

DOI: <https://doi.org/10.26896/1028-6861-2024-90-2-12-18>

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПАЛЛАДИЯ В КАТАЛИЗАТОРАХ НА РАЗЛИЧНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НОСИТЕЛЯХ МЕТОДОМ АТОМНО-ЭМИССИОННОЙ СПЕКТРОМЕТРИИ С ИНДУКТИВНО-СВЯЗАННОЙ ПЛАЗМОЙ

© Ринат Рашидович Измайлов*, Владимир Анисимович Дроздов, Роман Михайлович Мироненко, Александр Валентинович Лавренов

Федеральный исследовательский центр «Институт катализа им. Г. К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук (Омский филиал), Россия, 644040, г. Омск, ул. Нефтезаводская, д. 54; *e-mail: r.r.izmaylov@ihcp.ru

Статья поступила 27 октября 2023 г. Поступила после доработки 16 ноября 2023 г. Принята к публикации 22 декабря 2023 г.

Разработана методика определения палладия в катализаторах, приготовленных на разных углеродных носителях из технического углерода и сибунита, методом АЭС-ИСП после разложения пробы смесью хлорной и азотной кислот. Исследована серия образцов палладий-углеродных нанесенных катализаторов, синтезированных на разных типах углеродных носителей: определены структурные (показатель адсорбции в дибутилфталате) и текстурные (удельная площадь поверхности, удельный объем пор) характеристики. Установлено, что тип углеродного носителя не влияет на правильность и воспроизводимость результатов анализа палладиевых катализаторов. Для определения палладия можно использовать его аналитические линии 340,458 и 360,955 нм без снижения качества измерений. Правильность результатов определения палладия подтверждена методом «введено – найдено». Выбранные условия пробоподготовки позволяют с высокой точностью проводить количественный анализ металлических систем на основе углеродного носителя: относительная погрешность определения палладия не превышает 4 %, относительное стандартное отклонение — не более 0,04. Результаты работы могут быть использованы для анализа катализаторов близкого химического состава методом АЭС-ИСП.

Ключевые слова: атомно-эмиссионная спектроскопия с индуктивно-связанной плазмой; кислоты; палладиевые катализаторы; сибунит; пробоподготовка.

DETERMINATION OF PALLADIUM CONTENT IN CATALYSTS BASED ON DIFFERENT CARBON SUPPORTS BY INDUCTIVELY COUPLED PLASMA — ATOMIC EMISSION SPECTROMETRY (ICP-AES)

© Rinat R. Izmailov*, Vladimir A. Drozdov, Roman M. Mironenko, Alexander V. Lavrenov

Federal Research Center “Boriskov Institute of Catalysis of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences”, 54, ul. Neftezhavodskaya, Omsk, 644040, Russia; *e-mail: r.r.izmaylov@ihcp.ru

Received October 27, 2023. Revised November 16, 2023. Accepted December 22, 2023.

Catalytic processes and technologies are the structure-forming elements of modern chemical, petrochemical and pharmaceutical industries. Prospects of their development are strongly determined by continuous improvement of the existing catalysts and developing the advanced and more efficient ones. Among the available catalysts, an important place belongs to palladium catalysts with carbon supports. Palladium as an active component exhibits unique catalytic properties in various transformations of organic substances: hydrogenation, dehydrogenation, isomerization, dehydrocyclization, carbonylation, oxidation, etc. To control the content of the active component of a catalyst, precise and rapid physicochemical methods are used. ICP-AES shows a good performance in the analytical practice due to the rapidity, sensitivity, high accuracy and selectivity in determining various elements. The aim of the study was to develop a scientifically grounded methodological approach to estimate the palladium content in the catalysts synthesized on different carbon supports made of carbon black and Sibunit, which combines only the acidic decomposition of a sample and analysis by ICP-AES. A series of palladium catalysts synthesized on the carbon supports with different structural and textural characteristics was studied. An urgent goal is to control the content of the active component in the composition of catalysts. This characteristic affects the phase and electronic state of the metal, the structural and textural characteristics and thus determines the activity and selectivity of catalysts during operation. Therefore, quantitative chemical analysis is one of the main methods used to control the quality of catalysts. A method for quantitative determination of palladium concentration, which combines acidic decomposition of a sample and ICP-AES has been

developed. The carbon support type was shown to exert no effect on the accuracy and reproducibility of data obtained by the analysis of supported palladium catalysts. The content of palladium in such catalysts can be measured using analytical lines 340.458 and 360.955 nm without lowering the measurement accuracy. The selected conditions of sample preparation make it possible to carry out a quantitative analysis of metal systems based on the carbon support with high accuracy. The relative error in determining the elements did not exceed 4%, the relative standard deviation was no more than 0.04. The results of this work can be used to analyze catalysts of similar chemical composition by ICP-AES.

Keywords: inductively coupled plasma atomic emission spectrometry; acid; palladium catalysts; sibunit; sample preparation.

