

Н. А. Джафарова (к.х.н., доц.)

ПРИМЕНЕНИЕ ЦИРКОНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СУБСТРАТОВ

Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности,
кафедра «Химия и технология неорганических соединений»
AZ1010, Республика Азербайджан, г. Баку, пр. Азадлыг, 16/21; e-mail: jafarova-naxida@rambler.ru

N. A. Djafarova

APPLICATION OF ZIRCONIUM CATALYSTS IN OXIDATION REACTIONS OF ORGANIC SUBSTRATES

Azerbaijan State University of Oil and Industry
16/21, Azadlyq Ave., AZ1010, Baku, Azerbaijan; e-mail: jafarova-naxida@rambler.ru

Цирконий и его функционально-замещенные соединения способны произвести революцию в зеленом катализе, создавая хорошие перспективы для устойчивого будущего в области катализа. Их уникальные свойства и универсальность делают эти соединения идеальными катализаторами экологически чистых химических реакций. От производства экологически чистого авиационного топлива до процессов по переработке биомассы циркониевые катализаторы уже находят важное промышленное применение. Кроме того, циркониевые катализаторы также часто используют в реакциях окисления органических соединений. Рассмотрены основные результаты исследований в области использования циркониевых катализаторов в окислительных процессах органической химии.

Ключевые слова: легирование; носители для катализаторов; площадь поверхности; окисление; оксиды металлов; циркониевые катализаторы.

Цирконий – серебристо-белый ковкий и пластичный металл при комнатной температуре с содержанием в коре 162 ppm¹. Его соединения, демонстрирующие льюисовское кислотное поведение и высокие каталитические свойства, признаны относительно дешевыми, малотоксичными, стабильными, экологически чистыми и эффективными катализаторами различных важных органических превращений. Коммерчески доступный неорганический хлорид циркония широко применялся в качестве катализатора для ускорения реакций аминирования, присоединения по Михаэлю и окисления. Хорошо разработанные перфторсульфонаты цирконоцена могут приме-

Zirconium and its functionally substituted compounds have the potential to revolutionize green catalysis, creating promising prospects for a sustainable future in the field of catalysis. Their unique properties and versatility make these compounds ideal catalysts for environmentally friendly chemical reactions. The review highlights the application of both commercially available and synthesized zirconium catalysts in organic reactions over the past 5 years; the properties and applications of zirconium and its compounds as catalysts for accelerating organic transformations are presented. The main results of research in the field of using zirconium catalysts in oxidative processes in organic chemistry are considered.

Key words: catalyst supports; doping; metal oxides; oxidation; surface area; zirconium catalysts.

няться при аллилировании, ацилировании, этерификации и т.д. N-хелатирующие комплексы органоциркония эффективно ускоряют полимеризацию, гидроаминоалкилирование и фиксацию CO₂. В связи с этим нам представляется интересным проанализировать возможности использования как коммерчески доступных, так и синтезированных циркониевых катализаторов в органических реакциях за последние 5 лет, а также рассмотреть свойства и применение циркония и его соединений в качестве катализаторов для ускорения органических превращений.

Так, авторы работы² разработали устойчивые на воздухе, пригодные для хранения и высокоэффективные хиральные циркониевые кислоты Льюиса, которые эффективно промотируют

Дата поступления 21.08.24

асимметричные реакции типа Манниха, аза-Дильса-Альдера, альдольные и гетеро-реакции Дильса-Альдера с высокой энантиоселективностью.

Оксид циркония является единственным оксидом металла, поверхность которого проявляет и кислотные и основные, и окислительные и восстановительные свойства³. Интригующая, а иногда и уникальная каталитическая активность самого оксида циркония обсуждается в связи со свойствами поверхности. Также отмечается, что оксид циркония является интересным и полезным носителем катализаторов. Выяснено возникновение сверхкислотности при добавлении небольшого количества сульфат-иона к оксиду циркония. Охарактеризованы также поверхностные свойства бинарных оксидов, содержащих оксид циркония.

В работе⁴ рассмотрены примеры применения ZrO_2 в качестве катализаторов и носителей катализаторов. Представлены особенности структуры и свойств поверхности, в том числе поведение поверхностных ОН-групп. Представлены каталитические свойства диспергированного и промотированного ZrO_2 .

Применение циркониевых катализаторов в различных химических процессах также обсуждалось в работах^{5–11}.

Целью настоящей работы является исследование применения циркониевых катализаторов в реакциях окисления различных органических субстратов. Нами рассмотрены процессы окисления различных классов органических соединений в присутствии цирконий-содержащих катализаторов.

Окисление углеводородов

Результаты, представленные в работе¹², ясно показывают, что диоксид циркония, синтезированный осаждением хлорида циркониила $NaOH$, приводит к получению диоксида циркония с высокой площадью поверхности ($224 \text{ м}^2/\text{г}$), который относительно стабилен после воздействия высоких температур. Pd , нанесенный на этот диоксид циркония с большой площадью поверхности, демонстрирует более высокую частоту вращения при горении метана, чем когда он нанесен на диоксид циркония, полученный из хлорида циркониила, осажденного гидроксидом аммония. Авторы также обнаружили, что, когда коммерческий гидроксид циркония подвергается обработке с обратным холодильником $NaOH$, образуется диоксид циркония с высокой и стабильной площадью поверхности ($157 \text{ м}^2/\text{г}$) даже после его нагревания при 700°C . Pd , нанесенный на обработанный носитель коммерческого происхождения, демонстрирует самую высокую дисперсию и самую высокую внутреннюю активность среди других изученных препаратов. Результаты, представленные

в этой статье, открывают новые возможности для получения диоксида циркония с большой площадью поверхности с использованием коммерчески доступного гидроксида. Показано, что возможно стабилизировать диоксид циркония обработкой Na , а также получить высокую каталитическую активность в окислении метана на Pd , стабилизированном на таком носителе. Кинетические результаты и соответствующая механизмическая интерпретация, а также результаты ИК подтверждают, что эффект согласуется с усилением взаимодействия воды с носителем, которое в конечном итоге влияет на кинетику реакции.

