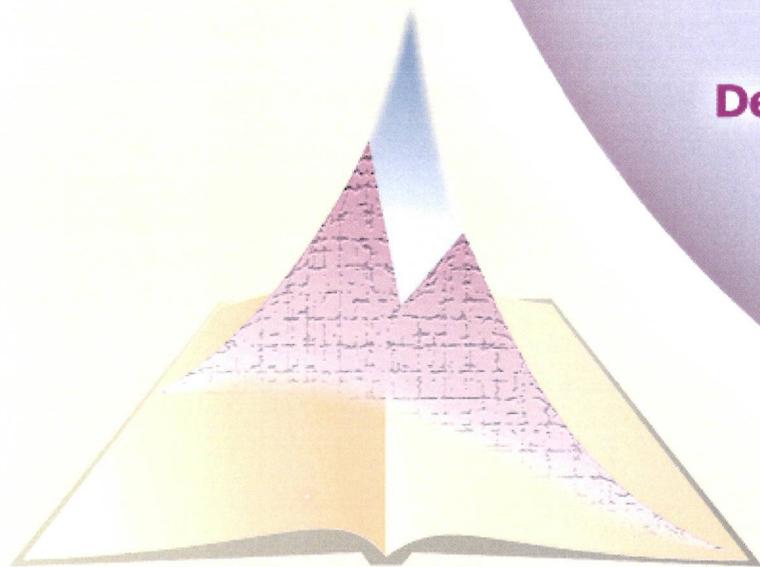


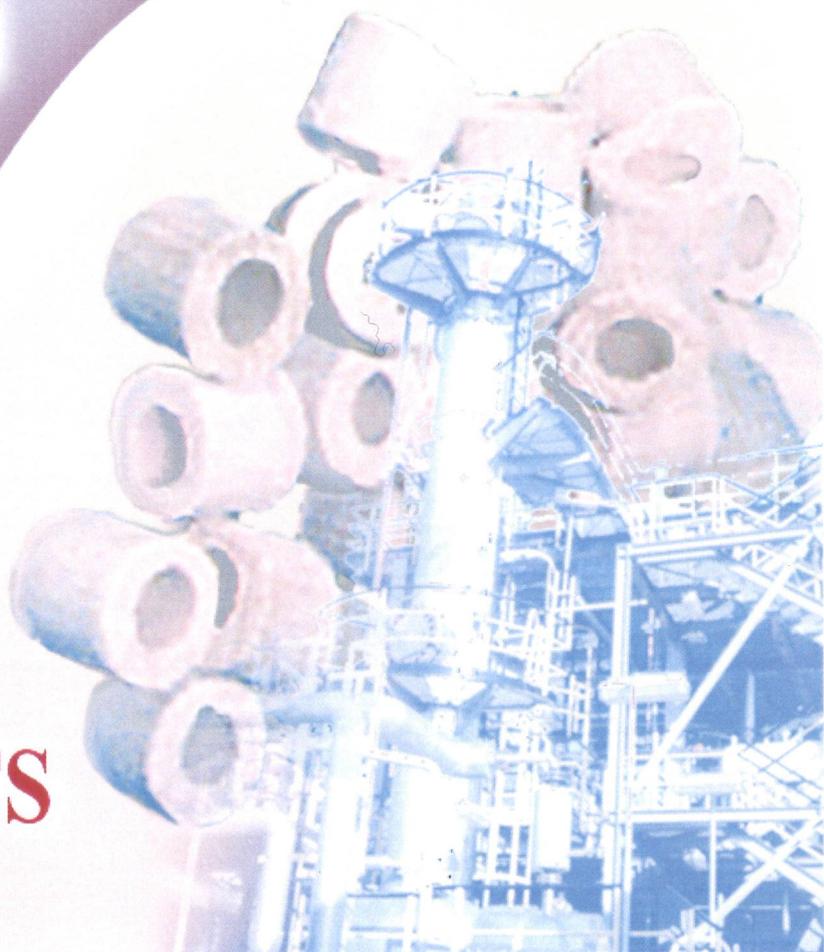
**December 2-6, 2002,  
Novosibirsk,  
Russia**



**1-st International School-Conference  
on Catalysis for Young Scientists**

# **Catalyst Design**

**ABSTRACTS**



Boreskov Institute of Catalysis of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences  
Council of Young Scientists of Boreskov Institute of Catalysis SB RAS  
Novosibirsk State University  
Scientific Council on Catalysis RAS

**1<sup>st</sup> International School-Conference on Catalysis for Young Scientists**  
**Catalyst Design**

**1-я Международная Школа - конференция молодых ученых  
по катализу**

**Каталитический дизайн – от исследований на молекулярном  
уровне к практической реализации**

Novosibirsk  
December 2-6, 2002

**ABSTRACTS**

Novosibirsk-2002

© Boreskov Institute of Catalysis, 2002

## **PROGRAM COMMITTEE**

**Academician Valentin N. Parmon**, Boreskov Institute of Catalysis, Novosibirsk, Russia  
(Chairman)

**Professor Valerii I. Bukhtiyarov**, Boreskov Institute of Catalysis, Novosibirsk, Russia

**Professor Vladimir A. Likholobov**, Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russia

**Academician Valerii V. Lunin**, Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

**Senior lecturer Nikolai A. Pakhomov**, Boreskov Institute of Catalysis, Novosibirsk, Russia

**Professor Vladimir A. Sobyenin**, Boreskov Institute of Catalysis, Novosibirsk, Russia

**Professor Stanislav N. Zagrebel'nyi**, Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russia

## **ORGANIZING COMMITTEE**

**(Boreskov Institute of Catalysis, Novosibirsk, Russia)**

**Dr. V.A. Yakovlev**, Chairman

**Dr. Sergei N. Trukhan**

**Dr. Irina G. Danilova**

**PhD student Andrey A. Matveev**

**PhD student Elena A. Melgunova**

**PhD student P.V. Snytnikov**

### **Secretariat:**

Tatiana V. Zamulina

Marina A. Klyusa

School-Conference Secretariat  
Boreskov Institute of Catalysis,  
Pr. Akad. Lavrentieva, 5,  
630090 Novosibirsk, Russia  
Tel./Fax: (+7 383 2) 34 12 97  
E-mail: zam@catalysis.nsk.su

