

УДК 544.47

КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРИРОВАНИЯ НИТРОБЕНЗОЛА НА ОСНОВЕ ПАЛЛАДИЯ, НАНЕСЕННОГО НА ОПОКУ ИЛИ ДИАТОМИТ

© 2025 г. Е. В. Шувалова¹, С. И. Помогайло^{2, 5}, Е. И. Кнерельман³,
Р. И. Джусупкалиева⁴, Е. В. Пугачева², Л. М. Кустов^{1, 6, *}

¹Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, г. Москва, 119991 Россия

²Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения им. А. Г. Мержанова РАН,
г. Черноголовка Московской обл., 142432 Россия

³Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии РАН,
г. Черноголовка Московской обл., 142432 Россия

⁴Западно-Казахстанский аграрно-технический университет им. Жангира хана,
г. Уральск, 090009 Республика Казахстан

⁵Всероссийский институт научной и технической информации РАН, г. Москва, 125190 Россия

⁶Московский государственный университет имени М. В. Ломоносова, Химический факультет,
г. Москва, 119991 Россия

*E-mail: lmkustov@mail.ru

Поступила в редакцию 22.06.2025 г.

После доработки 12.09.2025 г.

Принята к публикации 20.10.2025 г.

Методом пропитки синтезированы палладиевые катализаторы, нанесенные на предварительно подготовленные природные носители — опоку и диатомит. Синтезированные катализаторы охарактеризованы физико-химическими методами и использованы для синтеза анилина в реакции гидрирования нитробензола. Исследовано влияние природы и предварительной подготовки носителей на структуру и катализитические свойства полученных катализаторов. Установлено влияние температуры процесса гидрирования и повторного использования на активность полученных катализаторов.

Ключевые слова: катализаторы, палладий, опока, диатомит, гидрирование нитробензола, анилин

DOI: 10.7868/S3034562625060078

Основной способ получения анилина, использующегося в производстве красителей, резины и других необходимых химических продуктов (например, метилдиизоцианатов для производства полиуретанов), заключается в каталитическом гидрировании нитробензола [1–2]. Гидрирование нитробензола с целью получения анилина проводят в газовой [3–5] или жидкой средах [6–14] с использованием в качестве катализаторов систем на основе переходных металлов (Ni, Cu и др.) [5, 6], нанесенных на различные носители. Для жидкофазного гидрирования нитробензола чаще всего используются катализаторы, содержащие благородные металлы [2–15]; из них пал-

ладий отличается высокой активностью в сочетании со способностью при этом не разрушать ароматическое кольцо [16].

Палладий наносят на такие носители, как оксид алюминия [3, 4], карбид кремния [6], наноцеллюлоза [7], наноглобулярный углерод [2], цеолиты [8], наноалмаз и активированный уголь [9], маггемит [10], сульфид молибдена [11] и др.

Производство анилина — крупнотоннажный промышленный процесс, который проводят при повышенных температурах (100–250°C) и давлении. Поэтому возникает необходимость в совер-

шествовании процесса, проведении его в более мягких условиях, с увеличением селективности выхода анилина.

В обзоре [2] рассмотрены и систематизированы публикации, посвященные исследованию катализаторов на основе палладия, нанесенного на углеродный материал, для процессов жидкостного гидрирования органических соединений. Особое внимание уделяется композициям палладий/наноглобулярный углерод (НГУ). Подчеркивается, что катализаторы Pd/НГУ могут быть стабильны при многократном использовании и активны в мягких условиях жидкостного гидрирования.

Палладиевые катализаторы, нанесенные на активированный уголь (С) и наноалмаз (НА), показали эффективность в реакциях гидрирования нитробензола и циклогексена в мягких условиях ($T = 45^\circ\text{C}$, давление $\text{H}_2 = 0,1 \text{ МПа}$, растворитель — этанол) со 100%-ной конверсией и 100%-ной селективностью по анилину. Катализатор 1% Pd/НА с активностью (TOF = 133,0 мин^{-1}) был в 3 раза активнее, чем 1% Pd/С (TOF = 43,4 мин^{-1}) [9]. Другой катализатор — Pd/N-BCNT-цеолит — на основе цеолита, модифицированного катионами переходных металлов (N-BCNT), — способствовал гидрированию нитробензола с конверсией 99,5% и селективностью по анилину 84% (TOF = 1,65 мин^{-1}) при 2 МПа и температуре 50°C [8].

В работе [10] сообщается об использовании минерала маггемита в качестве носителя Pd-катализаторов для гидрирования нитробензола. Так, катализатор 1% Pd/мезо- Fe_2O_3 -im, полученный методом пропитки, был более активным (TOF = 16,4 мин^{-1}) при давлении 0,1 МПа и 50°C, что объясняется лучшим распределением наночастиц Pd на носителе на основе оксида железа, отличающегося большой площадью поверхности и большим размером пор.

Среди природных материалов в качестве носителей катализаторов рассматривают диатомит и опоку для улучшения экологичности, термостабильности и удешевления катализаторов. Крупные месторождения этих минералов находятся на территории России, Казахстана и др. стран [17]. Опока и диатомит — горные осадочные кремневые породы полиморфного состава. Диатомит состоит в основном из SiO_2 (~60–80 мас.%) и ископаемых остатков панци-

рей диатомовых водорослей с примесным количеством оксидов и карбонатов металлов. Высокая пористость и наличие силианольных групп в диатомите способствуют хорошим адсорбционным свойствам, поэтому обычно его используют в качестве адсорбента для удаления вредных газов из воздуха, очистки воды, в качестве стабилизатора взрывчатых веществ. Диатомит используют также в качестве катализатора [18], а чаще носителя катализаторов в различных фотокаталитических процессах [19–21]. В отличие от диатомита, применение опоки в качестве носителя катализатора менее изучено [22].