Ряд катализаторов на основе смешанных оксидов металлов церия и циркония был синтезирован методом механохимического измельчения из предшественников нитратов и протестирован на полное окисление пропана и нафталина¹³. Смешанные металлоксидные катализаторы $CeZrO_x$ оказались более активными по сравнению с чистыми CeO_2 и ZrO_2 , при этом катализатор $Ce_{0.90}Zr_{0.10}O_x$ был наиболее активен как в отношении полного окисления пропана, так и нафталина. Катализаторы были охарактеризованы методами XRD, TGA, рамановской спектроскопии, площади поверхности BET, методами XPS, TEM и SEM-EDX. Образование твердых растворов $CeZrO_x$ наблюдалось при содержании Zr от 5 до 25 %, а фазорасслоение материалов наблюдалось при более высоком содержании Zr , равном 50%. Включение Zr в решетку CeO_2 увеличило площадь поверхности по сравнению с чистыми CeO_2 и ZrO_2 , что свидетельствует о поверхностном обогащении Zr при сравнении концентраций с объемной. Было обнаружено, что введение Zr увеличивает поверхностную концентрацию кислородных дефектов в смешанных оксидах металлов $CeZrO_x$, концентрация этих дефектов на катализаторах имеет тенденцию, аналогичную общей окислительной активности пропана и нафталина: повышенное наличие кислородных дефектов и восстанавливаемость. Факторы, ответственные за повышенную общую окислительную активность смешанных металлоксидных катализаторов, и механохимический метод являются эффективным способом получения этих активных катализаторов.

В работе¹⁴ методом ИК-спектроскопии изучено частичное окисление метана на церий-циркониевых катализаторах. Концентрации метана и кислорода модулируются для различения активных видов и видов-зрителей с помощью модуляционной спектроскопии возбуждения. Ароматические и алкокси-поверхностные частицы модулируют синхронно друг с другом, подтверждая гипотезу о том, что эти виды конкурируют друг с другом при частичном окислении метана в мета-

нол; формиаты образуются во всех случаях, и эти виды связаны с полным сгоранием метана до углекислого газа и воды. Химическое зацикливание может быть подходящим методом реакционной техники для увеличения выхода продуктов селективного окисления, поскольку формиат и алкокси-частицы были разделены во время эксперимента по модуляции кислорода над никелем-медью на церии-диоксиде циркония. Наконец, исследованы две реакции (расщепление воды и частичное окисление гептана), катализируемые механическими силами. Была выдвинута гипотеза, что кислород можно механически вытеснить из решетки церия. Кислород из воды затем пополнит решетку, выделяя водород. Из-за загрязнения стального сосуда железом эта гипотеза не может быть подтверждена. Цирконат церия при измельчении в присутствии гептана демонстрирует инфракрасные полосы в области растяжения CO, что позволяет сделать вывод о том, что во время измельчения происходит своего рода окислительная реакция.

Медь в катализаторы на основе циркония перед прокаливанием при 600 °C вводили тремя способами: а – соосаждением нитрата меди и оксихлорида циркония; б – мокрой пропиткой нитрата меди на оксигидроксиде циркония ($ZrO(OH)_2$); в – или на оксигидроксиде циркония, предварительно прокаленном при 600 °C (ZrO_2). Были получены два атомных соотношения ($Cu/Zr=0.01$ и 0.1)¹⁵. Фазу кристаллизации катализаторов подтверждали методом рентгеновской дифракции (XRD). Медь стабилизирует метастабильную тетрагональную фазу диоксида циркония в образцах, приготовленных соосаждением и пропиткой над оксигидроксидом. Исследование изолированных ионов Fe^{3+} методом электронного парамагнитного резонанса (ЭПР) также позволило доказать стабилизацию этой фазы. Более того, этот метод показал наличие двух типов парамагнитных форм меди, занимающих одни и те же позиции: изолированных ионов меди в октаэдрическом окружении, которое является лакунальным в случае соосаждений, и кластеров. Исследована активность этих катализаторов для полного окисления пропана. Пропитанные образцы показали лучшую каталитическую активность, чем соосажденные. Исследование ЭПР и измерение площади поверхности методом БЭТ после каталитического теста были проведены для того, чтобы обнаружить возможную дезактивацию катализаторов. Для соосажденных и пропитанных оксигидроксидных образцов обнаружено уменьшение площади поверхности за счет образования воды в ходе реакции окисления, сопровождающееся изменением структуры поверхности катализатора от тетраго-

нальной к моноклинной фазе. Катализаторы, пропитанные медью на $ZrO(OH)_2$, предварительно прокаленные при 600 °C, сочетают в себе лучшую активность и лучшую устойчивость к дезактивации.

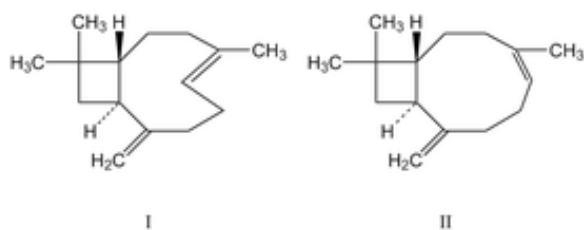
Оксидные катализаторы $MnO_x-ZrO_2-CeO_2$ синтезированы методом соосаждения с варьированием:

- 1) мольного соотношения $Zr/Zr+Ce$ при постоянном содержании марганца 0.3;
- 2) содержания марганца при постоянном молярном соотношении Zr/Ce , равном 1;
- 3) молярного соотношения $Mn/Mn+Zr$ при постоянном содержании Ce 0.5.

Катализаторы охарактеризованы методами РФА, адсорбции N_2 , ТПР и РФЭС. Каталитическую активность всех серий проверяли в реакциях окисления CO и пропана. В отличие от вариации содержания марганца мольное соотношение $Zr/Zr+Ce$ не оказывает существенного влияния на каталитические свойства. Зависимость каталитической активности окисления CO от содержания марганца имеет форму «вулкана», причем наилучшую каталитическую эффективность проявляет катализатор с $Mn/(Zr+Ce) = 1$. В случае реакции окисления пропана наблюдается «сигма»-зависимость, активность возрастает с увеличением мольного соотношения $Mn/(Mn+Zr+Ce)$ до 0.3, стабилизируясь при дальнейшем увеличении содержания марганца. РФА и РФЭС показали, что с увеличением концентрации Mn в катализаторах $MnO_x-ZrO_2-CeO_2$ увеличивается количество кристаллических оксидов марганца, таких как Mn_2O_3 и Mn_3O_4 , а также поверхностная концентрация катионов Mn увеличиваются. При уменьшении содержания твердого раствора $Mn_xZr_yCe_{1-x-y}O_2$ концентрация катионов марганца (x) в объеме смешанного оксида $Mn_xZr_yCe_{1-x-y}O_2$ растет. Максимальная активность окисления CO соответствует балансу между количеством твердого раствора и концентрацией катионов марганца в объеме смешанного оксида. Реакция окисления пропана менее чувствительна к состоянию иона марганца, чем к его количеству. При этом уменьшение содержания твердого раствора $Mn_xZr_yCe_{1-x-y}O_2$ с увеличением количества марганца в катализаторе компенсируется увеличением содержания кристаллических оксидов марганца и поверхностной концентрации марганца¹⁶.