**Web-site: <http://www.catalysis.nsk.su/snm/school>**

Organizers express their gratitude to

**Council of Young Scientists of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences**

**Boreskov Institute of Catalysis of Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences**

**JSC "Katalyzator"**

for the financial support of the School-conference

Оргкомитет выражает признательность

**Совету научной молодежи ННЦ Сибирского отделения Российской академии наук**

**Институту катализа им. Г.К. Борескова Сибирского отделения Российской академии наук**

**ОАО "Катализатор"**

за финансовую поддержку Школы-конференции

**LECTURES**  
**ЛЕКЦИИ**



# КАТАЛИЗ В ТОНКОМ ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ

**В.А. Семиколенов**

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Акад. Лаврентьева, 5, 630090 Новосибирск  
E-mail: semkoln@catalysis.nsk.su*

## 1. Введение

Тонкий органический синтез включает в себя процессы с участием полифункциональных органических соединений RXYZ, в ходе которых происходит селективное превращение одной или нескольких функциональных групп (X, Y или Z). К таким процессам относятся производства различных лекарственных препаратов, биологически активных веществ, продуктов питания, душистых веществ и т.п. Применение катализа в тонком органическом синтезе решает две задачи:

- 1) В рамках известной схемы синтеза повысить селективность образования продукта.
- 2) Создание принципиально нового процесса получения продукта.

Успех в решении этих задач основан на удачном сочетании трех компонентов:

-Катализатор, определяющий избирательность превращения строго определенной функциональной группы в сложной органической молекуле.

-Параметры процесса, обеспечивающие термодинамический или кинетический контроль протекания реакции.

-Реактор, в котором реализуется необходимый технологический режим.

В данной лекции на ряде примеров будут рассмотрены ключевые подходы к разработке процессов тонкого органического синтеза.

## 2. Основное содержание

Рассмотрены в общем виде стадии каталитического цикла и введены основные понятия. Механизм реакций детализирован на примере гидрирования, окисления и кислотно-основного катализа.

Рассмотрены примеры простых каталитических процессов ТОС:

Селективное и стереоселективное гидрирование полиненасыщенных соединений иллюстрируется на примере гидрирования растительных масел. Рассмотрена кинетика гидрирования С=C связей в полиненасыщенных соединениях и механизм цис-транс изомеризация олефинов.

## L-1

Причины стереоселективного действия катализатора рассмотрены на примере гидрирования непредельных циклических углеводородов. Образование цис-изомеров в результате цис-присоединения водорода по олефиновой связи показан для гидрирования дибензо-18-краун-6. Механизм образования цис- и транс-изомеров и факторы, влияющие на соотношение этих изомеров показан на примере гидрирования  $\alpha$ -пинена на катализаторе Pd/C.

Рассмотрен механизм реакции гидрогенолиза C-Cl связи на катализаторе Pd/C. На примере замещенных хлорбензолов показано электронное влияние заместителей в ароматическом кольце на скорость гидрогенолиза C-Cl связи.

Особенности гидрогенолиза O-O связи в органических гидропероксидах показаны на примере гидрирования гидроперекиси пинана на катализаторе Pd/C.

Механизм позиционной изомеризации, катализируемый комплексными соединениями ванадия рассмотрен на примере аллильной перегруппировки в молекуле линалоола.

Кинетика и механизм структурной изомеризации рассмотрены на примере реакции раскрытия 4-х и 6-ти членных циклов в молекуле пинан-2-ола.

Приведены примеры разработки сложных процессов ТОС:

-Синтез 2,6-диметиланилина из 2,6-диметилфенола иллюстрирует новый каталитический маршрут замещения -ОН группы в ароматическом кольце на -NH<sub>2</sub> группу.

-Синтез N-этил-2-аминометилпирролидина гидрированием N-этил-2-нитрометилпирролидина на катализаторе Pd/C иллюстрирует оригинальные подходы к дизайну процессов, содержащих стадии координационного и кислотно-основного катализа.

### 3. Заключение

Представленные в лекции данные охватывают лишь очень малую часть вопросов каталитического органического синтеза. Тем не менее, можно надеяться, что показанные подходы окажутся полезными при создании новых каталитических процессов.

# НАНЕСЕННЫЕ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ПРЕВРАЩЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ: МОДЕЛИ АКТИВНЫХ КОМПОНЕНТОВ, ПОДХОДЫ К ЦЕЛЕНАПРАВЛЕННОМУ СИНТЕЗУ

Пахомов Н.А.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия  
E-mail: pakhomov@catalysis.nsk.su*

Каталитические системы на основе нанесенной платины с добавками различных элементов: Re, Pd, Ru, Ir, Sn, In, Cu и др., – в настоящее время широко используются в процессах риформинга, дегидроциклизации, изомеризации, дегидрирования парафинов, селективного гидрирования альдегидов в спирты, восстановления NO углеводородами, в топливных элементах, в качестве каталитических дожигателей выбросов автомобильного топлива. Роль добавок в биметаллических катализаторах, как правило, многофункциональна. Она может сводиться как к модифицированию свойств платины, так и носителя. При этом может изменяться удельная активность и селективность активного металла, повышаться как начальная дисперсность платины, так и устойчивость ее к спеканию, повышаться термостабильность носителя и изменяться кислотно-основные свойства его поверхности. Важную роль играют добавки в повышении устойчивости к дезактивации катализаторов различными каталитическими ядами, в том числе и коксовыми отложениями.