Цель настоящей работы — исследование возможности применения опоки и диатомита в качестве природных носителей палладиевых катализаторов в модельной реакции гидрирования нитробензола.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе в качестве носителей использованы: опока Таскалинского («Опока») и диатомит («Диатомит») Утесайского месторождений Республики Казахстан. Приготовление катализаторов проводили в два этапа: первый этап — предварительная подготовка носителей, второй этап — непосредственный синтез катализатора, заключающийся в пропитке носителя раствором хлорида палладия и последующей обработке водородом высушенного носителя.

Носители катализаторов

Для приготовления катализаторов были отобраны размолотые и просеянные образцы носителей с фракциями 0,3–0,415 мм, предварительно промытые дистиллированной водой и высушенные в сушильном шкафу в течение 2 ч при температуре 100°C (образцы: «Диатомит», «Опока»). Одну часть промытых образцов носителей прокалили на воздухе при 500°C в течение 2 ч («Диатомит_500», «Опока_500»), другую — обработали 10%-ным раствором HCl, затем промыли дистиллированной водой, высушили при 100°C и прокалили на воздухе при 500°C в течение 2 ч («Диатомит_HCl_500», «Опока_HCl_500»).

Синтез катализатора

На подготовленные носители были нанесены растворы хлорида палладия с расчетом 0,5 мас.% Pd на катализаторе. Полученные образцы были

высушены и подвергнуты обработке водородом (300°C, скорость потока 30 мл/мин) в течение 2 ч.

Каталитические опыты

Реакцию гидрирования нитробензола проводили в автоклаве объемом 100 мл с тefлоновым вкладышем и краном для отбора проб под давлением. Температура реакции 20–70°C, давление водорода 1,5 МПа. Количество субстрата 0,2 г, масса катализатора 0,05 г, объем растворителя (этанол) 20 мл.

Отбор проб проводили в ходе реакции. Концентрацию исходного нитробензола и продуктов реакции в реакционной пробе определяли хроматографически на приборе Кристалюкс-4000-М с пламенно-ионизационным детектором и капиллярной колонкой OPTIMA1 (фаза OV-1, длина 30 м) с использованием внутреннего стандарта — *n*-декана ($C_{10}H_{22}$).

Определение удельной поверхности

Величину удельной поверхности образцов ($S_{уд}$) определяли статическим объемометрическим методом по низкотемпературной сорбции азота на приборе Autosorb-1 (Quantachrome Instruments, США). Расчет величины удельной поверхности проводили по методу БЭТ. Кривые распределения объема пор по размерам строили по методу BJH [23]. Все образцы были предварительно обработаны гелием и вакуумированы при 180°C; исходная опока была вакуумирована при 90°C в течение 3 ч.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Текстура образцов

Ранее [22] нами с помощью метода рентгеновской дифракции было установлено, что фазовый состав диатомита определяется присутствием SiO_2 в различных модификациях: β -кварц, β -тридимит, α -кристобалит, кубический β -кристобалит, коэсит и аморфная фаза. Опока тоже содержит SiO_2 в различных модификациях, а также Na -, Ca - и Mg -алюмосиликаты с большой долей аморфных фаз глинистых примесей [22]. По данным СЭМ-исследований обнаружено, что для образцов характерны обломки и малое количество сотовых структур со стенками толщиной ≤ 50 нм. После обработки HCl сохраняются лишь отдельные элементы сотовых структур. Обращает

на себя внимание, что по мере усложнения процедуры обработки образцов опоки морфология поверхности гранул носителей и катализаторов приобретает все более «обломочный», бесформенный характер.

На рис. 1а–4а представлены, соответственно, изотермы адсорбции–десорбции азота образцов опоки и диатомита и образцов катализаторов на основе палладия, нанесенного на опоку и диатомит. Изотермы можно отнести к 4 типу по классификации ИЮПАК, характерному для мезопористых материалов. Форма гистерезиса между ветвями адсорбции и десорбции свидетельствует о наличии щелевых мезопор. На присутствие мезопор указывают и кривые распределения объема пор по размерам (рис. 1б–4б). У необработанной опоки основное количество пор имеет радиус от 6 до 20 Å (мелкие мезопоры), а у необработанного диатомита распределение более широкое: наряду с некоторым количеством пор в интервале 6–20 Å, большинство пор более крупные, с радиусами от 20 до 200 Å и выше. Значения удельной поверхности невысоки, поскольку образцы не обладают развитой микропористой структурой (табл. 1).

При термообработке опоки при 500°C величина удельной поверхности и форма кривых распределения практически не изменяются. В то же время, обработка образца соляной кислотой с последующим прогревом до 500°C приводит к заметному возрастанию пористости (в основном, за счет мезопор) и, как следствие, росту удельной поверхности (рис. 1). По-видимому, при этом удаляются оксиды и соли алюминия, железа и др. элементов, что оказывает влияние на пористую структуру образцов. Нанесение палладия на опоку практически не изменяет величину удельной поверхности и пористости по сравнению с соответствующими образцами исходного носителя, что можно объяснить небольшим содержанием палладия (0,5 мас.%). В этом случае величина $S_{уд}$ также возрастает при обработке носителя соляной кислотой с последующим отжигом при 500°C.