Мезопористые силикаты циркония были получены с использованием двух различных методов: самосборки, вызванной испарением, и сухой пропитки коммерческого SiO_2 металлоорганическим предшественником без растворителя¹⁷. Образцы были охарактеризованы методами элементного анализа, рентгеноструктурного анализа, адсорбции N_2 , ПЭМ, DRS UV-vis и рамановской

спектроскопии. Каталитическую эффективность Zr–Si катализаторов оценивали при эпоксидировании трех типичных алкенов: циклогексена, циклооктена и кариофиллена, а также при окислении метилфенилсульфида с использованием водного пероксида водорода в качестве зеленого окислителя, при этом особое внимание было обращено на соотношение структура/активность и вопросы стабильности катализатора. Определены ключевые факторы, влияющие на конверсию субстрата и селективность эпоксида. Катализаторы с большим содержанием олигомерных частиц ZrO_2 проявили более высокую активность. Природа алкена и, в частности, его молекулярная затрудненность имеют решающее значение, поскольку адсорбция эпоксидного продукта является основным фактором, приводящим к быстрой дезактивации катализатора. Фактически, объемистые эпоксиды не проявляют такого эффекта. После оптимизации окисление кариофиллена дало *эндо*-циклический моноэпоксид с селективностью 77% при конверсии алкена 87%. Метилфенилсульфоксид давал 37% сульфоксида и 63% сульфона при конверсии сульфида 57%. Природа катализа была действительно гетерогенной, выщелачивания Zr не наблюдалось.



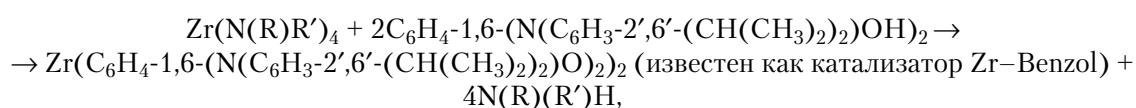
изомеры кариофиллена

Авторы работы¹⁸ использовали теорию функционала плотности для вычислительной разработки Zr-металлоорганического катализатора для селективного окисления субстратов с использованием молекулярного кислорода в качестве окислителя без совосстановителя. Каждый цикл селективного окисления включает четыре основных этапа: пероксо- или слабоадсорбированная группа O_2 высвобождает атом O в субстрат с образованием оксида субстрата и оксо-группы $\rightarrow$ молекула кислорода присоединяется к оксо-группе с образованием $\rightarrow \eta_2$ -озоновой группы $\rightarrow$ группа η_2 -озона перегруппировывается с образованием η_3 -озоновой группы $\rightarrow$ группа η_3 -озона выделяет атом O в субстрат с образованием оксида субстрата и регенери-

рует пероксо- или слабоадсорбированную группу O_2 . Этот катализатор потенциально может быть синтезирован по реакции конденсации (схема 1).

Для прямого эпоксидирования этилена рассчитанный энтальпийный энергетический интервал (т.е. эффективная энергия активации для всего каталитического цикла) составляет 27.1 ккал/моль, что является одним из самых низких значений для катализаторов, изученных на сегодняшний день. Изучены механизмы реакций и стабильность различных форм катализаторов в зависимости от химического потенциала атома кислорода. Примечательно, что ароматическая связь в каждом лиганде предотвращает дезактивацию этого катализатора с образованием неактивной октаэдрической структуры, которая содержит те же атомы, что и диоксокомплекс $Zr(Ligand)_2(O)_2$. Из-за побочной реакции, которая может передавать аллильный атом H от алкена к катализатору, этот катализатор полезен для прямого эпоксидирования алкенов, таких как этилен, которые не содержат аллильные атомы H. Чтобы лучше понять химию реакции, авторы рассчитали чистые атомные заряды и порядок связей для двух каталитически значимых реакционных циклов. Эти результаты позволяют количественно оценить перенос электронов, а также образование и разрыв связей во время каталитического процесса.

Окислительное разложение трихлорэтилена (ТХЭ) исследовали с использованием палладиевых катализаторов, нанесенных на чистый и сульфатированный диоксид циркония¹⁹. Реакции проводили в сухих и влажных условиях при температуре от 200 до 1400 °C. Добавление воды в сырьё повлияло на распределение продукта реакции, значительно улучшив каталитическую активность. Спектроскопические исследования показали, что сильные кислотные центры играют важную роль в контроле каталитической активности. Установлено, что среди исследованных катализаторов наибольшую каталитическую активность в присутствии водяного пара проявляет катализатор на основе сульфата циркония, нагруженный Pd, с содержанием палладия 1% мас., обладающий стабильностью в течение 30 ч реакции. Успешная работа катализатора может быть объяснена стимулирующим действием активных центров Pd и сильных кислотных центров, индуцированных поверхностными сульфатными частицами на диоксид циркония.



где R и R' – CH_3 , CH_2CH_3 или другие алкильные группы.

Схема 1

Окисление спиртов

Для разработки нового катализатора каталитического разложения летучих органических соединений была оценена активность различных катализаторов на основе серебра (Ag) на оксидном носителе в реакции окисления метанола (MeOH)²⁰. На основании оценки активности считается, что диоксид циркония (ZrO_2) является заменителем церия (CeO_2) в качестве материала носителя. Ag-компонент катализатора на носителе ZrO_2 может полностью окислять MeOH до CO_2 , тогда как основным продуктом окисления MeOH над чистым ZrO_2 является CO. В этой работе 2.0% мас. Ag/ ZrO_2 проявляет превосходную активность, сравнимую с Ag/ CeO_2 . Кроме того, согласно данным ИК-Фурье-анализа *in situ* над Ag/ ZrO_2 и чистым ZrO_2 , считается, что метокси-, формиат и бикарбонаты, адсорбированные на поверхности ZrO_2 , являются промежуточными частицами. Таким образом, авторы пришли к выводу, что Ag-компонент значительно усиливает стадию окисления метокси-форм до CO_2 через формиат, что приводит к полному окислению MeOH до CO_2 на катализаторе Ag/ ZrO_2 .

Сообщается²¹, что проведены обширные исследования по модификации органических линкеров различными функциональными группами для улучшения свойств металлоорганических каркасов (МОФ) на основе Zr. Напротив, мало усилий было посвящено модификации Zr MOF по группе –ОН, возникающей из-за неполной координации Zr с органическими линкерами. Авторы этой работы сосредоточились на ковалентной иммобилизации окислительно-восстановительного железа к группе –ОН в узле MOF на основе Zr для селективного окисления бензилового спирта в бензальдегид, что является важной реакцией в органическом синтезе, фармацевтике и промышленности. В данной работе ацетилацетонат железа был включен в $Zr_6(\mu_3-O)_4(\mu_3-OH)_4(HCOO)_6(1,3,5\text{-бензолтрикарбоксилат})_2$ или MOF-808. Стабильный на воздухе MOF-808, закрепленный Fe (Fe-MOF-808), подвергали скринингу на предмет селективного окисления бензилового спирта в бензальдегид. Fe-MOF-808 показал повышенную конверсию и селективность по бензальдегиду, а также каталитически превосходил исходный MOF-808 в реакции. Приготовленный твердый катализатор также продемонстрировал надежность без выщелачивания активного центра во время реакции, а также возможность повторного использования, по крайней мере, четырехкратного использования без значительной дезактивации.