Введение

Каталитические процессы и технологии являются структурообразующими элементами современных химических, нефтехимических и фармацевтических производств. Перспективы их развития в решающей степени определяются непрерывным совершенствованием используемых катализаторов и разработкой новых более эффективных. Среди существующих катализаторов важное место занимают палладиевые катализаторы на углеродных носителях [1 – 12].

Палладий как активный компонент обладает уникальными каталитическими свойствами в различных реакциях превращения органических веществ — гидрирования, дегидрирования, изомеризации, дегидроциклизации, карбонилирования, окисления и др., а разнообразные углеродные носители, за счет таких специфических физико-химических свойств, как химическая инертность, функционализация поверхности, широкий диапазон удельной поверхности и пористости, позволяют создавать широкий круг катализаторов палладий – углерод (Pd/C), особенно для органического синтеза [13].

В настоящее время для приготовления каталитических систем Pd/C используют целый ряд углеродных материалов: активированные угли, технический углерод, углеродные нанотрубки, углерод-углеродный композит сибунит и т.д. [14].

Так, в работах [1, 13, 14] продемонстрирована возможность применения палладиевых катализаторов на основе технического углерода (Pd/TУ) для селективного жидкофазного гидрирования разных органических веществ, в том числе растительных жиров. В работах [15 – 19] изучены реакции гидрирования органических соединений различных классов с использованием палладиевых катализаторов на мезопористом углероде (Pd/сибунит).

Содержание нанесенного металла является одной из важных, а в некоторых случаях — ключевой характеристикой каталитических материалов на основе различных модификаций и форм углерода. Данный параметр может оказывать влияние на фазовое и электронное состояние активного компонента, структурные и текстурные характеристики углеродного носителя, а следова-

тельно, определять активность и селективность катализатора.

Для контроля содержания активного компонента в составе катализаторов используют высокоточные и экспрессные физико-химические методы исследования. Так, в работах [20 – 22] для определения палладия и никеля, нанесенных на углеродный носитель, использовали метод атомно-абсорбционной спектроскопии (ААС) с атомизацией в пламени. В работе [23] содержание золота в составе катализатора Au/C определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой. Авторами работ [24 – 26] показана возможность использования методов термогравиметрии и рентгенофлуоресцентного анализа для контроля высоких содержаний платины и меди (более 15 % масс.) в составе электрокатализаторов Pt/C и Pt-Cu/C.

Метод атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (АЭС-ИСП) хорошо зарекомендовал себя в аналитической практике благодаря экспрессности, чувствительности, высокой точности и селективности определения широкого круга элементов. Между тем данный метод не находит широкого применения в анализе катализаторов на углеродных носителях, что связано с необходимостью переведения пробы в раствор. Пробоподготовка является первой и зачастую самой важной стадией химического анализа с использованием метода АЭС-ИСП [27].

Как правило, металлы, входящие в состав углеродных катализаторов в качестве активного компонента, переводят в растворимую форму методом озоления с последующим растворением сухого остатка в разбавленной хлороводородной кислоте: пробу сжигают в муфельной печи при контролируемой температуре, достаточной для разложения углеродного материала. Следует отметить, что данный метод не является универсальным, так как температура сжигания твердого образца зависит от природы углеродного носителя и активного компонента катализатора. С одной стороны, сжигание пробы следует проводить по возможности при более низкой температуре во избежание потерь летучих соединений металлов, а с другой — температура должна быть достаточ-

ной для разрушения большинства углеродных материалов. Так, например, в случае палладиевых углеродных катализаторов метод озоления с последующим растворением сухого остатка в разбавленной хлороводородной кислоте не дает удовлетворительных, поскольку при высоких температурах образующийся оксид палладия (II) вновь частично восстанавливается с образованием металлического палладия, который не растворяется в данных условиях. В связи с этим дальнейшее разложение сухого остатка рекомендуют проводить уже царской водкой [20].

Одним из эффективных вариантов вскрытия металлосодержащих катализаторов на углеродных носителях без термического воздействия является использование смеси хлорной и азотной кислот, взятых в определенном (варьируемом) соотношении [7, 27]. Данный способ применим для вскрытия материалов различного металлоорганического состава и позволяет в одну стадию перевести пробу в раствор для последующего анализа соответствующим методом.

Цель настоящего исследования — разработать способ определения палладия в составе катализаторов, приготовленных на разных углеродных носителях из технического углерода и сибунита, сочетающий только кислотное разложение пробы и анализ методом АЭС-ИСП.

Экспериментальная часть

Оборудование. В работе использовали атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой Varian 710-ES (Agilent Technologies, Австралия) с аксиальным расположением горелки. Оптическая система прибора включает эшелле-полихроматор со скрещенной дисперсией с призмой и дифракционной решеткой 94,74 штр/мм, детектором служит прямоугольная CCD-матрица. ВЧ-питание осуществляется от встроенного генератора с регулируемой мощностью от 500 до 1700 Вт, работающего на частоте 40 МГц. Диапазон регистрации спектра — 177–785 нм. Для взвешивания использовали весы ХЕ-100А (Denver Instrument, США), дискретность измерения массы составляла 0,0001 г. Удельную поверхность и пористость образцов определяли с использованием объемной вакуумной статической установки ASAP-2020 (Micromeritics, США).