В отличие от опоки, отжиг диатомита при 500°C, а также его обработка соляной кислотой с последующим отжигом при 500°C приводят к снижению величины удельной поверхности по сравнению с исходным носителем. При этом уменьшается, главным образом, объем более крупных мезопор, и кривые распределения сдви-

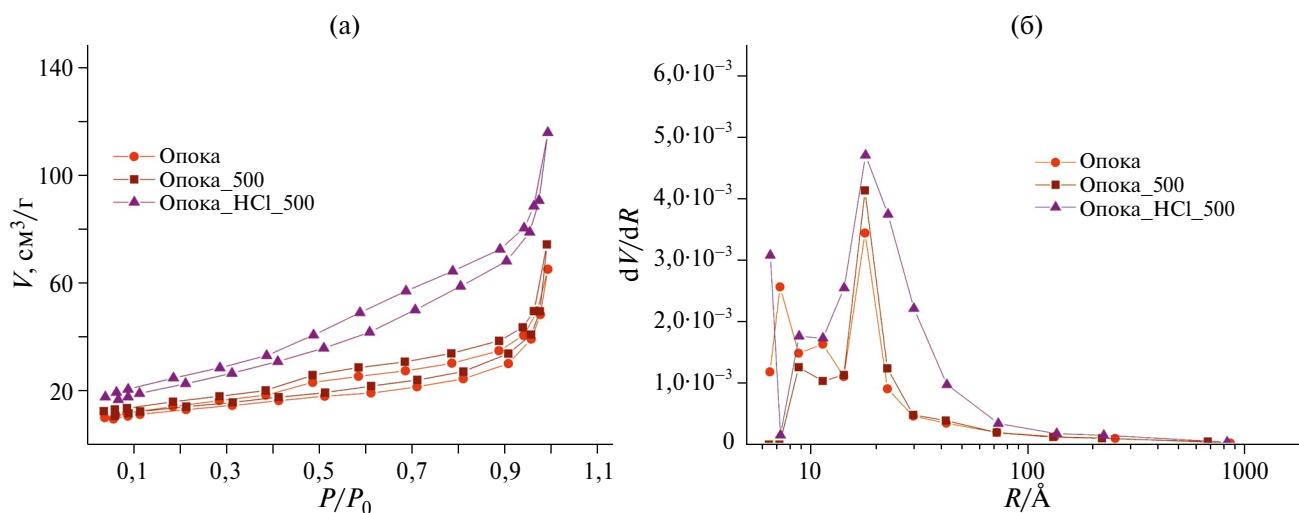


Рис. 1. Изотермы адсорбции–десорбции азота (а) и кривые распределения объема пор по размерам R (б) для образцов опоки.

Таблица 1. Текстурные характеристики изученных образцов

Образец	Удельная поверхность $S_{\text{уд}}$, $\text{m}^2/\text{г}$	Общий объем пор, $\text{cm}^3/\text{г}$	Образец	Удельная поверхность $S_{\text{уд}}$, $\text{m}^2/\text{г}$	Общий объем пор, $\text{cm}^3/\text{г}$
Опока			Pd/Опока		
Опока	47,1	0,10	Pd/опока	44,7	0,11
Опока_500	49,4	0,12	Pd/опока_500	49,5	0,12
Опока_HCl_500	81,7	0,18	Pd/опока_HCl_500	79,1	0,16
Диатомит			Pd/Диатомит		
Диатомит	85,6	0,34	Pd/диатомит	79,6	0,31
Диатомит_500	66,8	0,31	Pd/диатомит_500	60,7	0,32
Диатомит_HCl_500	62,4	0,23	Pd/диатомит_HCl_500	60,4	0,20

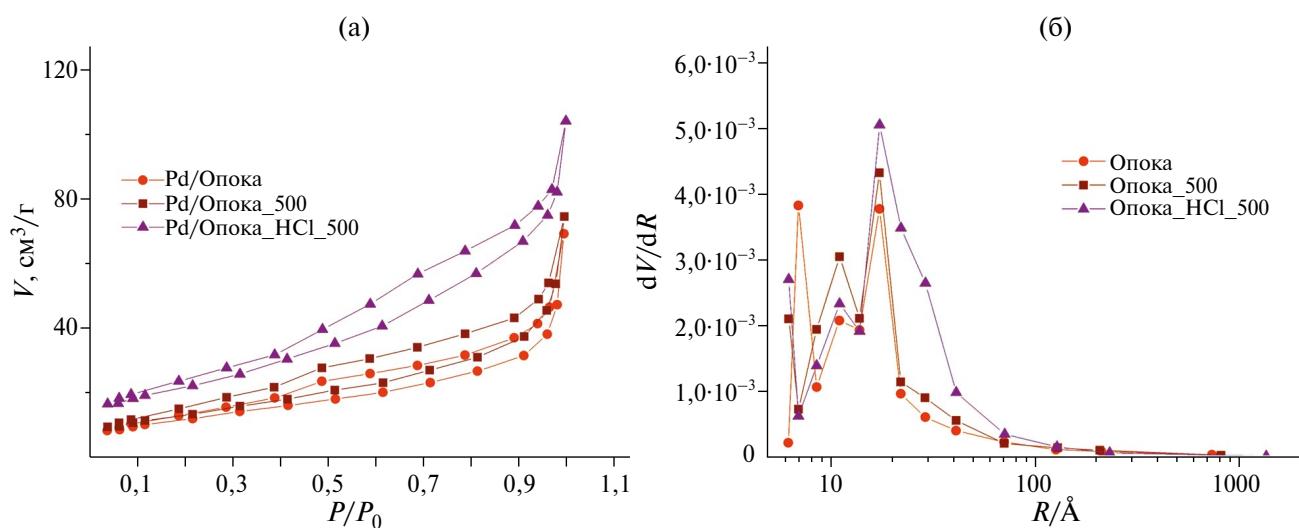


Рис. 2. Изотермы адсорбции–десорбции азота (а) и кривые распределения объема пор по размерам (б) для палладиевых катализаторов, нанесенных на опоку.