Существенные изменения свойств катализаторов в присутствии добавок, естественно, не могли не стимулировать громадный интерес исследователей к нанесенным би- и полиметаллическим системам, как в прикладном, так и в фундаментальном плане. В рамках этих исследований ученые искали экспериментального ответа на следующие наиболее важные вопросы:

1. В каком состоянии находятся модифицирующие элементы в работающих катализаторах, и имеется ли взаимодействие нанесенного активного металла с модифицирующим элементом? Какова природа поверхностных или объемных соединений (биметаллических частиц), образующихся в результате этого взаимодействия?

2. Каковы механизмы модифицирующего действия различных добавок на каталитические и структурные свойства нанесенного активного металла?

3. Что является движущей силой, обуславливающей формирование нанесенных биметаллических частиц, и какими должны быть условия приготовления катализатора,

## L-2

приводящие к формированию биметаллических частиц заданного состава и структуры?

В настоящем докладе проанализировано современное состояние проблемы. Приведена классификация активных компонентов, основанная на способности модифицирующих добавок восстанавливаться до низших степеней окисления, в том числе и до нуль-валентного состояния, и взаимодействовать с нанесенной платиной и носителем. Все описанные в литературе и экспериментально доказанные активные компоненты можно представить в виде пяти моделей. Две модели являются предельными вариантами, когда добавка находится либо в виде фазы оксида, либо в виде частиц металла, однако химического взаимодействия с частицами активного металла не происходит. Первая модель (I) реализуется при использовании добавок трудно восстанавливающихся элементов. В рамках этой модели описывается действие добавок оксидов щелочных и щелочноземельных металлов. Вторая модель (II) может реализовываться в тех случаях, когда активный металл и металл добавки не образуют в объемном состоянии бинарных сплавов, или нанесенные металлы специальным образом разделены по поверхности носителя, исходя из их различных функций в каталитическом процессе.

Более интересной для реакций превращения углеводородов является ситуация, когда происходит химическое взаимодействие между активным металлом и добавкой. В этом случае активный компонент может быть представлен в виде:

- кластеров активного металла (или электрон-дефицитной платины), стабилизированных взаимодействием с низковалентными ионами модифицирующего элемента, связанными с поверхностью носителя (модель III);
- сплавных частиц активного металла и модифицирующего элемента (модель IV), называемых в случае предельной дисперсности "биметаллическими кластерами".

Модель IV может реализоваться только для легковосстанавливающихся элементов, когда их соединения восстанавливаются до нуль-валентного состояния в условиях восстановительной термообработки катализаторов. При этом на практике часто наблюдается смешанный вариант, когда часть добавки образует сплавные частицы с платиной, а другая часть восстанавливается до низковалентных оксидов, взаимодействующих с поверхностью носителя (модель V). Поскольку некоторые реальные промышленные катализаторы, такие как, например Pt-Sn, содержат и добавки щелочных элементов, то очевидно в этом случае можно предположить некий комбинированный вариант активных компонентов, включающий модель V и элементы модели I.

Существующие различия в способности модифицирующих добавок образовывать с платиной активные компоненты, различающиеся по своему составу и строению, делают достаточно проблематичным создание общей теории приготовления катализаторов данного класса, причем природа и состав формируемого активного компонента часто определяют требования к подходу и условиям синтеза катализатора. Так, на примере активного компонента, описываемого моделью III, показано, что данное состояние может быть получено только при строгом соблюдении специальных условий приготовления. На первом этапе необходимо провести закрепление соединения добавки на поверхности носителя путем взаимодействия с функциональными группами. Затем проводят восстановление модифицированного носителя, а далее на полученных таким образом низковалентных ионах закрепляют соединение-предшественник платины и вновь проводят восстановление.

В докладе рассмотрены общие и специфические закономерности формирования нанесенных биметаллических катализаторов на различных этапах их приготовления, включая стадию синтеза пропиточных растворов, в зависимости от способов и последовательности нанесения предшественников, условий термической обработки, активации и эксплуатации катализаторов. Показано, что при синтезе нанесенных биметаллических сплавов не удастся в полном объеме использовать фазовые диаграммы состояния для массивных систем. Процесс формирования нанесенных сплавов сложным образом зависит от комплекса взаимосвязанных факторов. Однако параметры приготовления зачастую являются вторичными по отношению к физико-химическим свойствам тройной системы: "носитель - предшественник активного металла - соединение модифицирующей добавки". Иными словами, определяющим звеном в процессе формирования нанесенных сплавов является протекание реакции взаимодействия наносимых компонентов как с носителем, так и между собой на различных этапах приготовления биметаллических катализаторов. На примере нанесенных биметаллических Pt-Cu, Pt-Zn, Pt-Sn и Pt-In катализаторов дегидрирования низших парафинов рассмотрены основные типы таких взаимодействий и состав образующихся при этом объемных и поверхностных соединений и проанализировано их влияние на процесс формирования активных сплавов. Показано, что эти взаимодействия могут протекать:

1. На стадии нанесения – образование комплексных соединений в пропиточных растворах, адсорбция исходных соединений или продуктов их взаимодействия на поверхности носителя, взаимное влияние компонентов на процесс адсорбции,

## L-2

растворение носителя и образование побочных соединений с наносимыми компонентами.

2. На стадии окислительной термообработки – образование поверхностных и объемных оксидных соединений платины и добавки между собой и носителем.

3. На стадии восстановления – восстановление продуктов взаимодействия стадии 2 и индивидуальных оксидов либо до нуль-валентного состояния и образование сплавных частиц, либо до низковалентных ионов и внедрение их в решетку носителя.

4. На стадии дегидрирования – изменение поверхностного состава сплава по сравнению с объемным под действием реакционной среды: "поверхностная сегрегация" сплава.

5. На стадии окислительной регенерации от углеродистых отложений - разрушение сплавов: обратимая и необратимая "объемная сегрегация".