Реагенты. Для растворения проб использовали концентрированные кислоты квалификации осч — азотную, хлорную и хлороводородную. Для приготовления стандартного раствора палладия с концентрацией 1 мг/мл навеску металлического палладия массой 0,1000 г растворяли в царской водке (3,0 мл конц. HCl + 1,0 мл конц. HNO₃). Далее раствор упаривали до влажных солей, добавляли 5,0 мл концентрированной HCl и

нагревали до двукратного уменьшения объема. Затем добавляли 25,0 мл бидистиллированной воды и нагревали еще в течение 3–5 мин. Полученный раствор переносили в мерную колбу объемом 100,0 мл и доводили объем раствора до метки бидистиллированной водой. Рабочие растворы палладия готовили разбавлением стандартного раствора 5 %-ной HCl.

Объекты анализа. Палладий определяли в пробах катализаторов, приготовленных на основе технического углерода марок П145, П278-Э (печной способ получения) и Т900 (термический способ получения), а также сибунита [17].

Условия анализа. Содержание палладия в растворах (в ppm) находили методом двух стандартов (ограничивающих растворов) с применением расчетного модуля программы ICP Expert II. Аналитический сигнал палладия измеряли при следующих условиях: мощность плазмы — 1,20 кВт, давление распылителя — 200 кПа, плазмообразующий поток аргона — 15,0 л/мин, аксиальный поток аргона — 2,25 л/мин, длины волн аналитических линий — 340,458 и 360,955 нм.

Методика разложения катализаторов. Навеску порошкообразной пробы палладиевого катализатора массой 50–100 мг помещали в стеклянный стакан, добавляли 5,0 мл 70 %-ной хлорной кислоты и 10,0 мл HNO₃ (разбавленной в объемном отношении 1:3), накрывали стакан часовым стеклом и нагревали на электрической плитке при температуре 350–400 °С в течение 4–5 ч до полного растворения образца. Полученный раствор количественно переносили в мерную колбу объемом 50,0 мл, добавляли 2,0 мл разбавленной HCl (1:1 по объему) и доводили объем раствора до метки бидистиллированной водой.

Методика измерения текстурных характеристик. Удельную поверхность и пористость образцов определяли путем анализа изотерм адсорбции-десорбции азота при 77,2 К. Удельную площадь поверхности рассчитывали методом БЭТ ($S_{\text{БЭТ}}$) по изотерме адсорбции в интервале равновесных относительных значений давления паров азота $P/P_0 = 0,03–0,2$. При расчете $S_{\text{БЭТ}}$ принимали, что значение молекулярной площади азота в заполненном монослое составляет 0,162 нм². Значения адсорбционного (суммарного) объема пор ($V_{\text{адс}}$) определяли по величине адсорбции азота при $P/P_0 = 0,990$. Объем микропор ($V_{\text{микро}}$) рассчитывали путем сравнительного анализа (t -метод). Тренировку образцов проводили при 300 °С в течение 10 ч.

Обсуждение результатов

Палладиевые катализаторы на основе технического углерода. Применяемые в качестве но-

сителей палладиевых катализаторов марки технического углерода П145, П278-Э, Т900 существенно различаются по структурности (показатель абсорбции дибутилфталата по ASTM D-2414), текстурным характеристикам (удельная площадь поверхности, удельный объем пор) и диапазону размеров (диаметр) первичных глобулярных частиц (табл. 1). Отметим, что эти марки технического углерода часто используют в исследовательских работах для приготовления катализаторов гидрирования и их испытаний в лабораторных условиях.

Нанесенные палладиевые катализаторы готовили методом пропитки по влагоемкости: углеродные носители пропитывали водным раствором H_2PdCl_4 с заданной концентрацией Pd с последующей сушкой сначала на воздухе при комнатной температуре, а затем в атмосфере аргона при температуре 150 °С в течение 0,5 ч. Для исследования были приготовлены образцы, содержащие 2 и 5 % масс. палладия. Результаты количественного анализа полученных образцов представлены в табл. 2.

Из приведенных данных видно, что результаты определения палладия, полученные по двум аналитическим линиям, сопоставимы для всех изученных образцов. В результате сравнения выборок по критерию Фишера достоверных различий в сходимости не выявлено. Дополнительно проведено сравнение средних значений по критерию Стьюдента: различие средних значений вы-

борок статистически незначимо. Следовательно, для определения палладия в пропиточных палладий-углеродных катализаторах методом АЭС-ИСП можно использовать как длину волны 340,458 нм, так и 360,955 нм.