Серию мезопористого цеолита Zr@MCM-41 с различным молярным соотношением Si/Zr при-

готовили с помощью бромид цетилтриметиламмония (ЦТАБ) в качестве матрицы²². И тогда наночастицы Pt были успешно загружены на Zr@MCM-41 методом коллоидного осаждения. Эти катализаторы были оценены на каталитическую окисление глицерина до глицериновой кислоты при низкой температуре. Результаты показали, что молярные отношения Si/Zr влияют на окисление первичной ОН-группы, что в свою очередь влияет на каталитическую активность и селективность. Катализатор Pt/Zr@MCM-41-100 показал лучшую каталитическую активность по конверсии глицерина и селективность по глицериновой кислоте достигала 50.7 и 65.0 % соответственно. Сочетание нескольких характеристик с помощью рентгеновской дифракции (XRD), адсорбции и десорбции N_2 , преобразования Фурье ИК-спектроскопии (FTIR), просвечивающей электронной микроскопии (TEM), рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS), ультрафиолетово-видимой (УФ-видимой) спектроскопии. Результат подтвердил, что каталитическая активность Pt/Zr@MCM41-100 связана со структурой носителя, дисперсией наночастиц Pt и взаимодействием между наночастицами Pt и носителем. Тем временем авторы исследовали стабильность Pt/Zr@MCM-41-100 катализатора и проанализировали причины дезактивации по характеристикам.

В работе²³ было обнаружено, что наночастицы фосфата никеля-циркония действуют как эффективные катализаторы селективного окисления широкого спектра спиртов до соответствующих им кетонов и альдегидов с использованием H_2O_2 в качестве окислителя и без каких-либо органических растворителей, катализаторов фазового переноса или добавок. Стерические и электронные свойства различных субстратов оказали существенное влияние на условия реакции, необходимые для достижения ацетилирования. Результаты показали, что этот метод может быть применен для хемоселективного окисления бензиловых спиртов в присутствии алифатических спиртов. Катализатор, использованный в настоящем исследовании, был охарактеризован методами ICP-OES, XRD, NH_3 -TPD, Py-FTIR, адсорбции-десорбции N_2 , SEM и TEM. Эти анализы показали, что межслоевое расстояние в катализаторе увеличивается с 0.75 до 0.98 нм при интеркаливании Ni^{2+} между слоями, тогда как кристалличность материала снижается. Нанокатализатор также можно было бы восстановить и повторно использовать как минимум семь раз без какого-либо заметного снижения его каталитической активности. Этот новый метод окисления спиртов имеет несколько ключевых преимуществ, включая мягкие и экологически чистые условия реак-

ции, короткое время реакции, отличные выходы и простоту обработки.

Исследовано каталитическое поведение биметаллических катализаторов-сплавов циркония с ванадием, молибденом и железом в реакции окислительного дегидрирования метанола²⁴. Выявлены условия формирования активной поверхности катализатора. Изучено превращение метанола в формальдегид, диметиловый эфир и диметоксиметан на биметаллических катализаторах. Характеризацию катализаторов проводили методами РФА, РФЭС и СЭМ. Показано, что активность образцов возрастает после обработки $O_2 + H_2$ и связана с сегрегацией активных компонентов сплавов (V, Mo) на поверхности катализаторов и реализацией их оптимальной степени окисления в условиях катализа.

Исследовано влияние загрузки платины (0.09–1.00 % мас.) на эффективность церий-циркониевых катализаторов на носителе для полного окисления этанола и толуола на воздухе²⁵. Введение платины способствовало уменьшению поверхностного церия и снижению кислотности катализаторов. При окислении этанола температура 50%-ной конверсии снижается с увеличением содержания платины. Такое увеличение каталитических характеристик было более выраженным для катализаторов с содержанием Pt 0.59 и 1.00 % мас. С другой стороны, большее количество побочных продуктов (в основном ацетальдегида) наблюдалось при увеличении содержания платины. Для всех катализаторов была выявлена корреляция между их H_2 -TPR-профилями и каталитической эффективностью. При окислении толуола только катализаторы с 0.59 и 1.00 % мас. Pt показали более низкую температуру конверсии 50%, чем исходный церий-цирконий. Эффект загрузки платины был менее выраженным, чем при окислении этанола, и корреляция между поведением восстановления и каталитическими характеристиками не наблюдалась. Превосходные каталитические характеристики катализаторов с 0.59 и 1.00 % мас. % Pt как при окислении этанола, так и толуола объясняются наличием крупных наночастиц платины, которые не наблюдались при более низких нагрузках Pt.

Окисление фенолов

Каталитическое жидкофазное окисление с использованием катализатора и газообразного кислорода является одной из наиболее перспективных технологий удаления опасных органических соединений из сточных вод²⁶. До настоящего времени сообщалось о различных гетерогенных катализаторах разложения фенольных соединений. Катализаторы на основе CeO_2-ZrO_2 недавно

были изучены, поскольку CeO_2-ZrO_2 действует как промотор, который доставляет активные формы кислорода изнутри решетки к активным центрам. Поскольку газообразный кислород трудно растворить в воде, использование промотора эффективно для реализации высокой каталитической активности в умеренных условиях. Также CeO_2-ZrO_2 проявляет высокую устойчивость к выщелачиванию металлов во время каталитической реакции в жидкой фазе. В статье рассмотрены исследования каталитического жидкофазного окисления фенольных соединений с использованием катализаторов на основе CeO_2-ZrO_2 .

На катализаторах $Pt/CeO_2-ZrO_2-Bi_2O_3/ZrO_2-X$ показано размерное влияние носителя ZrO_2 на каталитическую активность жидкофазного окисления фенола²⁷. В этой работе авторы выбрали шесть типов ZrO_2-X с контролируемым размером (X : A–F) (ZrO_2 –A: 35 нм, ZrO_2 –B: 22 нм, ZrO_2 –C: 14 нм, ZrO_2 –D: 11 нм, ZrO_2 –E: 9 нм и ZrO_2 –F: 2 нм). Площадь поверхности носителя ZrO_2-X была обратно пропорциональна размеру частиц ZrO_2 . ZrO_2-X (X : A–E) представляли собой кристаллическую фазу, а ZrO_2 –F – аморфную фазу. Для катализаторов $Pt/CeO_2-ZrO_2-Bi_2O_3/ZrO_2-X$ (X : A–E) меньший размер частиц кристаллического носителя ZrO_2 (X : A–E) приводил к большей поверхности катализатора, что, в свою очередь, привело к усилению выделения кислорода и способности к хранению промотора $CeO_2-ZrO_2-Bi_2O_3$ и позволило осуществить окисление Pt^0 до Pt^{2+} с высокой активностью. Наибольшая активность была получена для катализатора $Pt/CeO_2-ZrO_2-Bi_2O_3/ZrO_2-E$, который имел наибольшую площадь поверхности и самые высокие способности к выделению и хранению кислорода; фенол полностью удалялся за время реакции 10 ч при 80 °C и атмосферном давлении (0.1 МПа).