## THE SULFIDE HDS CATALYSTS: FROM THE ACTIVE COMPONENT STRUCTURE TO ITS MOLECULAR DESIGN

A.N. Startsev

*Boriskov Institute of Catalysis, Novosibirsk, Russia*  
*E-mail: startsev@catalysis.nsk.su*

The great practical significance of the processes of hydrodesulfurization (HDS) causes intense research interest in the structure and mechanism of action of the active component of the sulfide bimetallic catalysts. These catalysts consist of the composition of Mo (or W) with Ni (or Co) in the sulfide form. At present, the geometrical structure of the active component seems to be fairly well recognized, but the electronic structure of metals entering the composition of the active component and the mechanism of the catalyst functioning are under discussion in scientific literature.

As was shown in [1-3] the necessary and sufficient element of the active component structure is the MoS<sub>2</sub> single slab, what is a sandwich, between two sulfur layers of which is a layer of the Mo atoms (Fig. 1). The Mo atom is localized in a center of the trigonal sulfur prism, the every second prism is "empty", it contains no Mo atom. The Ni (Co) atom is localized at the edge plane of the MoS<sub>2</sub> single slab and coordinated to the four sulfur atoms of the MoS<sub>2</sub> matrix, at the fifth coordination site is the adsorbed H<sub>2</sub>S molecule. In this case, the Ni (Co) atom is in a center of the square pyramid of the S atoms and slightly raised over the base plane on 0.5 Å. The occluded hydrogen atom is centered in the "empty" prism of the MoS<sub>2</sub> single slab under the Ni (Co) atom at the distance 1.5 Å.

The distinctive feature of the active component is the unusual high oxidation state of the Ni(IV) or Co(III) atoms with d<sup>6</sup>-electronic configuration, which are the active centers responsible for activation of the S-containing molecule. These oxidation states resulted from the oxidative addition of hydrogen during the active component formation in the catalyst sulfurization. The hydrogen atom is occluded into the active component matrix. The term "occluded hydrogen" was put into consideration to stress its peculiar role in the catalysis:

L-3

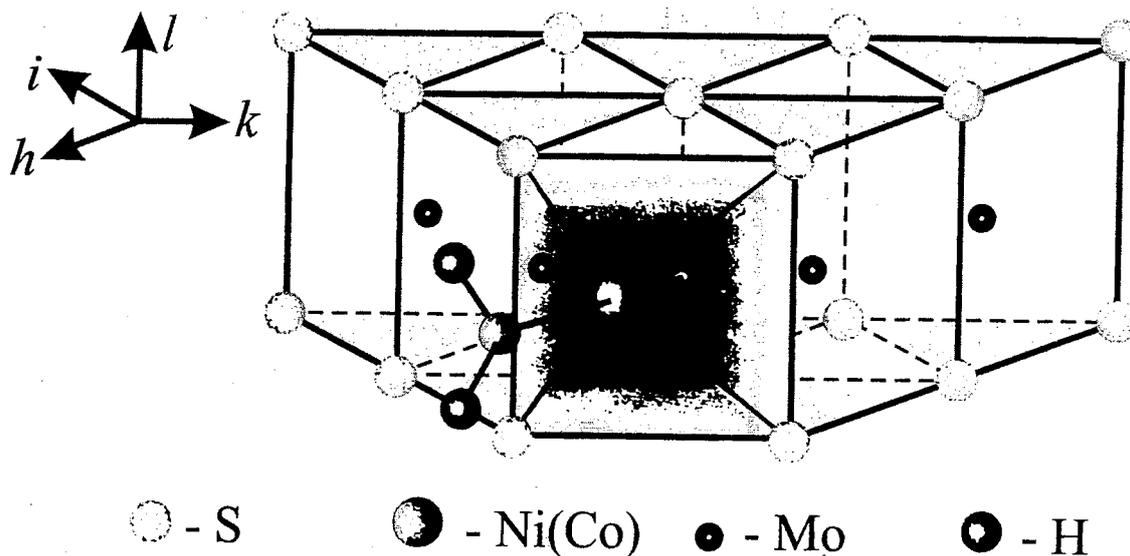


Fig. 1. The active component structure of the sulfide HDS catalysts with the occluded hydrogen and adsorbed hydrogen sulfide.

1. The occluded hydrogen is strongly bound in the active component matrix and can be removed only at high temperature (above 500°C), which are higher than the typical temperature of catalytic reactions.
2. As distinct from the absorbed hydrogen, the occluded hydrogen is localized only in the certain sites of the active component matrix.
3. The occluded hydrogen interacts with the active Ni or Co metals resulting in the necessary electronic state to adsorb the reactive molecule.
4. The occluded hydrogen appeared in the active component after the oxidative addition to the active metal atoms, therefore in this case it is the oxidantive agent.
5. To prepare the highly active HDS catalysts with the known structure of the active component, the new method of catalyst preparation is developed [4]. It consists of the successive anchoring to the alumina surface of the binuclear Mo complexes with the S-containing ligands and Ni (or Co) salts.

#### Literature

- [1] A.N. Startsev, J. Molec. Catal., A: Chemical, 152 (2000) 1.
- [2] I.I. Zakharov, A.N. Startsev, G.M. Zhidomirov, J. Molec. Catal. A: Chemical 137 (1999) 101.
- [3] I.I. Zakharov, A.N. Startsev, J. Phys. Chem., B 104 (2000) 9025.
- [4] Yu.M. Serebrennikova, M.A. Fedotov, S.G. Nikitenko, D.I. Kochubey, A.N. Startsev, Kinet. Catal., 43 (2002) 634.

## METHODS FOR PREPARATION AND CHARACTERISATION OF HETEROGENEOUS CATALYSTS

S. Knobl, G.A. Zenkovets\*, G.N. Kryukova\*, T.V. Larina\*, V.F. Anufrienko\*,  
D. Niemeyer and R. Schlögl

*Abteilung Anorganische Chemie, Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft,  
Faradayweg 4-6, 14195 Berlin, Germany*  
*\*Boreskov Institute of Catalysis SB RAS,  
Pr. Acad. Lavrentieva, 5, 630090 Novosibirsk, Russia*

Whilst much research effort was spent on optimisation of catalyst performance, less attention has been drawn to problems concerning catalyst preparation. It is commonly known that catalyst research is facing two problems: the Materials gap and the Pressure gap. The "Materials gap" describes the discrepancy between commercial catalyst material that is often too complex to be successfully characterised and (single crystal) model catalysts that are often not able to achieve good product rates. The "Pressure gap" addresses the problem that surface investigations are commonly performed under UHV conditions whereas commercial processes are carried out at ambient or high pressure. As a consequence information of reaction mechanisms or the "real structure" under reaction conditions is very limited.