Найденная массовая доля палладия соответствует номинальному значению в анализируемых образцах 1 – 4. Для образцов 5 и 6 найденное содержание палладия превышает ожидаемое, что можно объяснить особенностями микростроения углеродного носителя из П145, влияющими на пропитку прекурсором H_2PdCl_4 . Данный образец по сравнению с остальными обладает наименьшим средним размером первичных частиц и наибольшим удельным объемом пор, в том числе объемом микропор (размер менее 2 нм по IUPAC), среднеразвитой удельной поверхностью и структурированностью (см. табл. 1). Можно предположить, что при пропитке исследуемых углеродных носителей H_2PdCl_4 в процессе участвуют и микропоры, хотя их содержание невелико. Несмотря на это, за счет существенно более высокого адсорбционного потенциала по сравнению с мезопорами (размер 2 – 50 нм) их роль при пропитке в закреплении палладиевых прекурсоров по сорбционному пути значительна, особенно для углеродного образца П145 даже по сравнению с П278-Э и, тем более, с Т900 (см. табл. 1). Поэтому результат определения палладия оказывается завышенным (см. табл. 2).

Таблица 1. Характеристики углеродных носителей

Table 1. Characteristics of carbon supports

Образец	$S_{\text{БЭТ}}$, м ² /г	$V_{\text{пор}}$, см ³ /г	$V_{\text{микропор}}$, см ³ /г	$D_{\text{частиц}}$, нм	Абсорбция ДБФ, см ³ /100 г
П278-Э*	407 ± 12	0,769 ± 0,024	0,038 ± 0,002	20 – 40	170 ± 10
П145	115 ± 3	0,831 ± 0,046	0,046 ± 0,002	10 – 30	112 ± 8
Т900	10,0 ± 0,5	0,040 ± 0,002	0,004 ± 0,001	200 – 300	45 ± 5

* Э — электропроводный углерод.

Таблица 2. Результаты определения палладия в исследуемых образцах катализаторов методом АЭС-ИСП по двум аналитическим линиям (n = 3; P = 0,95)

Table 2. Results of palladium determination in the studied catalyst samples by ICP-AES using two wavelengths (n = 3; P = 0.95)

Номер образца	Наименование образца	Номинальное содержание Pd, % масс.	$\lambda_1 = 340,458 \text{ нм}$		$\lambda_2 = 360,955 \text{ нм}$	
			Найденное содержание Pd, % масс	S_r , %	Найденное содержание Pd, % масс	S_r , %
1	Pd/П278-Э	2,0	2,10 ± 0,04	1	2,10 ± 0,05	1
2	Pd/П278-Э	5,0	4,86 ± 0,22	2	4,89 ± 0,25	2
3	Pd/Т900	2,0	1,99 ± 0,34	7	2,00 ± 0,34	7
4	Pd/Т900	5,0	5,03 ± 0,11	1	5,04 ± 0,06	1
5	Pd/П145	2,0	3,14 ± 0,09	1	3,20 ± 0,15	2
6	Pd/П145	5,0	6,27 ± 0,64	4	6,30 ± 0,71	5

Правильность определения палладия ($\lambda_1 = 340,458$ нм) в исследуемых образцах проверяли методом «введено – найдено» (табл. 3).

Результаты анализа проб с добавкой хорошо воспроизводимы, S_r не превышает 0,04, относительная погрешность определения — не более 4 %. Тип технического углерода не влияет на результат определения палладия в катализаторе.

Палладиевые катализаторы на основе сибунита. Катализаторы Pd/сибунит с содержанием палладия 0,5 и 1 % масс. готовили пропиткой носителя водным раствором $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ по влагоемкости. Углерод-углеродный носитель сибунит (фракция 0,07 – 0,09 мм, удельная поверхность $S_{\text{БЭТ}} = 340 \pm 7$ м²/г) предварительно обрабатывали 5 %-ным раствором HNO_3 . Полученные образцы сушили при 120 °С в течение 2 ч и восстанавливали в потоке водорода в течение 3 ч при температуре 500 °С. Результаты определения Pd представлены в табл. 4 [28].

Из представленных результатов видно, что найденное содержание палладия соответствует номинальному значению, относительное стандартное отклонение не превышает 0,02.

Таким образом, использование кислотного разложения в смеси азотной и хлорной кислот позволяет с высокой точностью определять палладий методом АЭС-ИСП в катализаторах на основе сибунита.

Заключение

Разработана новая методика определения палладия методом АЭС-ИСП в каталитических двухкомпонентных системах Pd/C (C — техниче-

ский углерод различных марок, углерод-углеродный композит сибунит) после разложения образцов смесью хлорной и азотной кислот. Установлено, что тип углеродного носителя, а именно, его структурные и текстурные характеристики, не влияют на результат определения палладия в катализаторе. Содержание палладия в составе нанесенных углеродных катализаторов может быть определено с использованием аналитических линий 340,458 и 360,955 нм. Результаты данной работы могут быть полезны специалистам, занимающимся синтезом и исследованием металлоуглеродных катализаторов для различных химико-технологических процессов.

Финансирование

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания Института катализа СО РАН (проект АААА-А21-121011890076-8).

Исследование проводили с использованием оборудования центра коллективного пользования «Национальный центр исследования катализаторов» Института катализа им. Г. К. Борескова СО РАН.

Авторы выражают благодарность Т. И. Гуляевой и Г. Г. Савельевой за помощь в получении данных об удельной поверхности и пористой структуре образцов, А. В. Бабенко — за приготовление модельных систем и определение в них палладия.