Окисление монооксида углерода

Исследованы физико-химические свойства наноразмерных Au-катализаторов, нанесенных на легированный CeO_2 , и их каталитические характеристики в реакции окисления CO. Катализатор CeO_2 , легированный Au/Zr, значительно более активен, чем нелегированный Au/ CeO_2 , тогда как CeO_2 , легированный Au/ZrLa, проявляет наибольшую активность. Характеристика катализаторов методами рентгеновской дифракции, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), ПЭМ высокого разрешения и метода тонкой структуры рентгеновского поглощения показывает высокую однородность оксидных носителей и хорошо диспергированные наноразмерные наночастицы Au. Рамановская спектроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия и темпе-

ратурно-программируемое восстановление H_2 показывают, что поверхностные формы кислорода являются основным фактором каталитической активности в реакции окисления CO, в то время как нанесенные частицы Au могут улучшать окислительно-восстановительные свойства и создавать кислородные вакансии. сайты на поддержке. Степень окисления Au не является основным фактором, определяющим активность катализаторов Au/легированный SeO_2 . Кроме того, обсуждается синергетический эффект Zr и La ²⁸.

Каталитическое окисление монооксида углерода на диоксиде циркония было исследовано кинетически для сравнения с результатами диоксида титана ²⁹. Эксперимент проводился при давлении газа 10^{-2} –100 мм рт.ст. при температуре 400–550 °C. Скорость реакции была пропорциональна P_{CO} и не зависела от PO_2 , а замедляющий эффект углекислого газа отсутствовал. Константа скорости этой реакции окисления практически совпадает с константой скорости восстановления диоксида циркония оксидом углерода. Механизм реакции можно объяснить так же, как и для диоксида титана. Каталитическая активность диоксида циркония в этой реакции практически такая же, как и у рутила. Энергия активации составляла около 12.5 ккал/моль, и эта величина была промежуточной между анатазом и рутилом. Такое же соотношение получено и для энергий активации термодесорбции поверхностного кислорода из этих катализаторов.

Окисление CO измеряли при атмосферном давлении на медно-оксидных катализаторах, нанесенных на $\gamma-Al_2O_3$, 3% $ZrO_2 + \gamma-Al_2O_3$, ZrO_2 (UFP) и ZrO_2 , а их каталитическое действие исследовали методом рентгеновской дифракции (XRD), программируемой по температуре. восстановление (TPR) и температурно-программируемая десорбция (TPD). Оксид меди, нанесенный на все эти катализаторы, находился в превосходном дисперсном состоянии; на данный момент каталитическая активность была максимальной. Медь в небольших количествах имела сильную тенденцию связываться с оксидом циркония и вызывала значительное увеличение активности. Когда поверхность оксида циркония была насыщена медью, избыток меди образовывал объемные частицы оксида меди, мало вносящие вклад в каталитическую активность. В экспериментах TPR наблюдалось три пика TPR при 170–210 °C (пик α и β) и выше 210 °C (пик β). В сочетании с наблюдениями с помощью XRD был сделан вывод, что высокодисперсный оксид меди(II) и объемистый оксид меди(II) восстанавливаются до металлической меди, давая пики α , β и γ соответственно. Анализы TPD показали, что катализаторы

демонстрировали пик ТПД адсорбированного на поверхности кислорода при температуре ниже 350 °C. Таким образом, с каталитической активностью может быть связано не только наличие адсорбированного на поверхности кислорода, но и десорбция α -форм кислорода из оксида меди, локализованного на ZrO_2 , которая увеличивается с увеличением содержания CuO ³⁰.

Окисление эфиров и других органических соединений

Диметиловый эфир (ДМЭ) с высокой селективностью реагирует при 500–600 К с образованием формальдегида на катализаторах MoO_x-ZrO_2 с широким диапазоном поверхностной плотности MoO_x (0.5–50.1 Mo/nm^2) и локальной структуры (мономеры, олигомеры, кристаллиты MoO_3 и $ZrMo_2O_8$) ³¹. Скорость реакции (на атом Mo) заметно возросла по мере увеличения поверхностной плотности MoO_x с 2.2 до 6.4 Mo/nm^2 , а двумерные полимолибдаты и кластеры MoO_3 стали преобладающими активными частицами. Скорость начинающегося стехиометрического восстановления образцов MoO_x-ZrO_2 в H_2 также увеличивается с увеличением поверхностной плотности MoO_x , что позволяет предположить, что каталитический оборот включает окислительно-восстановительные циклы, которые становятся быстрее по мере увеличения размера и размерности доменов MoO_x . Скорость реакции ДМЭ (на атом Mo) снижается по мере увеличения поверхностной плотности MoO_x выше 6.4 Mo/nm^2 , поскольку образуются кластеры MoO_3 и $ZrMo_2O_8$ со все более недоступными видами MoO_x . На MoO_x и $ZrMo_2O_8$ площадные скорости реакций достигают постоянного значения при поверхностной плотности MoO_x выше 10 Mo/nm^2 , поскольку открытые поверхности покрываются соответствующими активными частицами. Поверхности $ZrMo_2O_8$ были более склонны к восстановлению в H_2 , чем поверхности MoO_x , и демонстрировали более высокие скорости поверхностной реакции. Скорость реакции практически не зависела от давления O_2 , но порядок реакции в ДМЭ уменьшался от единицы при низких давлениях (<40 кПа) до нуля при более высоких давлениях (>60 кПа). ДМЭ реагирует по первичным путям, ведущим к $HCHO$, метилформиату и CO_x , с константами скорости k_1 , k_2 и k_3 соответственно, а также через вторичное преобразование $HCHO$ в метилформиат (k_4) и CO_x (k_5). Селективность по первичным $HCHO$ (и отношения $k_1/(k_2 + k_3)$) увеличивалась с увеличением поверхностной плотности MoO_x на MoO_x -содержащих образцах и достигала значений 80–90 % выше 10 Mo/nm^2 . Кинетические отношения, соответствующие вторичным реакциям $HCHO$ ($k_4/[(k_4 + k_5)C_{Ao}]$; C_{Ao} – входная концент-

рация ДМЭ), также увеличивались с увеличением поверхностной плотности MoO_x до значений ~ 0.1 и 0.8 на структурах MoO_x и ZrMo_2O_8 (при постоянной входной концентрации ДМЭ C_{Ao}) соответственно. Таким образом, увеличение покрытия поверхности $\text{ZrO}_2\cdot\text{MoO}_x$ или ZrMo_2O_8 приводит к более селективным структурам для синтеза НСНО из ДМЭ.