Although catalysis experiments on single crystals led to new information about catalyst behaviour, it is now commonly believed that the main catalytic processes happen on centres with a high- but often unidentified- number of defects. A major task for catalyst preparation is therefore to produce highly defective metastable material. New syntheses have to be developed that fulfil many more requirements such as to ensure high reproducibility and products easy to characterise. Whilst the former can be achieved by monitoring each reaction step *in-situ*, the latter is taken care of by preparing thin films on a substrate.

These new preparation methods will be demonstrated on the example of MoVW supported catalysts, which are used in industry for the synthesis of acrylic acid [1-5]. Despite this industrial importance, there is still a lack of information concerning structure formation during synthesis and the atomic arrangements with respect to different preparation routes and element ratios. Earlier work [6-9] showed a significant increase in selectivity for partial oxidation products in the presence of a  $\text{Mo}_5\text{O}_{14}$  type structure. This structure, which was first identified by Kihlberg *et.al.* [10], is built up by pentagonal bipyramids and octahedrally coordinated metal centres [Figure 1]. It is metastable until crystallisation and oxidative decomposition into binary oxide phases occurs under high oxygen partial pressure (air and above). The element ratio is  $(\text{Mo}_{0.68}\text{V}_{0.23}\text{W}_{0.09})_5\text{O}_{14}$ . At the same time binary molybdenum

## L-4

based oxides doped with different elements such as Nb, W and Ta have been synthesised and their structure was identified as that of the  $\text{Mo}_5\text{O}_{14}$ -type [11,12]. These phases were found to be stable at a wide temperature range. For the synthesis of this oxide, solutions of ammonium heptamolybdate, ammonium metatungstate, and vanadyl oxalate were spray-dried and subsequently calcined in air and helium. The  $\text{Mo}_5\text{O}_{14}$  structure is an idealised endpoint that is formed under reduced oxygen partial pressure during the organisation process of a mixture of oligo anions, which are generated in solution. It is therefore necessary to characterise not only the structure itself but also the full preparation process with all intermediates. It seems plausible that different thermal treatments of the precursor solutions affect a) the composition of the usually mixed phase catalysts and b) the crystallite sizes of the different constituting phases. Thus, the understanding of the aqueous precursor chemistry

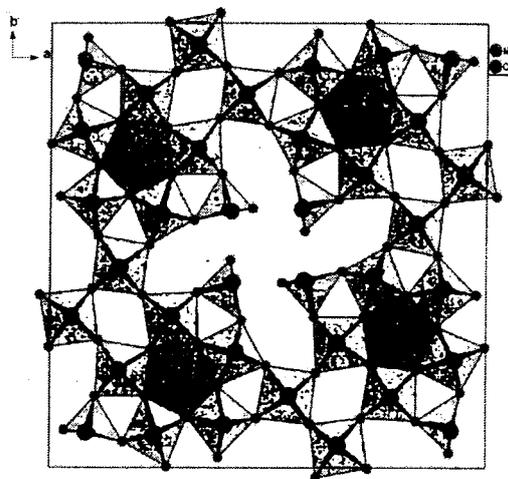


Fig. 1.  $\text{Mo}_5\text{O}_{14}$  structure

is required to control the preparation of such mixed oxide catalysts. Furthermore, subsequent drying and activation procedures from the liquid precursor to the active and selective catalyst are of paramount importance for the development of the optimal catalytic performance. A preparation that is based on understanding of the system would allow precise control of the phase composition of the mixed oxide catalyst, the crystallite size, the crystallinity, and the morphology of the active phase. A developed synthesis routine thus could lead to defined crystallite sizes or even nano-crystalline  $(\text{MoVW})_5\text{O}_{14}$  mixed oxide catalysts. Moreover, it offers a versatile path to control its elementary composition. Effects of crystallite size / morphology and elemental composition could be studied separately on the catalytic performance.

To this end, some steps of the developed aqueous preparation procedure are characterised by in situ micro Raman spectroscopy. The important, subsequent drying process as well as further activation and formation procedures are investigated by in situ Raman spectroscopy, HREM and XRD. Comparison with Raman spectra of well defined, single-crystalline reference oxides [13] can be used to assign the obtained spectra during these catalyst preparation routes to certain oxides, such as  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$ ,  $\text{Mo}_8\text{O}_{23}$ ,  $\text{MoO}_3$ , or  $\text{Mo}_5\text{O}_{14}$ .

A different approach is currently carried out to synthesize the MoVW oxide by a Sol gel method. The Sol-gel chemistry is widely used to synthesize metal oxides by inorganic

polymerisation of molecular precursors in organic media (alcohols, hydrocarbons). The low synthesis temperatures often lead to the formation of oxides with amorphous or metastable phases, which are not observed using other synthesis routes. The sol-gel synthesis of molybdenum oxides has received little attention, especially in comparison with transition metal oxides such as  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$  and  $\text{WO}_3$ . The overall aim of this work is the rational preparation of molybdenum-based oxides via sol-gel synthesis of alkoxide precursors. The work concentrates on the mechanisms of solid formation from solution by *in-situ* measurements (Raman and UV-vis) in order to find new synthesis methods for high surface molybdenum oxides.