Таблица 3. Результаты определения палладия (%) в катализаторах методом «введено – найдено» ($n = 3$; $P = 0,95$)

Table 3. The results of palladium determination (%) in catalysts using the recovery test ($n = 3$; $P = 0.95$)

Образец	W_{Pd} , % масс.		S_r , %	$\Delta_{\text{отн}}$, %
	Введено	Найдено		
П278-Э (2 % Pd)	2,50	$2,55 \pm 0,07$	1	+2,0
П278-Э (5 % Pd)	5,82	$5,78 \pm 0,05$	0,4	–0,7
Т900 (2 % Pd)	2,51	$2,55 \pm 0,22$	4	+1,6
Т900 (5 % Pd)	6,09	$5,89 \pm 0,30$	2	–3,3
П145 (2 % Pd)	3,81	$3,75 \pm 0,30$	2	–1,6
П145 (5 % Pd)	7,37	$7,29 \pm 0,30$	2	–1,1

Таблица 4. Результаты определения палладия в катализаторах Pd/сибунит методом АЭС-ИСП ($\lambda_2 = 360,955$ нм; $n = 3$; $P = 0,95$)

Table 4. Results of the palladium determination in Pd/Sibunit catalysts by ICP-AES ($\lambda_2 = 360.955$ нм; $n = 3$; $P = 0.95$)

Номер образца	Номинальное содержание Pd, % масс.	Найденное содержание Pd, % масс.	S_r , %
1	0,5	$0,49 \pm 0,02$	1
2	1,0	$1,02 \pm 0,04$	2