гаются в область мелких пор. Этот эффект более выражен у диатомита, обработанного соляной кислотой с последующим отжигом при 500°C (рис. 3б, табл. 1).

При нанесении 0,5 мас.% палладия на образцы исходного и обработанного диатомита наблюдается аналогичная картина: величина удельной поверхности снижается при отжиге носителя при 500°C, а также при его обработке соляной кислотой с последующим отжигом при 500°C (рис. 4, табл. 1). Образцы с нанесенным палладием имеют несколько меньшую величину $S_{\text{уд}}$ по сравнению с величиной удельной поверхности соответствующих образцов носителя, что

можно объяснить неоднородностью природных носителей.

Гидрирование нитробензола

Полученные катализаторы были тестированы в модельной реакции гидрирования нитробензола с получением анилина (целевой продукт) при двух температурах — 70 и 20°C. Гидрирование нитробензола в жидкой фазе водородом при 70°C (рис. 5) показало, что катализаторы на опоке были более активны, чем соответствующие катализаторы на диатомите. При исследовании влияния обработки носителя на катализитические свойства катализаторов оказалось, что наимень-

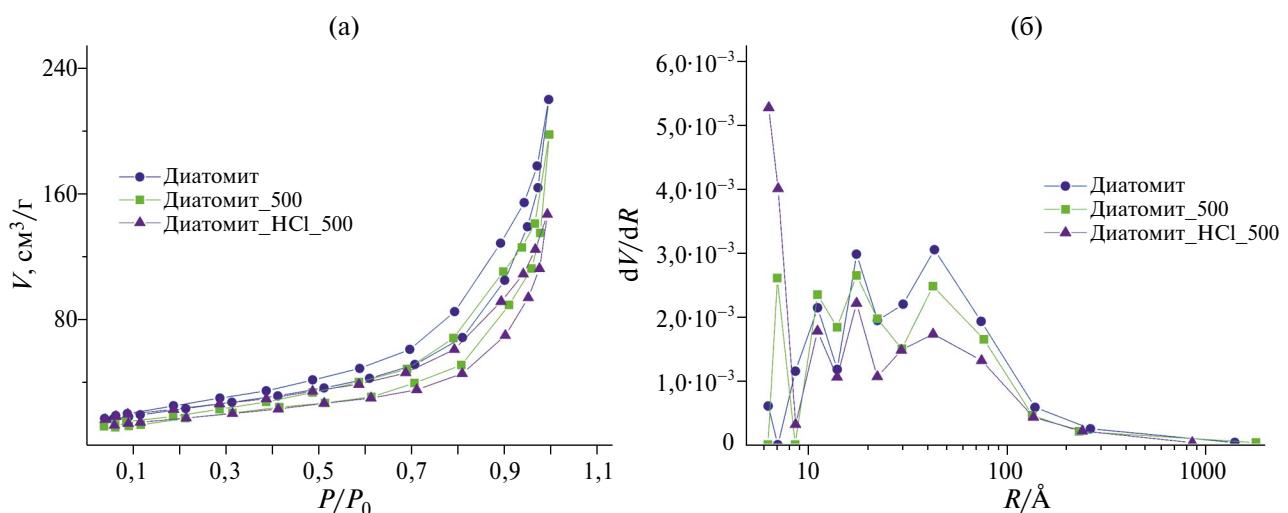


Рис. 3. Изотермы адсорбции–десорбции азота (а) и кривые распределения объема пор по размерам (б) для образцов диатомита.

