. p. 208–214.
62. Wu J., Peng Z., Bell A.T. J. Catal. 2014. v. 311. p. 161–168.
63. Wu J., Sharada S.M., Ho C., Hauser A.W., Head-Gordon M., Bell A.T. Appl. Catal. -Gen. 2015. v. 506. p. 25–32.
64. Shylesh S., Kim D., Gokhale A.A., Canlas C.G., Struppe J.O., Ho C.R., Jadhav D., Yeh A., Bell A.T. Ind. Eng. Chem. Res. 2016. v. 55. p. 10635–10644.
65. Armendariz H., Guzmán A., Toledo J. A., Llanos M.E., Vázquez A., Aguilar-Ríos G. Appl. Catal. A. 2001. v. 211. p. 69–80.
66. Sikander U., Sufian S., Salam M.A. International journal of hydrogen energy. 2017. v. 42. p. 19851–19868.
67. Chubar N., Gilmour R., Gerda V., Mičušík M., Omas-tova M., Heister K., Man P., Fraissard J., Zaitsev v. Advances in Colloid and Interface Science. 2017. v. 245. p. 62–80.
68. Conterosito E., Gianotti V., Palin L., Boccaleri E., Viterbo D., Milanese M. Inorg. Chim. Acta. 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ica.2017.08.007>
69. Richardson I.G. Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater. 2013. v. 69. p. 150–162.
70. Kostadinova D., Cenacchi Pereira A., Lansalot M., D’Agosto F., Bourgeat-Lami E., Leroux F., et al. Beilstein J. Nanotechnol. 2016. v. 7. p. 2000–2012.
71. Chmielarz L., Kustrowski P., Rafalska-Łasocha A., Dziembaj R. Thermochim Acta. 2002. v. 395(1). p. 225–236.
72. Kustrowski P., Sulkowska D., Chmielarz L., Rafalska-Łasocha A., Dudek B., Dziembaj R. Microporous Mesoporous Mater. 2005. v. 78(1). p. 11–22.
73. Stepanova L.N., Mironenko R.M., Belskaya O.B., Likhobolov V.A. Catal. Sustain. Energy. 2017. v. 4. p. 8–16.
74. Rossi P.F., Busca G., Lorenzelli V., Waqif M., Saur O., Lavalley J.C. Langmuir. 1991. v. 7(11). p. 2677–2681.
75. Kustrowski P., Chmielarz L., Bozek E., Sawalha M., Roessner F. Mater Res Bull. 2004. v. 39(2). p. 263–81.
76. Yamaguchi K., Ebitani K., Yoshida T., Yoshida H., Kaneda K. J. Am. Chem. Soc. 1999. v. 121(18). p. 4526–4527.
77. Xu Z., Zeng H. J. Phys. Chem. B, 2001. v. 105(9). p. 1743–1749.
78. Yu G., Zhou Y., Yang R., Wang M., Shen L., Li Y., et al. J. Phys. Chem. C. 2015. v. 119. p. 12325–12334.
79. Hincapié G., López D., Moreno A. Catalysis Today. 2017. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2017.05.052>.
80. Chubar N., Vyalikh A., Costa F.R., Wagenknecht U., Heinrich G., Massiot D., Scheler U. J. Phys. Chem. C, 2009. v. 113. p. 21308–21313.
81. Petersen L.B., Lipton A.S., Zorin V., Nielsen U.G. J. Solid State Chem. 2014. v. 219. p. 242–246.
82. Sideris P.J., Nielsen U.G., Gan Z., Grey C.P. Science. 2008. v. 321. p. 113–117.
83. Sideris P.J., Blanc F., Gan Z., Grey C.P. Chem. Mater. 2012. v. 24. p. 2449–2461.
84. Chubar N., Gerda V., Megantari O., Mičušík M., Omas-tova M., Heister K., et al. Chem. Eng. J. 2013. v. 234. p. 284–99.
85. Бельская О.Б., Дуплякин В.К. Рос. Хим. журнал (ЖРХО им. Д.И. Менделеева). 2007. т. LI. №4. с. 29–37.
86. Belskaya O.B., Duplyakin V.K., Likhobolov V.A. Smart Nanocomposites. 2011. v. 1. No. 2. p. 99–133.
87. He J., Wei M., Li B., Kang Y., Evans D.G., Duan X. Struct Bond. 2006. v. 119. p. 89–119.
88. Theiss F.L., Ayoko G.A., Frost R.L. Applied Surface Science. 2016. v. 383. p. 200–213.
89. Qu J., Zhang Q., Li X., He X., Song S. Applied Clay Science. 2016. v. 119. p. 185–192.
90. Gutmann N., Muller B. J. Solid State Chem. 1996. v. 122. No. 1. p. 214–220.
91. Costa D.G., Rocha A.B., Souza W.F., X. Chiaro S.S., Leitão A.A. J. Phys. Chem. 2012. v. 116. p. 13679–13687.
92. Бельская О.Б., Гуляева Т.И., Леонтьева Н.Н., Зайковский В.И., Ларина Т.В., Киреева Т.В., Доронин В.П., Лихоболов В.А. Кинетика и катализ. 2011. т. 52. № 6. с. 899–909.