### References

- [1] N. Kurtz, R. W. Cunningdam, A. W. Naumann (Union Carbide Co.) US 4111983 (1978).
- [2] V. Novak, L. Sokol, J. Jelinek, CS 1207807 B(1981)
- [3] N. Bertolini, S. Ferlazzo (Euteco Impianti S.p.A.) US 4289654 (1981)
- [4] T. Kawajiri, S. Uchida, H. Hironaka (Nippon Shokubai Kagaku) EP 427 508 A1 (1991)
- [5] Tenten, F.-G. Martin, H. Hibst H., L. Marosi, V. Kohl (BASF AG), EP 668104 B1 (1995)
- [6] G. Mestl, Ch. Linsmeier, R. Gottschall, M. Dieterle, J. Find, D. Herein, J. Jäger, Y. Uchida, and R. Schlögl, *J. Mol. Catal. A*, 162 (2000) 455-484.
- [7] O. Ovsitser, Y. Uchida, G. Mestl, G. Weinberg, A. Blume, M. Dieterle, H. Hibst, and R. Schlögl, *J. Mol. Catal. A*, 185, 291-303, (2002).
- [8] M. Dieterle, PhD thesis, TU Berlin, 2001.
- [9] M. Dieterle, G. Mestl, J. Jäger, Y. Uchida and R. Schlögl, *J. Mol. Catal. A*, 174 (2001) 169-185.
- [10] L. Kihlberg, *Ark Kemi*, 21 (1963) 427.
- [11] T. Ekström, M. Nygren, *Acta Chem. Scand.*, 26, (1972), 5, 1827-1835.
- [12] T. Ekström, M. Nygren, *Acta Chem. Scand.*, 26, (1972), 5, 1836-1842.
- [13] Blume, PhD thesis, Berlin, 2002.

## SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF CARBON NANOSTRUCTURES

V.L. Kuznetsov, Yu.V. Butenko

*Boreskov Institute of Catalysis SB RAS  
pr. Akad. Lavrentieva, 5, 630090 Novosibirsk, Russia  
E-mail: kuznet@catalysis.nsk.su*

The contribution presents review of synthetic methods, formation mechanisms, properties and possible fields of applications of different carbon nanostructures such as nanodiamonds (ND), onion-like carbon (OLC) and carbon nanotubes (CNT).

**ND** (diamond powder containing particles with size 2-100 nm) is produced in large scale via detonation of a number pure or composite explosives with negative oxygen balance in a hermetic tank filled with inert gas. At the present moment industry can produce tens of tons of ND per year. ND is widely applied, namely for precise polishing (ND allows to reduce surface roughness to a few nanometers, or less); for production of wear-resistant and corrosion resistance coatings; for production of ceramic and composite materials; for the development of metal-matrix composites and also for polymer and rubber based composites, anti-friction lubricants and additives to oils for industrial equipment etc.

**OLC** is one of the nanostructured forms of carbon consisting of fullerene like shells enclosed each into another. At present several methods of OLC production are known. They are based on two principally different approaches. First approach deals with a condensation of initially evaporated atoms or small clusters of carbon. The processes can be carried out in gas phase, liquid or even within metal matrix. For carbon evaporation arc-discharge, laser ablation or carbon ions beams are used. Another approach to the OLC synthesis is based on the transformation of condensed carbon under high-energy treatment. It was found the curling and closure of graphitic networks of carbon soot into OLC particles under electron beam irradiation. This approach allows synthesis of perfect onions containing up to 70 shells. Unfortunately the method may be applied only within an electron microscope or electron accelerator so the yield of onions is very low. The principally new method of OLC synthesis allowing the generating hundreds of grams OLC in laboratory was developed. It is based on thermal annealing of nanodiamonds with a size of 3-6 nm.

**Carbon nanotubes** are prepared via the co-evaporation of pure carbon and metal catalysts by varieties of techniques (arc-discharge, laser ablation and CVD) or catalytic decomposition of CO or hydrocarbons. The carbon nanotubes have attracted great attention because of their unusual properties and numerous potential applications (developing of electronic devices and new composites materials, field emission, electrochemical applications, energy storages).