ЛИТЕРАТУРА

1. Mironenko R. M., Belskaya O. B., Likhobolov V. A. Approaches to the synthesis of Pd/C catalysts with controllable activity and selectivity in hydrogenation reactions / *Catal. Today*. 2020. Vol. 357. P. 152 – 165. DOI: 10.1016/j.cattod.2019.03.023
2. Семиколенов В. А. Современные подходы к приготовлению катализаторов «палладий на угле» / *Успехи химии*. 1992. Т. 61. № 2. С. 320 – 331. DOI: 10.1070/RC1992v061n02ABEH000938
3. Плаксин Г. В., Бакланова О. Н., Лавренев А. В., Лихолобов В. А. Углеродные материалы семейства Сибунит и некоторые методы регулирования их свойств / *Химия твердого топлива*. 2014. № 6. С. 26 – 32. DOI: 10.7868/S0023117714060036
4. Bonarowska M., Pielaszek J., Semikolenov V. A., Karpinski Z. Pd-Au/Sibunit Carbon Catalysts: Characterization and Catalytic Activity in Hydrodechlorination of Dichlorodifluoromethane (CFC-12) / *J. Catal.* 2002. Vol. 209. N 2. P. 528 – 538. DOI: 10.1006/jcat.2002.3650
5. Голубина Е. В., Локтева Е. С., Лазарева Т. С. и др. Гидродеchlorирование тетраxлорметана в паровой фазе в присутствии катализаторов Pd-Fe/Сибунит / *Кинетика и катализ*. 2004. Т. 45. № 2. С. 199 – 204. DOI: 10.1039/c6cy02086k
6. Simakova I. L., Demidova Y. S., Gläsel J., et al. Controlled synthesis of PVP-based carbon-supported Ru nanoparticles: synthesis approaches, characterization, capping agent removal and catalytic behavior / *Catal. Sci. Technol.* 2016. Vol. 6. N 24. P. 8490 – 8504. DOI: 10.1039/c6cy02086k
7. Мироненко Р. М., Бельская О. Б., Лихолобов В. А. Синтез катализаторов Pd/C: подходы к регулированию структуры активных центров для достижения высокой селективности в реакциях гидрирования органических соединений / *Росс. хим. журн.* 2018. Т. 62. № 1 – 2. С. 141 – 159. DOI: 10.6060/rcj.2018621-2.12
8. Смирнова Н. С., Шляпин Д. А., Леонтьева Н. Н. и др. Сравнительное исследование методами EXAFS и ПЭМБВР катализаторов Pd/Сибунит и Pd-Ga/Сибунит жидкофазного гидрирования ацетилена / *Изв. РАН. Серия физическая*. 2015. Т. 79. № 9. С. 1335 – 1339. DOI: 10.7868/S0367676515010305
9. Glyzdova D. V., Khranov E. V., Smirnova N. S., et al. Study on the Active Phase Formation of Pd-Zn/Sibunit Catalysts During the Thermal Treatment in Hydrogen / *Appl. Surf. Sci.* 2019. Vol. 483. P. 730 – 741. DOI: 10.1016/j.apsusc.2019.03.215
10. Zhou H., Yang X., Li L., et al. PdZn Intermetallic Nanostructure with Pd-Zn-Pd Ensembles for Highly Active and Chemoselective Semi-Hydrogenation of Acetylene / *ACS Catalysis*. 2016. Vol. 6. N 2. P. 1054 – 1061. DOI: 10.1021/acscatal.5b01933
11. Pan J. M., Wei X. J. Determination of Ruthenium in Waste Ruthenium Catalysts Using Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry after Sample Digestion by High Temperature Fusion / *Adv. Mater. Res.* 2014. Vol. 1033 – 1034. P. 603 – 606. DOI: 10.4028/www.scientific.net/amr.1033-1034.603
12. Huang C., Zhang H., Zhao Y., et al. Diatomite-supported Pd-M (M = Cu, Co, Ni) bimetal nanocatalysts for selective hydrogenation of long-chain aliphatic esters / *J. Colloid Interface Sci.* 2012. Vol. 386. N 1. P. 60 – 65. DOI: 10.1016/j.jcis.2012.07.032
13. Yakukhnov S. A., Pentsak E. O., Galkin K. I., et al. Rapid “Mix-and-Stir” Preparation of Well-Defined Palladium on Carbon Catalysts for Efficient Practical Use / *ChemCatChem*. 2018. Vol. 10. N 8. P. 1869 – 1873. DOI: 10.1002/cctc.201700738
14. Smirnova N. S., Shlyapin D. A., Shitova N. B., et al. EXAFS study of Pd/Sibunit and Pd-Ga/Sibunit catalysts for liquid-phase hydrogenation of acetylene to ethylene / *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2015. Vol. 403. P. 10 – 14. DOI: 10.1016/j.molcata.2015.03.014
15. 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. DOI: 10.1070/RCR5017
16. Romanenko A. V., Voropaev I. N., Abdullina R. M., Chumachenko V. A. Development of palladium catalysts on carbon supports from the Sibunit family for vegetable oil hydrogenation processes / *Solid Fuel Chem.* 2014. Vol. 48. N 6. P. 356 – 363. DOI: 10.3103/S0361521914060044
17. Simonov P. A., Romanenko A. V., Likhobolov V. A. Hydrogenation of ethylp-nitrobenzoate on Pd/Sibunit catalysts / *Solid Fuel Chem.* 2014. Vol. 48. N 6. P. 364 – 370. DOI: 10.3103/S0361521914060068
18. Smirnova N., Shlyapin D., Surovikin Y., et al. The influence of a carbon support on the catalytic properties of Pd/Sibunit and Pd-Ga/Sibunit catalysts for liquid-phase acetylene hydrogenation / *Solid Fuel Chem.* 2015. Vol. 49. N 1. P. 14 – 19. DOI: 10.3103/S0361521915010103
19. Xiong R., Zhao W., Wang Z., Zhang M. A sulfur-tolerant phosphorus doped Pd/C catalyst for hydrogenation of 4-nitrothioanisole / *Mol. Catal.* 2015. Vol. 500. 111332. DOI: 10.1016/j.mcat.2020.111332
20. Paschos O., Simonov A. N., Bobrovskaya A. N., et al. Bismuth modified Pd/C as catalysts for hydrogen related reactions / *Electrochem. Commun.* 2010. Vol. 12. N 11. P. 1490 – 1492. DOI: 10.1016/j.elecom.2010.08.014
21. Клоков С. В., Локтева Е. С., Голубина Е. В. и др. Палладий-кобальтовые катализаторы на углеродном носителе в гидродеchlorировании хлорбензола / *Журн. физич. химии*. 2019. Т. 93. № 10. С. 1584 – 1600. DOI: 10.1134/S0044453719100121
22. Каленчук А. Н., Леонов А. В., Богдан В. И., Кустов Л. М. Дегидрирование бициклопексидов на катализаторах Ni/окисленный Сибунит / *Журн. физич. химии*. 2019. Т. 93. № 4. С. 529 – 535. DOI: 10.1134/S0044453719040150
23. Pittayaporn N., Therdthianwong A., Therdthianwong S. Au/C catalysts promoted with Ni for glycerol electrooxidation in alkaline media / *J. Appl. Electrochem.* 2018. Vol. 48. P. 251 – 262. DOI: 10.1007/s10800-018-1155-9
24. Alekseenko A. A., Ashihina E. A., Shpanko S. P., et al. Application of CO Atmosphere in the Liquid Phase Synthesis as a Universal Way to Control the Microstructure and Electrochemical Performance of Pt/C Electrocatalysts / *Appl. Catal., B.* 2018. Vol. 226. P. 608 – 615. DOI: 10.1016/j.apcath.2018.01.013
25. Pavlets A. S., Alekseenko A. A., Tabachkova N. Y., et al. A novel strategy for the synthesis of Pt-Cu uneven nanoparticles as an efficient electrocatalyst toward oxygen reduction / *Int. J. Hydrogen Energy*. 2021. Vol. 46. N 7. P. 5355 – 5368. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.11.09415
26. Alekseenko A. A., Moguchikh E. A., Safronenko O. I., Guterma V. E. Durability of de-alloyed PtCu/C electrocatalysts / *Int. J. Hydrogen Energy*. 2018. Vol. 43. N 51. P. 22885 – 22895. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.10.139
27. Бабенко А. В., Измайлов Р. Р., Леонтьева Н. Н. Оптимизация пробоподготовки моно- и биметаллических катализаторов на основе углеродного носителя «Сибунит» для анализа методом атомно-эмиссионной спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой / *Заводская лаборатория. Диагностика материалов*. 2022. Т. 88. № 7. С. 23 – 28. DOI: 10.26896/1028-6861-2022-88-7-23-28
28. Глыздова Д. В., Афонасенко Т. Н., Темерев В. Л., Шляпин Д. А. Гидрирование ацетилена на Pd-Zn/Сибунит-катализаторе: влияние растворителя и монооксида углерода / *Нефтехимия*. 2021. Т. 61. № 3. С. 388 – 396. DOI: 10.31857/S0028242121030102