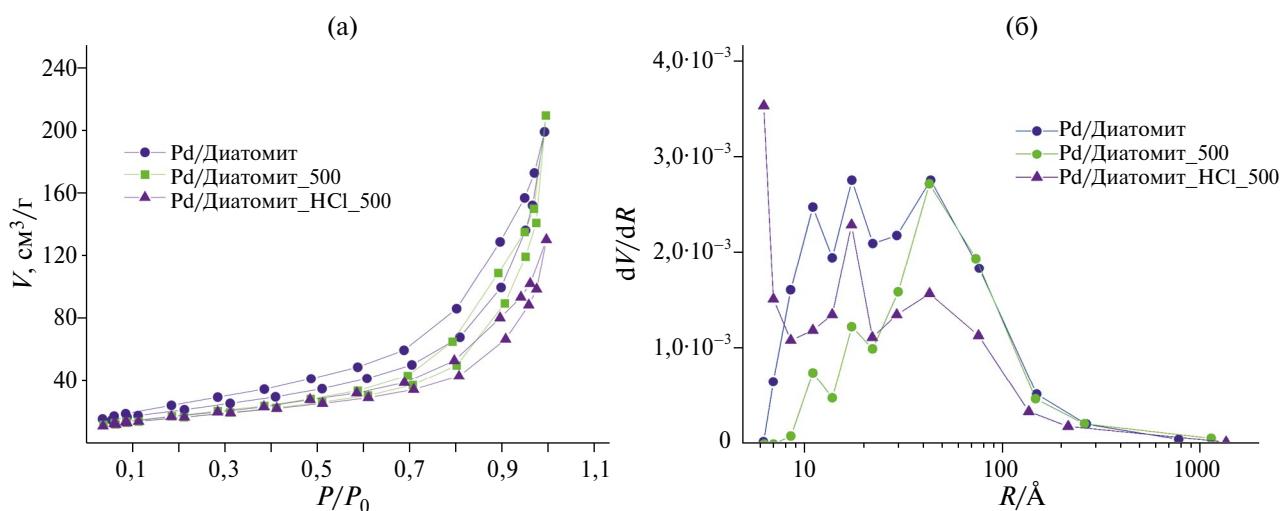


Рис. 4. Изотермы адсорбции–десорбции азота (а) и кривые распределения объема пор по размерам (б) для палладиевых катализаторов, нанесенных на диатомит.

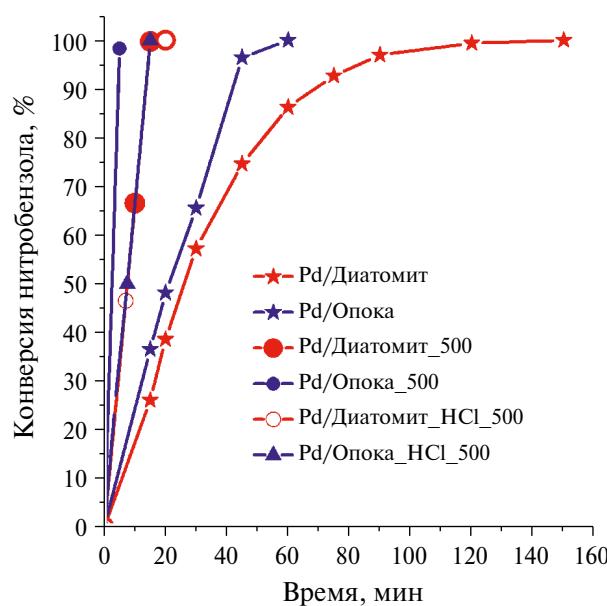


Рис. 5. Зависимость конверсии нитробензола при 70°C от времени в присутствии палладиевых катализаторов на опоке и диатомите. Условия гидрирования: давление H_2 – 1,5 МПа, масса субстрата – 0,2 г, масса катализатора – 0,05 г, объем растворителя (этанол) – 20 мл.

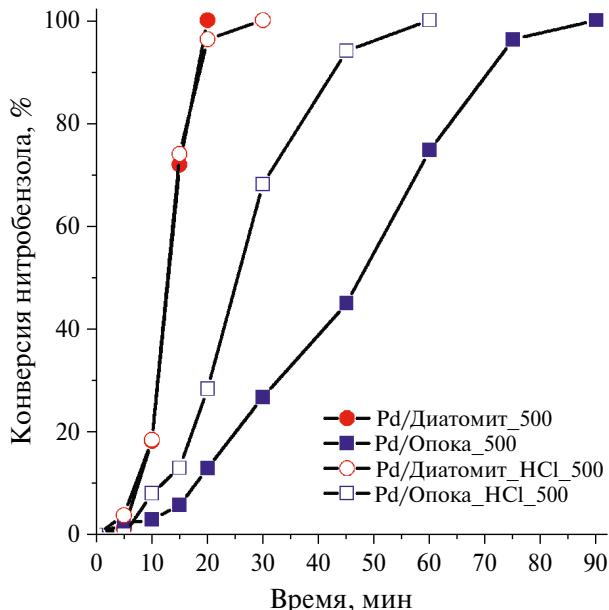


Рис. 6. Зависимость конверсии нитробензола при 20°C от времени в присутствии палладиевых катализаторов на опоке и диатомите. Условия гидрирования: давление H_2 – 1,5 МПа, масса субстрата – 0,2 г, масса катализатора – 0,05 г, объем растворителя (этанол) – 20 мл.

шей активностью обладал катализатор Pd/диатомит на основе необработанного диатомита, который был просто промыт дистиллированной водой от возможных растворимых примесей (солей металлов и пр.). В целом катализитическая активность получения анилина при проведении процесса при 70°C возрастила в ряду: Pd/диатомит < Pd/опока \leq Pd/диатомит_500 \leq Pd/диатомит_HCl_500 < Pd/опока_500 < Pd/опока_HCl_500.

Таким образом, наибольшей активностью при 70°C обладали катализаторы, нанесенные на носители, обработанные либо кислотой, либо кислотой и отжигом.

Испытания катализаторов при гидрировании нитробензола при 20°C (рис. 6) показали обратную тенденцию, активность катализаторов возрастила в ряду: Pd/опока_500 < Pd/опока_HCl_500 < Pd/диатомит_HCl_500 \leq Pd/диатомит_500.

Палладиевые катализаторы на диатомите при 20°C были более эффективны, чем нанесенные на опоку. Кроме того, в этих условиях наблюдалась обратная ситуация и с влиянием обработки катализатора: носители, подвергнутые только

отжигу, были активнее, чем обработанные соляной кислотой с последующим отжигом при 50°C. Таким образом, на активность палладиевого катализатора влияет способ обработки носителя.

Повторное использование катализаторов показало, что наблюдается лишь незначительное снижение их активности. В первом цикле гидрирования нитробензола при 20°C TOF 23,1 мин^{-1} , во втором цикле TOF 22,4 мин^{-1} , в третьем цикле TOF 21,9 мин^{-1} . При проведении процесса как при 70°C, так и при 20°C селективность по анилину достигает 100%. При проведении процесса как при 70°C, так и при 20°C селективность по анилину достигает 100%.