# SURFACE ORGANOMETALLIC Ta(V) CARBENIC SPECIES: MECHANISM OF GRAFTING REACTION

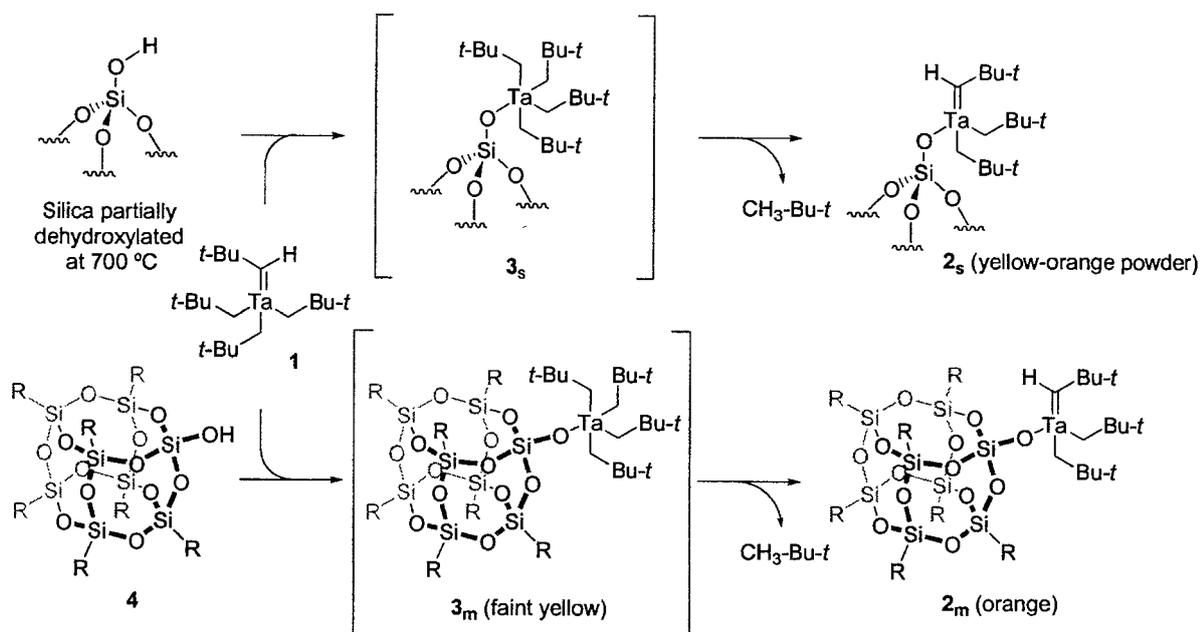
L-6

**Quadrelli E.A., Basset J.M., Chabanas M., Copèret C., Thivolle-Cazat J.,  
Lesage A.\*, Emsley L.\***

*Laboratoire de Chimie Organométallique de Surface UMR9986 - CNRS CPE  
43, Blvd du 11 Novembre 1918 BP 2077 F-69616 VILLEURBANNE Cedex, France  
\*Laboratoire de Stéréochimie et des Interactions Moléculaires UMR-117 CNRS - ENS Lyon,  
Ecole Normale Supérieure de Lyon-69364 Lyon Cede x, France  
E-mail: quadrelli@cpe.fr*

The LCOMS aims at the molecular level understanding and control of surface organometallic chemistry to yield performing single-site catalysts.

The presentation will focus on the strategy necessary for the synthesis and the characterization of well-defined grafted species. The strategy will be illustrated by the paradigmatic case of the reaction of  $[Ta(=CH-tBu)(CH_2-tBu)_3]$ , **1**, with  $SiO_{2-(700)}$ , [1]. Moreover, it will be shown that understanding of the molecular solid-state reaction mechanism can be gained by the appropriate combination of solid-state and solution phase techniques.



**L-6** The product of the above-mentioned reaction is [ SiO-Ta(=CH-<sup>t</sup>Bu)(CH<sub>2</sub>-<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>], **2s**. Molecular level determination of the reaction pathway *via* the transient solid-state tetra-alkyl intermediate species [ SiO-Ta(CH<sub>2</sub>-<sup>t</sup>Bu)<sub>4</sub>], **3s**, has been obtained through the combined use of elemental analysis, mass balance analysis, *in-situ* IR, high-resolution solid state 1D and 2D NMR spectroscopy, high resolution solution state 1D and 2D NMR spectroscopy of its molecular silsesquioxane analogue [(*c*-C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>)<sub>7</sub>Si<sub>7</sub>O<sub>12</sub>Si-O-Ta(=CH-<sup>t</sup>Bu)(CH<sub>2</sub>-<sup>t</sup>Bu)<sub>2</sub>], **2m**.

The methods used have allowed a quantitative account of the kinetic profile displayed by the reactions involved.

---

[1] M. Chabanas, E.A. Quadrelli, B. Fenet, C. Copèret, J. Thivolle-Cazat, J.-M. Basset, A. Lesage, and L. Emsley *ANGEW. CHEM. INT. ED.* 40 (23) : 4493-4496, 4322; 2001.

## ADVANCED CATALYSTS AND CATALYTIC PROCESSES FOR ENVIRONMENTAL PROTECTION

**Z.R. Ismagilov**

*Boriskov Institute of Catalysis SB RAS,  
pr. Akad. Lavrentieva, 5, 630090 Novosibirsk  
E-mail: zri@catalysis.nsk.su*

The lecture consists of seven parts.

The first part presents the classification of pollution sources of the environment in different branches of industry, including the enterprises of the fuel and energy complex.

The second part is concerned with the catalytic methods of purification of exhaust gases from internal-combustion engines. Environmental consequences of emissions of various vehicles (passenger cars and heavy-duty trucks) in large cities are described. The peculiarities of purification of waste gases from gasoline fueled and diesel engines are considered. Particular attention has been given to the description of the production of honeycomb monolith supports and the problems of washcoating and molecular design of active component.

In the third part, the environmental impact of stationary sources, methods of purification of different waste gases and specially removal of volatile organic compounds (VOC) are discussed. The results of investigations of ozone-catalytic purification methods of waste gases which are promising for cleaning of large-scale, low-concentrated and low-temperature VOC containing gases will be presented.

The fourth part is devoted to high efficient and environmentally safe catalytic combustion of fuels. The following catalytic combustion systems are developed at the Boriskov Institute of Catalysis and some of them are transferred to commercial manufacturing: catalytic heat generators with fluidized bed combustion, two stage catalytic air heaters with honeycomb monolithic catalyst, catalytic space heaters with catalyst supported on fiber mats and ceramic plates, and catalytic water-heating boilers with catalysts on foam structured metal and ceramic supports.

In the fifth part, methods of catalytic purification of gases from hydrogen sulfide are described. The main contributors of hydrogen sulfide emission into the atmosphere and water contamination with H<sub>2</sub>S and the most popular methods of gas cleaning from hydrogen sulfide are discussed. The study of mechanism of direct catalytic oxidation of H<sub>2</sub>S to elemental sulfur, basic principles of catalyst design for this reaction and results of several demonstration

## L-7

and commercial tests are considered in detail. There are two modification of the technology: the reactor with a fluidized catalyst bed for high concentrated emissions and the reactor with honeycomb monolithic catalyst for low concentrated gases.

The sixth part is devoted to processing of mixed radioactive organic wastes of nuclear industry, which contain radionuclides of uranium, plutonium and their fission products. Such wastes are an extreme environmental hazard. We provide the description of a new environmentally safe technology for processing of mixed organic wastes, which relies on the catalytic oxidation of organic waste components in a fluidized catalyst bed and transformation of radionuclides into a compact solid form suitable for utilization and disposal.

The seventh part concerns the environmentally safe catalytic utilization of liquid rocket propellants and wastes containing unsymmetrical dimethylhydrazine - heptyl, an extremely toxic and explosive substance. To provide neutralization of heptyl, it is proposed to use combination of two methods: primary oxidation in the reactor with a fluidized catalyst bed and final removal of heptyl traces by the liquid-phase catalytic oxidation.