В работе ³² модифицированные и чистые церий-цирконийные катализаторы были приготовлены гидротермальным методом с использованием поверхностно-активных веществ. Аналитические методы, такие как порошковая рентгеновская дифракция (XRD), площадь поверхности BET-BJH, термогравиметрия/дифференциальная термогравиметрия (TG/DTG), спектроскопия комбинационного рассеяния света (РС), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), просвечивающая электронная микроскопия (ТЕМ) и температурно-программируемое восстановление (TPR) использовались для характеристики структур готовых катализаторов. Сделан вывод об образовании кубической флюоритовой структуры церия-циркония. из рентгеноструктурного анализа. Степени окисления присутствующих металлов были изучены с помощью РФЭС. Целью данной работы было исследование влияния содержания церия и влияния празеодима в повышении активности сгорания сажи в катализаторах на основе церия. Наше исследование показало что порядок активности зависит от количества церия и модифицированного металла. Модификация церий-цирконийных катализаторов с празеодимом значительно повышают каталитическую активность. Примечательно, что степень протекания реакции горения сажи коррелирует с улучшением окислительно-восстановительные свойства и синергетическим эффектом празеодима и цериевого компонента.

В работе ³³ представлены физико-химические характеристики и активность серебряных катализаторов на диоксиде циркония в окислении загрязняющих веществ, присутствующих в вы-

лопах дизельных двигателей (пропана, пропена, нафталина и сажи). Была приготовлена серия катализаторов на серебряном носителе Ag_xZ ($x = 1.5$ и 10% мас., Z – диоксид циркония), которые были исследованы различными методами характеристики. Результаты показывают, что серебро в основном находится в виде небольших наночастиц металла (<10 нм), диспергированных по подложке. Металлическая фаза сосуществует с оксидными фазами AgO_x . Серебро вводится в диоксид циркония, образуя катализаторы Ag-ZrO_2 с высокой активностью окисления пропена и нафталина. Эти катализаторы также проявляют некоторую активность при сжигании сажи. Разновидности серебра могут вместе с диоксидом циркония участвовать в каталитическом окислительно-восстановительном цикле посредством синергетического эффекта, обеспечивая места, способствующие миграции и доступности кислорода, чему способствует наличие структурных дефектов. Это новое применение системы $\text{AgO}_x\text{-Ag/ZrO}_2$ в реакции горения пропена и нафталина. Результаты весьма многообещающие, учитывая, что значения T_{50} , найденные для обеих модельных молекул, довольно низкие.

Исследования в области применения циркониевых катализаторов в процессах окисления органических соединений также рассматривались в работах ^{34, 35}.

Таким образом, анализ результатов исследований, проведенных в области применения цирконий-содержащих катализаторов в реакциях окисления органических соединений показывает, что циркониевые соединения находят весьма широкое применения в этих реакциях. В наших исследованиях для окисления циклических кетонов в лактоны по реакции Байера-Виллигера были использованы цирконий-содержащие гетерополи-кислоты. Показано, что такие катализаторы позволяют повысить выход образующихся в результате реакции целевых лактонов и в некоторой степени умягчить условия протекания реакции.

Литература

1. Peng L., Yanting Zh., Yang T. Zirconium-Based Catalysts in Organic Synthesis // *Top. Curr. Chem. (Cham)*.– 2022.– V.380, №5.– Pp.41-60.
2. Kobayashi S., Ueno M., Saito S. Air-stable, storable, and highly efficient chiral zirconium catalysts for enantioselective Mannich-type, aza Diels-Alder, aldol, and hetero Diels-Alder reactions // *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*.– 2004.– V.101, №15.– Pp.5476-4381.
3. Tanabe K. Surface and catalytic properties of ZrO_2 // *Materials Chemistry and Physics*.– 1985.– V.13, №3-4.– Pp.347-364.
4. Yamaguchi T. Application of ZrO_2 as a catalyst and a catalyst support // *Catalysis Today*.– 1994.– V.20, №2.– Pp.199-217.

References

1. Peng L., Yanting Zh., Yang T. [Zirconium-Based Catalysts in Organic Synthesis]. *Top. Curr. Chem. (Cham)*, 2022, vol.380, no.5, pp.41-60.
2. Kobayashi S., Ueno M., Saito S. [Air-stable, storable, and highly efficient chiral zirconium catalysts for enantioselective Mannich-type, aza Diels-Alder, aldol, and hetero Diels-Alder reactions]. *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, 2004, vol.101, no.15, pp.5476-4381.
3. Tanabe K. [Surface and catalytic properties of ZrO_2] *Materials Chemistry and Physics*, 1985, vol.13, no.3-4, pp.347-364.
4. Yamaguchi T. [Application of ZrO_2 as a catalyst and a catalyst support]. *Catalysis Today*, 1994, vol.20, no.2, pp.199-217.