REFERENCES

1. Mironenko R. M., Belskaya O. B., Likhobolov V. A. Approaches to the synthesis of Pd/C catalysts with controllable activity and selectivity in hydrogenation reactions / *Catal. Today*. 2020. Vol. 357. P. 152 – 165. DOI: 10.1016/j.cattod.2019.03.023

2. **Semikolenov V. A.** Modern approaches to the preparation of "palladium on charcoal" catalysts / *Russ. Chem. Rev.* 1992. Vol. 61. N 2. P. 168 – 174. DOI: 10.1070/RC1992v061n02ABEH000938
3. **Plaksin G. V., Baklanova O. N., Lavrenov A. V., Likholobov V. A.** Carbon materials from the Sibunit family and methods for controlling their properties / *Solid Fuel Chem.* 2014. Vol. 48. N 6. P. 349 – 355. DOI: 10.3103/S0361521914060032
4. **Bonarowska M., Pielaszek J., Semikolenov V. A., Karpiński Z.** Pd-Au/Sibunit Carbon Catalysts: Characterization and Catalytic Activity in Hydrodechlorination of Dichlorodifluoromethane (CFC-12) / *J. Catal.* 2002. Vol. 209. N 2. P. 528 – 538. DOI: 10.1006/jcat.2002.3650
5. **Golubina E. V., Lokteva E. S., Lazareva T. S., et al.** Hydrodechlorination of Tetrachloromethane in the Vapor Phase in the Presence of Pd-Fe/Sibunit Catalysts / *Kinet. Catal.* 2004. Vol. 45. N 2. P. 183 – 188. DOI: 10.1023/B:KICA.0000023789.28190.1b
6. **Simakova I. L., Demidova Y. S., Gläsel J., et al.** Controlled synthesis of PVP-based carbon-supported Ru nanoparticles: synthesis approaches, characterization, capping agent removal and catalytic behavior / *Catal. Sci. Technol.* 2016. Vol. 6. N 24. P. 8490 – 8504. DOI: 10.1039/c6cy02086k
7. **Mironenko R. M., Belskaya O. B., Likholobov V. A.** Synthesis of Pd/C Catalysts: Approaches to Regulating the Structure of Active Sites toward Achieving High Selectivity in Hydrogenation of Organic Compounds / *Russ. J. General Chem.* 2020. Vol. 90. N 3. P. 532 – 549. DOI: 10.1134/S1070363220030299
8. **Smirnova N. S., Shlyapin D. A., Leont'eva N. N., et al.** Comparative EXAFS and TEM study of Pd/Sibunit and Pd-Ga/Sibunit catalysts for liquid-phase acetylene hydrogenation / *Bull. Russ. Acad. Sci. Phys.* 2015. Vol. 79. N 9. P. 1186 – 1190. DOI: 10.3103/S106287381501030x
9. **Glyzdova D. V., Khramov E. V., Smirnova N. S., et al.** Study on the Active Phase Formation of Pd-Zn/Sibunit Catalysts During the Thermal Treatment in Hydrogen / *Appl. Surf. Sci.* 2019. Vol. 483. P. 730 – 741. DOI: 10.1016/j.apsusc.2019.03.215
10. **Zhou H., Yang X., Li L., et al.** PdZn Intermetallic Nanostructure with Pd-Zn-Pd Ensembles for Highly Active and Chemoselective Semi-Hydrogenation of Acetylene / *ACS Catalysis.* 2016. Vol. 6. N 2. P. 1054 – 1061. DOI: 10.1021/acscatal.5b01933
11. **Pan J. M., Wei X. J.** Determination of Ruthenium in Waste Ruthenium Catalysts Using Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry after Sample Digestion by High Temperature Fusion / *Adv. Mater. Res.* 2014. Vol. 1033 – 1034. P. 603 – 606. DOI: 10.4028/www.scientific.net/amr.1033-1034.603
12. **Huang C., Zhang H., Zhao Y., et al.** Diatomite-supported Pd-M (M = Cu, Co, Ni) bimetal nanocatalysts for selective hydrogenation of long-chain aliphatic esters / *J. Colloid Interface Sci.* 2012. Vol. 386. N 1. P. 60 – 65. DOI: 10.1016/j.jcis.2012.07.032
13. **Yakukhnov S. A., Pentsak E. O., Galkin K. I., et al.** Rapid "Mix-and-Stir" Preparation of Well-Defined Palladium on Carbon Catalysts for Efficient Practical Use / *ChemCatChem.* 2018. Vol. 10. N 8. P. 1869 – 1873. DOI: 10.1002/cctc.201700738
14. **Smirnova N. S., Shlyapin D. A., Shitova N. B., et al.** EXAFS study of Pd/Sibunit and Pd-Ga/Sibunit catalysts for liquid-phase hydrogenation of acetylene to ethylene / *J. Mol. Catal. A: Chem.* 2015. Vol. 403. P. 10 – 14. DOI: 10.1016/j.molcata.2015.03.014