В табл. 2 представлены данные, полученные при проведении процесса жидкофазного гидрирования нитробензола на палладиевых катализаторах, исследованных в настоящей работе, и на ряде палладиевых катализаторов на других носителях, описанных в литературе.

Как видно из приведенных данных, палладиевые катализаторы, нанесенные на опоку и диатомит, проявляют высокую активность при проведении жидкофазного гидрирования нитробензола в мягких условиях, и по характери-

Таблица 2. Сравнение катализитических характеристик палладиевых катализаторов

Катализатор	<i>T</i> , °C	<i>P</i> _{H₂} , МПа	<i>t</i> , мин	Конверсия/ селективность, % ^a	TOF, мин ⁻¹ ^b	Ссылка
Pd/опока	70	1,5	60	100/100	11,5	Данная работа
Pd/опока_500	70	1,5	10	100/100	69,2	Данная работа
Pd/опока_HCl_500	70	1,5	15	100/100	46,1	Данная работа
Pd/диатомит	70	1,5	150	100/100	4,6	Данная работа
Pd/диатомит_500	70	1,5	20	100/100	34,6	Данная работа
Pd/диатомит_HCl_500	70	1,5	20	100/100	34,6	Данная работа
Pd/опока_500	20	1,5	90	100/100	7,3	Данная работа
Pd/опока_HCl_500	20	1,5	60	100/100	11,5	Данная работа
Pd/диатомит_500	20	1,5	60	100/100	34,6	Данная работа
Pd/диатомит_HCl_500	20	1,5	30	100/100	231	Данная работа
3% Pd/C	30	3	40	30/35	0,0875	[23]
3% Pd/C	70	3	40	100/90	2,0	[23]
2,5% Pd/C	50	6	20	100/100	133,0	[24]
1% Pd/C	45	0,1	120	100/100	43,4	[25]
3% Pd/C	50	6	20	100/100	6,6	[26]

^aКонверсия нитробензола, селективность по анилину.^bTOF = моль _{продукта реакции} ·⁻¹ ·^{г·ат_{Pd}}⁻¹ ·^{мин}⁻¹.

стикам сравнимы с другими палладиевыми катализаторами или даже превосходят их. 100%-ная конверсия была достигнута при 70°C за 10 мин, в то время как при 20°C полная конверсия достигается за 20 мин при 100%-ной селективности по анилину. Отжиг носителей приводит к повышению их эффективности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получены катализаторы на основе палладия, нанесенные на природные материалы — опоку и диатомит. Исследование влияния предварительной обработки на структуру носителей показало, что мезопористая структура образцов сохраняется. Введение 0,5 мас.% палладия не оказывает сильного влияния на структурные характеристики носителей. Показано, что палладиевые катализаторы на природных носителях демонстрируют высокую активность в гидриро-

вании нитроароматики на примере нитробензола в очень мягких условиях проведения процесса (20–70°C) с высоким выходом и 100%-ной селективностью по анилину. Установлено, что предварительная термообработка носителей увеличивает активность катализаторов. Кроме того, палладиевые катализаторы, нанесенные на экологичные природные носители, такие как диатомит и опока, могут быть повторно использованы с незначительным снижением активности. Таким образом, оба природных материала — и опока, и диатомит — могут быть применены в качестве носителей катализаторов.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа в части исследований катализитических испытаний выполнена при финансовой поддержке Российской научного фонда (грант № 23-73-30007). Работы по синтезу катализаторов

выполнены по теме государственного задания № 125021201985-8 ИСМАН. Часть исследований структуры катализаторов выполнена по теме государственного задания FFSG-2024-0016, № государственной регистрации 124020500064-2 с использованием оборудования центра коллективного пользования «Новые нефтехимические процессы, полимерные композиты и адгезивы» ФИЦ ПХФ и МХ РАН (№ 77601).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

ИНФОРМАЦИЯ ОБ АВТОРАХ

Шувалова Елена Владимировна, к.х.н., н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2657-7735>

Помогайло Светлана Ибрагимовна, к.х.н., с.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8200-0706>

Кнерельман Евгения Иосифовна, к.х.н., в.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5920-1139>

Джусупкалиева Роза Ибраимовна, магистр, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8916-0008>

Пугачева Елена Владимировна, к.х.н., с.н.с., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-4354-8776>