5. Daniel S., Schuurman Y., Farrusseng D. Surface effect of nano-sized cerium-zirconium oxides for the catalytic conversion of methanol and CO₂ into dimethyl carbonate // *Journal of Catalysis*.– 2021.– V.394, №1.– Pp.486-494.
6. Wongkaew A. Effect of Cerium Oxide and Zirconium Oxide to Activity of Catalysts // *Chiang Mai. J. Sci.*– 2008.– V.35, №1.– Pp.156-162
7. Pudukudya M., Yaakob Z. Catalytic aspects of ceria-zirconia solid solution: Part-I An update in the synthesis, properties and chemical reactions of ceria zirconia solid solution // *Der Pharma Chemica*.– 2014.– V.6, №1.– Pp.188-216
8. Kourieh R., Bennici S., Auroux A. Acid and redox properties of tungstated zirconia catalysts // *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*.– 2012.– V.105.– Pp.101-111.
9. Kauppi I., Honkala K., Krause A. ZrO₂ Acting as a Redox Catalyst // *Topics in Catalysis*.– 2016.– V.59, №8.– Pp.823-832.
10. Tuel A., Gontier S., Teissier R. Zirconium containing mesoporous silicas: new catalysts for oxidation reactions in the liquid phase // *Chemical Communications*.– 1996.– №5.– Pp.651-653.
11. Gontier S., Tuel A. Zirconium containing mesoporous silicas: New catalysts for oxidation reactions in the liquid phase // *Studies in Surface Science and Catalysis*.– 1997.– V.105.– Pp.1085-1092.
12. Guerrero S., Araya P., Wolf E. Methane oxidation on Pd supported on high area zirconia catalysts // *Applied Catalysis A. General*.– 2006.– V.298, №1.– Pp.243-253.
13. Day A., Davies Th., Morgan D. Mechanochemical preparation of ceria-zirconia catalysts for the total oxidation of propane and naphthalene Volatile Organic Compounds // *Applied Catalysis B. Environmental*.– 2019.– V.253.– Pp.331-340.
14. Williams O. Partial Oxidation of Hydrocarbons Over Ceria Zirconia Catalysts // Doctoral thesis. Georgia Institute of Technology.– USA.– 2022.– 86 p.
15. Labaki M., Lamonier F., Siffert S. Influence of the preparation method on the activity and stability of copper-zirconium catalysts for propene deep oxidation reaction // *Colloids and Surfaces. A Physicochemical and Engineering Aspects*.– 2003.– V.227, №1–3.– Pp.63-75.
16. Afonassenko T.N., Yurpalova D.V., Vinokurov Z.S. The Formation of Mn–Ce–Zr Oxide Catalysts for CO and Propane Oxidation: The Role of Element Content Ratio // *Catalysts*.– 2023.– V.13, №1.– Pp.211-219.
17. Ivanchikova I.D., Zalomayeva O.V., Maksimchuk N.V. Alkene Epoxidation and Thioether Oxidation with Hydrogen Peroxide Catalyzed by Mesoporous Zirconium-Silicates // *Catalysts*.– 2022.– V.12, №7.– Pp.742-749.
18. Yang B., Manz Th. Computationally designed zirconium organometallic catalyst for direct epoxidation of alkenes without allylic H atoms: aromatic linkage eliminates formation of inert octahedral complexes // *Theoretical Chemistry Accounts*.– 2016.– V.135.– Pp.21-28.
19. Park J-N., Lee C-W., Chang J-S. Catalytic Oxidation of Trichloroethylene over Pd-Loaded Sulfated Zirconia // *Bulletin of the Korea Chemical Society*.– 2004.– V.25, №9.– Pp.1355-1360.
20. Shimoda N., Umehara Sh., Kasahara M. Methanol oxidative decomposition over zirconia supported
5. Daniel S., Schuurman Y., Farrusseng D. [Surface effect of nano-sized cerium-zirconium oxides for the catalytic conversion of methanol and CO₂ into dimethyl carbonate]. *Journal of Catalysis*, 2021, vol.394, no.1, pp.486-494.
6. Wongkaew A. [Effect of Cerium Oxide and Zirconium Oxide to Activity of Catalysts]. *Chiang Mai. J. Sci.* 2008, vol.35, no., pp.156-162.
7. Pudukudya M., Yaakob Z. [Catalytic aspects of ceria-zirconia solid solution: Part-I An update in the synthesis, properties and chemical reactions of ceria zirconia solid solution]. *Der Pharma Chemica*, 2014, vol.6, no.1, pp.188-216.
8. Kourieh R., Bennici S., Auroux A. [Acid and redox properties of tungstated zirconia catalysts]. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, 2012, vol.105, pp.101-111.
9. Kauppi I., Honkala K., Krause A. [ZrO₂ Acting as a Redox Catalyst]. *Topics in Catalysis*, 2016, vol.59, no.8, pp.823-832.
10. Tuel A., Gontier S., Teissier R. [Zirconium containing mesoporous silicas: new catalysts for oxidation reactions in the liquid phase]. *Chemical Communications*, 1996, no.5, pp.651-653.
11. Gontier S., Tuel A. [Zirconium containing mesoporous silicas: New catalysts for oxidation reactions in the liquid phase]. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 1997, vol.105, pp.1085-1092.
12. Guerrero S., Araya P., Wolf E. [Methane oxidation on Pd supported on high area zirconia catalysts]. *Applied Catalysis A. General*, 2006, vol.298, no.1, pp.243-253.
13. Day A., Davies Th., Morgan D. [Mechanochemical preparation of ceria-zirconia catalysts for the total oxidation of propane and naphthalene Volatile Organic Compounds]. *Applied Catalysis B. Environmental*, 2019, vol.253, pp.331-340.
14. Williams O. [Partial Oxidation of Hydrocarbons Over Ceria Zirconia Catalysts] Doctoral thesis. Georgia Institute of Technology, USA, 2022, 86 p.
15. Labaki M., Lamonier F., Siffert S. [Influence of the preparation method on the activity and stability of copper-zirconium catalysts for propene deep oxidation reaction]. *Colloids and Surfaces. A Physicochemical and Engineering Aspects*, 2003, vol.227, no.1–3, pp.63-75.
16. Afonassenko T.N., Yurpalova D.V., Vinokurov Z.S. [The Formation of Mn–Ce–Zr Oxide Catalysts for CO and Propane Oxidation: The Role of Element Content Ratio]. *Catalysts*, 2023, vol.13, no.1, pp.211-219.
17. Ivanchikova I.D., Zalomayeva O.V., Maksimchuk N.V. [Alkene Epoxidation and Thioether Oxidation with Hydrogen Peroxide Catalyzed by Mesoporous Zirconium-Silicates]. *Catalysts*, 2022, vol.12, no.7, pp.742-749.
18. Yang B., Manz Th. [Computationally designed zirconium organometallic catalyst for direct epoxidation of alkenes without allylic H atoms: aromatic linkage eliminates formation of inert octahedral complexes]. *Theoretical Chemistry Accounts*, 2016, vol.135, pp.21-28.
19. Park J-N., Lee C-W., Chang J-S. [Catalytic Oxidation of Trichloroethylene over Pd-Loaded Sulfated Zirconia]. *Bulletin of the Korea Chemical Society*, 2004, vol.25, no.9, pp.1355-1360.
20. Shimoda N., Umehara Sh., Kasahara M. [Methanol oxidative decomposition over zirconia supported