15. **Mironenko R. M., Likholobov V. A., Belskaya O. B.** Nanoglobular carbon and palladium-nanoglobular carbon catalysts for liquid-phase hydrogenation of organic compounds / *Russ. Chem. Rev.* 2022. Vol. 91. N 1. RCR5017. DOI: 10.1070/RCR5017
16. **Romanenko A. V., Voropaev I. N., Abdullina R. M., Chumachenko V. A.** Development of palladium catalysts on carbon supports from the Sibunit family for vegetable oil hydrogenation processes / *Solid Fuel Chem.* 2014. Vol. 48. N 6. P. 356 – 363. DOI: 10.3103/S0361521914060044
17. **Simonov P. A., Romanenko A. V., Likholobov V. A.** Hydrogenation of ethylp-nitrobenzoate on Pd/Sibunit catalysts / *Solid Fuel Chem.* 2014. Vol. 48. N 6. P. 364 – 370. DOI: 10.3103/S0361521914060068
18. **Smirnova N., Shlyapin D., Surovkin Y., et al.** The influence of a carbon support on the catalytic properties of Pd/Sibunit and Pd-Ga/Sibunit catalysts for liquid-phase acetylene hydrogenation / *Solid Fuel Chem.* 2015. Vol. 49. N 1. P. 14 – 19. DOI: 10.3103/S0361521915010103
19. **Xiong R., Zhao W., Wang Z., Zhang M.** A sulfur-tolerant phosphorus doped Pd/C catalyst for hydrogenation of 4-nitrothioanisole / *Mol. Catal.* 2015. Vol. 500. P. 111332. DOI: 10.1016/j.mcat.2020.111332
20. **Paschos O., Simonov A. N., Bobrovskaya A. N., et al.** Bismuth modified Pd/C as catalysts for hydrogen related reactions / *Electrochem. Commun.* 2010. Vol. 12. N 11. P. 1490 – 1492. DOI: 10.1016/j.elecom.2010.08.014
21. **Klovov S. V., Lokteva E. S., Golubina E. V., et al.** Carbon-Supported Palladium-Cobalt Catalysts in Chlorobenzene Hydrodechlorination / *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2002. Vol. 93. N 10. P. 1986 – 2002. DOI: 10.1134/S0036024419100121
22. **Kalenchuk A. N., Leonov A. V., Bogdan V. I., Kustov L. M.** Dehydrogenation of Bicyclohexyl over Ni/Oxidized Sibunit Catalyst / *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2019. Vol. 93. N 4. P. 652 – 657. DOI: 10.1134/S0036024419040150
23. **Pittayaporn N., Therdthianwong A., Therdthianwong S.** Au/C catalysts promoted with Ni for glycerol electrooxidation in alkaline media / *J. Appl. Electrochem.* 2018. Vol. 48. P. 251 – 262. DOI: 10.1007/s10800-018-1155-9
24. **Alekseenko A. A., Ashihina E. A., Shpanko S. P., et al.** Application of CO Atmosphere in the Liquid Phase Synthesis as a Universal Way to Control the Microstructure and Electrochemical Performance of Pt/C Electrocatalysts / *Appl. Catal., B.* 2018. Vol. 226. P. 608 – 615. DOI: 10.1016/j.apcatb.2018.01.013
25. **Pavlets A. S., Alekseenko A. A., Tabachkova N. Y., et al.** A novel strategy for the synthesis of Pt-Cu uneven nanoparticles as an efficient electrocatalyst toward oxygen reduction / *Int. J. Hydrogen Energy.* 2021. Vol. 46. N 7. P. 5355 – 5368. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2020.11.09415
26. **Alekseenko A. A., Moguchikh E. A., Safronenko O. I., Guterma V. E.** Durability of de-alloyed PtCu/C electrocatalysts / *Int. J. Hydrogen Energy.* 2018. Vol. 43. N 51. P. 22885 – 22895. DOI: 10.1016/j.ijhydene.2018.10.139
27. **Babenko A. V., Izmaylov R. R., Leont'eva N. N.** Optimization of sample preparation of mono- and bimetallic catalysts based on Sibunit carbon carrier for quantitative analysis by ICP-AES / *Industr. Lab. Mater. Diagn.* 2022. Vol. 88. N 7. P. 23 – 28 [in Russian]. DOI: 10.26896/1028-6861-2022-88-7-23-28
28. **Glyzdova D. V., Afonasev T. N., Temerev V. L., Shlyapin D. A.** Acetylene Hydrogenation on Pd-Zn/Sibunit Catalyst: Effect of Solvent and Carbon Monoxide / *Pet. Chem.* 2021. Vol. 61. N 4. P. 490 – 497. DOI: 10.1134/S0965544121050169