93. Forano C., Hibino T., Leroux F., Taviot-Gue’ Ho C. Handbook of Clay Science Edited by F. Bergaya, B.K.G. Theng and G. Lagaly. 2006. v. 1 Chapter 13.1. p. 1021–2095.

94. Shelimov B.N., Lambert J.-F., Che M., Didillon B. J. Catal. 1999. v. 185. No. 2. p. 462–478.
95. Shelimov B.N., Lambert J.-F., Che M., Didillon B. J. Molec. Catal. A. 2000. v. 158. No. 1. p. 91–99.
96. Бельская О.Б., Гуляева Т.И., Талзи В.П., Казаков М.О., Низовский А.И., Калинин А.В., Бухтияров В.И., Лихолобов В.А. Кинетика и катализ. 2014. v. 55. No. 6. p. 792–798.
97. Parashar P., Sharma V., Agarwal D.D., Richhariya N. Mater. Lett. 2012. v. 74. p. 93–95.
98. Wan D., Qu D., Xiao H., Liu Y., Lu T., Xu W. Adv. Mater. Res. 2011. v. 233–235. p. 420–426.
99. Wana D., Liu H., Liu R., Qua J., Li S., Zhang J. Chem. Eng. J. 2012. v. 195–196. p. 241–247.
100. Zhanga G., Wub T., Li Y., Huang X., Wanga Y., Wanga G. Chem. Eng. J. 2012. v. 191. p. 306–313.
101. Chaoa Y.-F., Leeb J.-J., Wanga S.-L. J. Hazar. Mater. 2009. v. 165. p. 846–852.
102. Степанова Л.Н., Бельская О.Б., Леонтьева Н.Н., Лихолобов В.А. Journal of Siberian Federal University. Chemistry. 2012 5. v. 4. p. 361–375.
103. Бельская О.Б., Степанова Л.Н., Гуляева Т.И., Голинский Д.В., Белый А.С., Лихолобов В.А. Кинетика и катализ. 2015. т. 56. No. 5. с. 663–671.
104. Clarke J.K.A., Bradley M.J., Garvie L.A.J., Craven A. J., Baird T. J. Catal. 1993. v. 143. p. 122–137.
105. Recchia S., Dossi C., Poli N., Fusi A., Sordelli L., Psaro R. J. Catal. 1999. v. 184. p. 1–4.
106. Kazansky V.B., Borovkov V.Yu. Catal. Lett. 1993. v. 19. p. 327–331.
107. Bednarova L., Lyman C.E., Rytter E., Holmen A. J. Catal. 2002. v. 211. p. 335–346.
108. Kogan S.B. Int. Rev. Chem. Eng. 2014. v. 6. №1. p. 22–30
109. De Miguel S., Castro A., Scelza O., Fierro J.L.G., Soria J. Catal. Lett. 1996. v. 36. p. 201–206.
110. Sinfelt J.M., in: J.R. Anderson, M. Boudart (Eds.), Catalysis, Science and Technology, 1, Springer, Heidelberg. 1981. p. 257.
111. Yu C., Ge Q., Xu H., Li W. Appl. Catal. A-Gen. 2006. v. 315. p. 58–67.
112. Corro G., Fierro J.L.G., Romero F.B. Catal. Commun. 2006. v. 7. p. 867–874.
113. Balakrishnan K., Schwank J. J. Catal. 1992. v. 13. p. 491–499.
114. Baronetti G.T., Miguel S.R., Scelza O.A., Fritzler M.A., Castro A.A. Appl. Catal. 1985. v. 19. p. 77–85.
115. Антонов П.Г., Кукушкин Ю.Н., Штреле В.Г., Костиков Ю.П., Егоров Ф.К. ЖНХ. 1982. т. 27. вып. 12. с. 3130–3136.
116. Бельская О.Б., Степанова Л.Н., Гуляева Т.И., Леонтьева Н.Н., Зайковский В.И., Саланов А.Н., Лихолобов В.А. Кинетика и катализ. 2016. т. 57. №4. с. 554–565.
117. Belskaya O.B., Stepanova L.N., Gulyaeva T.I., Erenburg S.B., Trubina S.V., Kvashnina K., Nizovskii A.I., Kalinkin A.V., Zaikovskii V.I., Bukhtiyarov V.I., Likhobolov V.A. Journal of Catalysis. 2016. v. 341. p. 13–23.
118. Степанова Л.Н., Бельская О.Б., Лихолобов В.А. Химия в интересах устойчивого развития. 2016. т. 24. с. 61–67.
119. Бельская О.Б., Леонтьева Н.Н., Гуляева Т.И., Черепанова С.В., Талзи В.П., Дроздов В.А., Лихолобов В.А. Известия Академии наук. Серия химическая. 2013. №11. с. 2349–2361.