Кустов Леонид Модестович, д.х.н., профессор, зав. лабораторией, ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2312-3583>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Полотнюк О.Я. К истории пуска первого производства анилина парофазным контактным восстановлением нитробензола водородом // Каталит в промышленности. 2013. № 4. С. 77–80.
[Polotnyuk O.Ya. The history of start of the first production of aniline by vapor phase contact reduction of nitrobenzene with hydrogen // Kataliz v promyshlennosti. 2013. № 4. P. 77–80 (In Russ.)].
2. Мироненко Р.М., Лихолобов В.А., Бельская О.Б. Наноглобулярный углерод и палладиевые катализаторы на его основе для процессов жидкофазного гидрирования органических соединений // Успехи химии. 2022. Т. 91. № 1. RCR5017.
<https://doi.org/10.1070/RCR5017>
[Mironenko R.M., Likhолобов В.А., Belskaya O.B. Nanoglobular carbon and palladium–nanoglobular carbon catalysts for liquid-phase hydrogenation of organic compounds // Russ. Chem. Rev. 2022. V. 91. № 1. RCR5017 (In Russ.).
[https://doi.org/10.1070/RCR5017
- 3. Li C., Liu S., Yang F., Zhang Y., Gao Z., Yuan X., Zheng X. Synthesis of \$\gamma\$ -Al₂O₃–supported Pt nanoparticles using Al-based metal-organic framework as medium and their catalytic performance for total propene oxidation and selective nitrobenzene hydrogenation // Mater. Chem. Phys. 2020. V. 240. ID 122146.
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.122146>
- 4. Morisse C.G., McCullagh A.M., Campbell J.W., Mitchell C., Carr R.H., Lennon D.L. Mechanistic insight into the application of alumina-supported Pd catalysts for the hydrogenation of nitrobenzene to aniline // Ind. Eng. Chem. Res. 2022. V. 61. № 30. P. 10712–10722.
<https://doi.org/10.1021/acs.iecr.2c01134>
- 5. Sangeetha P., Shanthi K., Rama Rao K.S., Viswanathan B., Selvam P. Hydrogenation of nitrobenzene over palladium-supported catalysts — Effect of support // Appl. Cat. A: Gen. 2009. V. 353. № 2. P. 160–165.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.10.044>
- 6. Zhao J.X., Yao D., Li L., Li J.H., Jiao Z.F., Guo, X.Y. Enhanced catalytic performance of B-doped SiC supported Ni catalysts for the hydrogenation of nitroarenes // Appl. Catal. A: Gen. 2024. V. 678. ID 119726.
<https://doi.org/10.1016/j.apcata.2024.119726>
- 7. Чепайкин Е.Г., Помогайло С.И., Ткаченко О.П., Шувалова Е.В., Кустов Л.М., Борщ В.Н., Кнерельман Е.Г., Помогайло Д.А. Синтез, структура и катализитические свойства нанокомпозитов на основе наночастиц палладия, закиси меди и магнетита, внедренных в наноцеллюлозную матрицу // Журн. физ. химии. 2024. Т. 98. № 6. С. 117–124.
\[Chepaikin E.G., Pomogailo S.I., Tkachenko O.P., Shuvalova E.V., Kustov L.M., Borschch V.N., Knerelman E.I., Pomogailo D.A. Synthesis, Structure, and catalytic properties of nanocomposites based on palladium, copper\(I\) oxide, and magnetite nanoparticles embedded in a nanocellulose matrix // Russ. J. Phys. Chem. A. 2024. V. 98. № 6. P. 1233–1240.
<https://doi.org/10.31857/S0044453724060176>
\[Chepaikin E.G., Pomogailo S.I., Tkachenko O.P., Shuvalova E.V., Kustov L.M., Borschch V.N., Knerelman E.I., Pomogailo D.A. Synthesis, Structure, and catalytic properties of nanocomposites based on palladium, copper\(I\) oxide, and magnetite nanoparticles embedded in a nanocellulose matrix // Russ. J. Phys. Chem. A. 2024. V. 98. № 6. P. 1233–1240.
\[https://doi.org/10.1134/S003602442470016X\\].\]\(https://doi.org/10.1134/S003602442470016X\)
- 8. Vanyorek L., Prekob A., Sikora E., Reizer E., Muránsky G., Kristály F., Viskolcz B., Fiser F. Application of carbon nanotube coated aluminosilicate beads as «support on support» catalyst for hydrogenation of nitrobenzene // J. Ind. Eng. Chem. 2019. V. 79. P. 307–313.
<https://doi.org/10.1016/j.jiec.2019.07.006>
- 9. Калмыков П.А., Клюев М.В. Исследование палладиевых катализаторов гидрирования на основе наноалмазов и активированного угля // Нефтехимия. 2016. Т. 56. № 1. С. 35–40.
<https://doi.org/10.7868/S002824211506009X>](https://doi.org/10.1070/RCR5017)