- silver catalyst and its reaction mechanism // *Applied Catalysis A General*.– 2015.– V.507.– Pp.56-64.
21. Taweesak P., Lekjing Y., Chirawatkul P. Exploitation of missing linker in Zr-based metal-organic framework as the catalyst support for selective oxidation of benzyl alcohol // *APL Materials*.– 2019.– V.7, №11.– P.111109.
 22. Ke Y-H., Huanhuan X., Qin H. Low-Temperature Catalytic Oxidation of Glycerol to Glyceric Acid over Zr@MCM-41 Supported Pt Catalyst // *Research Square*.– 2023.– №1.– Pp 231-238.
 23. Hajipour A., Karimi H., Koochi A. Selective oxidation of alcohols over nickel zirconium phosphate // *Chinese Journal of Catalysis*.– 2015.– V.36, №7.– Pp.1109-1116.
 24. Efendi A., Magerramova L., Aliyeva A. Feature of catalysis on bimetallic alloys Zr with V, Mo, and Fe in the reaction of methanol oxidation // *Turk J. Chem.*– 2021.– V.45, №4.– Pp.1070-1085.
 25. Topka P., Kaluza L., Gaalova J. Total oxidation of ethanol and toluene over ceria-zirconia supported platinum catalysts // *Chemical Papers*.– 2016.– V.70.– Pp.898-906.
 26. Nunotani N., Supandi A.R., Choi P-G. Catalytic Liquid-Phase Oxidation of Phenolic Compounds Using Ceria-Zirconia Based Catalysts // *Front. Chem.*– 2018.– V.6.– Pp.553-559.
 27. Supandi A., Nunotani N., Imanak N. Particle size effect of ZrO₂ supports on catalytic liquid-phase oxidation of phenol over Pt/CeO₂-ZrO₂-Bi₂O₃/ZrO₂ catalysts // *Journal of Asian Ceramic Societies*.– 2020.– V.8, №3.– Pp.745-752.
 28. Yang Q., Linying D., Wang X. CO oxidation over Au/ZrLa-doped CeO₂ catalysts: Synergistic effect of zirconium and lanthanum // *Chinese Journal of Catalysis*.– 2016.– V.37, №8.– Pp.1331-1339.
 29. Takuya H., Yoshito O., Yasuo I. The Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide on Zirconium Dioxide // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*.– 1972.– V.45, №5.– Pp.1288-1291.
 30. Zhou R-X., Jiang X-Y., Mao J-X. Oxidation of carbon monoxide catalyzed by copper-zirconium composite oxides // *Applied Catalysis A General*.– 1997.– V.162, №1-2.– Pp.213-222.
 31. Haichao L., Cheung P., Iqlesia E. Zirconia-Supported MoOx Catalysts for the Selective Oxidation of Dimethyl Ether to Formaldehyde: Structure, Redox Properties, and Reaction Pathways // *J. Phys. Chem. B*.– 2003.– V.107, №17.– Pp.4118-4127.
 32. Daniel S., George R., Sugunan S. Inherent Reactivity of Praseodymium-Modified Ceria-Zirconia Catalysts for Oxidation of Soot // *Malaysian Journal of Chemistry*.– 2021.– V.23, №3.– Pp.43-51.
 33. Montana M., Leguizamón Aparicio M., Osxachoque M.A. Zirconia-Supported Silver Nanoparticles for the Catalytic Combustion of Pollutants Originating from Mobile Sources // *Catalysts*.– 2019. V.9, №3.– Pp.297-303.
 34. Licint G., Bonchio M., Modena G. Stereoselective catalytic sulfoxidations mediated by new titanium and zirconium C₃ trialkanolamine complexes // *Pure Applied Chemistry*.– 1999.– V.71, №3.– Pp.463-472.
 35. Hamoud H., Azambre B., Finqueneisel G. Reactivity of ceria-zirconia catalysts for the catalytic wet peroxidative oxidation of azo dyes: reactivity and quantification of surface Ce(IV)-peroxo species // *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*.– 2016.– V.91, №9.– Pp.2462-2473.
 21. Taweesak P., Lekjing Y., Chirawatkul P. [Exploitation of missing linker in Zr-based metal-organic framework as the catalyst support for selective oxidation of benzyl alcohol]. *APL Materials*, 2019, vol.7, no.11, p.111109.
 22. Ke Y-H., Huanhuan X., Qin H. [Low-Temperature Catalytic Oxidation of Glycerol to Glyceric Acid over Zr@MCM-41 Supported Pt Catalyst]. *Research Square*, 2023, no.1, pp 231-238.
 23. Hajipour A., Karimi H., Koochi A. [Selective oxidation of alcohols over nickel zirconium phosphate]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2015, vol.36, no.7, pp.1109-1116.
 24. Efendi A., Magerramova L., Aliyeva A. [Feature of catalysis on bimetallic alloys Zr with V, Mo, and Fe in the reaction of methanol oxidation]. *Turk J. Chem.*, 2021, vol.45, no.4, pp.1070-1085.
 25. Topka P., Kaluza L., Gaalova J. [Total oxidation of ethanol and toluene over ceria-zirconia supported platinum catalysts]. *Chemical Papers*, 2016, vol.70, pp.898-906.
 26. Nunotani N., Supandi A.R., Choi P-G. [Catalytic Liquid-Phase Oxidation of Phenolic Compounds Using Ceria-Zirconia Based Catalysts] *Front. Chem.*, 2018, vol.6, pp.553-559.
 27. Supandi A., Nunotani N., Imanak N. [Particle size effect of ZrO₂ supports on catalytic liquid-phase oxidation of phenol over Pt/CeO₂-ZrO₂-Bi₂O₃/ZrO₂ catalysts] *Journal of Asian Ceramic Societies*, 2020, vol.8, no.3, pp.745-752.
 28. Yang Q., Linying D., Wang X. [CO oxidation over Au/ZrLa-doped CeO₂ catalysts: Synergistic effect of zirconium and lanthanum]. *Chinese Journal of Catalysis*, 2016, vol.37, no.8, pp.1331-1339.
 29. Takuya H., Yoshito O., Yasuo I. [The Catalytic Oxidation of Carbon Monoxide on Zirconium Dioxide]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1972, vol.45, no.5, pp.1288-1291.
 30. Zhou R-X., Jiang X-Y., Mao J-X. [Oxidation of carbon monoxide catalyzed by copper-zirconium composite oxides]. *Applied Catalysis A General*, 1997, vol.162, no.1-2, pp.213-222.
 31. Haichao L., Cheung P., Iqlesia E. [Zirconia-Supported MoOx Catalysts for the Selective Oxidation of Dimethyl Ether to Formaldehyde: Structure, Redox Properties, and Reaction Pathways]. *J. Phys. Chem. B*, 2003, vol.107, no.17, pp.4118-4127.
 32. Daniel S., George R., Sugunan S. [Inherent Reactivity of Praseodymium-Modified Ceria-Zirconia Catalysts for Oxidation of Soot]. *Malaysian Journal of Chemistry*, 2021, vol.23, no.3, pp.43-51.
 33. Montana M., Leguizamón Aparicio M., Osxachoque M.A. [Zirconia-Supported Silver Nanoparticles for the Catalytic Combustion of Pollutants Originating from Mobile Sources]. *Catalysts*, 2019, vol.9, no.3, pp.297-303.
 34. Licint G., Bonchio M., Modena G. [Stereoselective catalytic sulfoxidations mediated by new titanium and zirconium C₃ trialkanolamine complexes]. *Pure Applied Chemistry*, 1999, vol.71, no.3, pp.463-472.
 35. Hamoud H., Azambre B., Finqueneisel G. [Reactivity of ceria-zirconia catalysts for the catalytic wet peroxidative oxidation of azo dyes: reactivity and quantification of surface Ce(IV)-peroxo species]. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 2016, vol.91, no.9, pp.2462-2473.