- [*Kalmykov P.A., Klyuev M.V.* A study of palladium hydrogenation catalysts based on nanodiamonds and activated carbon // *Petrol. Chemistry*. 2016. V. 56. № 1. P. 27–32. <https://doi.org/10.1134/S0965544115080095>].
10. *Jiang T., Du S., Jafari T., Zhong W., Sun Y., Song W., Luo Z., Hines W.A., Suib S.L.* Synthesis of mesoporous $\text{—Fe}_2\text{O}_3$ supported palladium nanoparticles and investigation of their roles as magnetically recyclable catalysts for nitrobenzene hydrogenation // *Appl. Cat. A: Gen.* 2015. V. 502. P. 105–113. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.05.013>
11. *Zhu S., Lv Z., Jia X., Wang J., Li X., Dong M., Fan W.* Pd nanoflakes epitaxially grown on defect MoS_2 nanosheets for enhanced nitroarenes hydrogenation to anilines // *Appl. Catal. B: Environ.* 2024. V. 351. ID 123958. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2024.123958>
12. *Hu Z., Cheng Y., Wu M., Duan Y., Yang Y., Lu T.* A novel strategy for the preparation of supported pd as an efficient catalyst for the hydrogenation of nitrobenzene in mild conditions // *Catalysts*. 2023. V. 13. № 11. ID 1438. <https://doi.org/10.3390/catal13111438>
13. *Белых Л.Б., Скрипов Н.И., Степанова Т.П., Шмидт Ф.К.* Особенности жидкофазного гидрирования нитробензола и *o*-нитрохлорбензола в присутствии Pd–P-содержащих наночастиц // *Кинет. Катал.* 2015. Т. 56. № 2. С. 182–190. <https://doi.org/10.7868/S0453881115010037>
[*Belykh L.B., Skripov N.I., Stepanova T.P. and Shmidt F.K.* Liquid-phase hydrogenation of nitrobenzene and *o*-nitrochlorobenzene in the presence of phosphorus-containing palladium nanoparticles // *Kinet. Catal.* 2015. V. 56. № 2. P. 181–189. <https://doi.org/10.1134/S0023158415010036>]
14. *Hajdu V., Muránszky G., Prekob A., Kristály F., Fiser B., Lakatos J., Viskolcz B., Vanyorek L.* Palladium decorated nickel and zinc ferrite spinel nanoparticles applied in aniline synthesis — development of magnetic catalysts // *J. Mater. Res. Technol.* 2022. V. 19. P. 3624–3633. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.06.113>
15. *Couto C.S., Madeira L.M., Nunes C.P., Araújo P.* Commercial catalysts screening for liquid phase nitrobenzene hydrogenation // *Appl. Catal. A: Gen.* 2016. V. 522. P. 152–164. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2016.04.032>
16. *Turáková M., Salmi T., Eränen K., Wärnå J., Murzin D Yu., Králik M.* Liquid phase hydrogenation of nitrobenzene // *Appl. Cat. A: Gen.* 2015. V. 499. P. 66–76. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2015.04.002>
17. *Смирнов П.В., Жакипбайев Б.Е., Староселец Д.А., Дерягина О.И., Баталин Г.А., Гареев Б.И., Вергунов А.В.* Диатомиты и опоки месторождений западного Казахстана: литология, структурно-текстурные параметры, потенциал использования // *Изв. Томск. политехн. ун-та. Инженеринг георесурсов*. 2023. Т. 334. № 7. С. 187–201. <https://doi.org/10.18799/24131830/2023/7/4046>
[*Smirnov P.V., Zhakipbayev B.E., Staroselets D.A., Derryagina O.I., Batalin G.A., Gareev B.I., Vergunov A.V.* Diatomites and opoka from Western Kazakhstan deposits: lithogeochimistry, structural and textural parameters, potential of use // *Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering*. 2023. V. 334. № 7. P. 187–201 (In Russ.). <https://doi.org/10.18799/24131830/2023/7/4046>].
18. *Xu Q., Sheng X., Jia H., Li N., Zhang J., Shi H., Niu M., Ping Q.* Diatomite stabilized KOH: an efficient heterogeneous catalyst for cyclopentanone self-condensation // *ChemCatChem*. 2020. V. 13. № 3. P. 916–923. <https://doi.org/10.1002/cctc.202001538>
19. *Zhao Y., Sun Q., Zhang J., Sheng J.* Construction of Fe/N/C nano-clusters anchored on porous diatomite for efficient removal of norfloxacin via the adsorption-PMS activation // *Sep. Purif. Technol.* 2023. V. 310. ID 123127. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.123127>
20. *Zhou J., Cheng L., Ma Z., Weng X., Gao J.* Integrated nanostructures of $\text{TiO}_2/\text{g-C}_3\text{N}_4$ /diatomite based on low-grade diatomite as efficient catalyst for photocatalytic degradation of methylene blue: performance and mechanism // *Catalysts*. 2023. V. 13. № 5. ID 796. <https://doi.org/10.3390/catal13050796>
21. *Xue L., Liang E., Wang J.* Fabrication of magnetic $\text{ZnO}/\text{ZnFe}_2\text{O}_4$ /diatomite composites: improved photocatalytic efficiency under visible light irradiation // *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 2022. V. 33. P. 1405–1424. <https://doi.org/10.1007/s10854-021-07568-w>
22. *Джусупкалиева Р.И., Быстро娃 И.М., Помогайло С.И., Борщ В.Н.* Синтез в процессе низкотемпературного горения на основе природной опоки Co–Mn-катализаторов глубокого окисления CO и пропана // *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2024. Т. 18. № 6. С. 17–27. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-6-17-27>
[*Jussupkaliyeva R.I., Bystrova I.M., Pomogailo S.I., Borshch V.N.* Synthesis of Co–Mn catalysts for deep oxidation of CO and propane based on natural opoka by low-temperature combustion // *Powder Metallurgy Functional Coatings*. 2024. V. 18. № 6. P. 17–27. <https://doi.org/10.17073/1997-308X-2024-6-17-27>].
23. *Greg S., Sing K.* Absorption, specific surface, porosity. Second Edition, Academic Press, London. 1982. 304 p.

24. Turáková M., Králik M., Lehock P., Pikna L., Smrčcová M., Remeteiová D., Hudák A. Influence of preparation method and palladium content on Pd/C catalysts activity in the liquid phase hydrogenation of nitrobenzeno aniline // Appl. Cat. A: Gen. 2014. V. 476. P. 103–112.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2014.02.025>
25. Kalmykov P.A., Magdalinova N.A., Klyuev M.V. Comparison of palladium catalysts based on nanodiamonds and activated carbon in hydrogenation reactions // Petrol. Chemistry. 2015. V. 55. № 1. P. 63–67.
<https://doi.org/10.1134/S0965544115010065>
26. Pikna L., Heželová M., Demčáková S., Smrčová M., Plešingerová B., Štefanko M., Turáková M., Králik M., Puliš P., Lehocký P. Effect of support on activity of palladium catalysts in nitrobenzene hydrogenation // Chem. Pap. 2014. V 68. № 5. P. 591–598.
<https://doi.org/10.2478/s11696-013-0497-3>