## COMPOSITES «AN INORGANIC SALT CONFINED TO A POROUS HOST MATRIX»: STATE OF THE ART

Yu.I. Aristov

*Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia*

The presentation is devoted to new family of composite materials “an inorganic salt inside a porous matrix”, that are under R&D for gas drying, heat protection, adsorption cooling/heating, water production from the atmospheric air, etc. These materials have been invented at the Boreskov Institute of Catalysis and now are called as Selective Water Sorbents (SWS). A typical SWS is a combination of two materials, namely, a porous host matrix and an inorganic salt inserted inside its pores.

An initial idea was that it is possible to vary the properties of the composites in a wide range by combining different salts and matrices, and by those means, to obtain a family of new sorbents. These materials are known for 6-7 years and to date they were studied two-way.

a) In the beginning, main efforts were directed onto revealing physical-chemical properties of these materials, first of all, of their sorption equilibrium with water vapours, their heat capacity, heat conductivity, kinetics and heat of sorption. As a results, there were synthesised and studied more than 20 new sorbents which were based on halides ( $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{LiBr}$ ,  $\text{LiCl}$ ,  $\text{MgCl}_2$ ) or sulfates ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{CuSO}_4$ ) of metals incorporated into hydrophilic (silica gels, alumina, clays) or hydrophobic (porous carbons) matrices. In addition to accumulation of abundant physical-chemical data about properties of the materials, this investigation resulted in fundamental conclusions about structure of the composite and interaction of its components. It is appeared that properties of a composite can not be described as a superposition of properties of the constituent matrix and salt, but are determined by at least two non-additive effects. The first effect is pure geometric one and is related to peculiarities in stabilisation of a salt in nanopores. It comes into effect in matrices with pores less than 5-8 nm. The second effect is due to chemical interaction of salt and matrix and reveals itself after addition of small amount of a salt into a matrix with a large surface. Understanding these effects allows a molecular design of the composite properties at the synthesis stage.

b) Fundamental knowledge about the structure of SWS and mechanisms of the water sorption recently allowed us to shift accents of the study to an analysis of SWS possible applications. Today, two of these applications have been realised at enterprises in Russia. They are adsorptive drying of a compressed air and thermal protection of electronic memory

## L-8

chips ("black box"). Possible applications of SWS for obtaining water from air (BIC, Russia; Institute of Refrigeration and Cryogenics, Shanghai Jiao Tong University, China) and for seasonal storage of solar energy (BIC, Russia; Fraunhofer Institute of Solar Energy Systems, Germany) are under intensive investigation. The application of SWS in sorption heating/cooling is now at the stage of laboratory testing in the ITAE/CNR (Italy) and already showed promising output parameters. At present, other prototypes are also under construction and testing.

All the aspects above are to be discussed in the report in more detail. Thus, this report will give a review of the current state-of-the art on the properties and application of the new family of composite sorbents that could be of high interest for multiple applications in chemical and thermal engineering.

## РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В ИССЛЕДОВАНИИ КАТАЛИЗАТОРОВ

Э.М. Мороз

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,  
пр. Лаврентьева 5, Новосибирск, 630090, Россия  
E-mail: ella.moroz@catalysis.nsk.su*

Применение рентгеновских лучей для исследования материалов начато через 10 лет после их открытия. Традиционное использование методов рентгенографии в материаловедении в основном представлено качественным и количественным фазовым анализом хорошо окристаллизованных грубо дисперсных материалов, имеющих размеры кристаллитов 500-1000Å. В основу этих методов положен закон Вульфа-Брэгга, связывающий длину волны излучения  $\lambda$ , угол дифракции  $\theta$  и величину межплоскостного расстояния в кристалле.

Поскольку каждая фаза характеризуется своим набором межплоскостных расстояний, то по значениям этих величин, вычисленным по положениям дифракционных пиков и их интенсивностям, зная химический состав, возможно определить фазовый состав материала. Имеется международная картотека (JCPDS) дифракционных данных, включающая около 500 тыс. соединений. Точность анализа зависит от точности определения межплоскостных расстояний и интенсивностей дифракционных пиков.

Количественный фазовый анализ основан на сопоставлении интегральных интенсивностей дифракционных пиков отдельных фаз, его точность для хорошо окристаллизованных материалов может быть доведена до десятых долей процента.

Нами выполнена методическая работа по количественному анализу многофазных высокодисперсных систем гидроксидов и оксидов алюминия, получаемых в технологии терморазложения гиббсита.

Кроме качественного и количественного анализов возможно использование данных по дифракции для определения размеров элементарной ячейки, типа твердых растворов. В этом случае используют данные о положении дифракционных пиков. Примером такого типа работ может служить исследование твёрдых растворов при введении различных промоторов в структуры  $\text{CeO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ .

Для определения субструктурных характеристик (размеров кристаллитов, концентрации дефектов в деформированных материалах, микроискажений и т. д.)

## L-10

используют данные о ширине и профиле дифракционных пиков. Так, при исследовании магнийалюминиевых шпинелей было показано, что уширение дифракционных пиков связано не только с малым размером кристаллитов, но и с наличием дислокаций.

Применение мощных новых источников рентгеновских лучей и чувствительных детекторов (синхротронное излучение, координатные и позиционные детекторы), обеспечение экспериментов компьютерами даёт возможность проводить прецизионные рентгенографические измерения. При использовании дифрактометра высокого разрешения на станции синхротронного излучения в Сибирском центре (ИЯФ СО РАН) А.Н. Шмаковым были получены экспериментальные данные для определения больших периодов элементарной ячейки в мезопористых минеральных мезофазах.

Важную роль в рентгенографических исследованиях играют методы *in situ*, позволяющие получать информацию о структуре и субструктуре материала в реальных условиях его работы. Для этого существуют специальные температурные камеры, камеры-реакторы и др., расположенные непосредственно в дифрактометре и обеспечивающие необходимые условия *in situ*. Большой цикл работ выполнен Л.М. Плясовой по исследованию оксидных и металлических катализаторов, в которых наблюдались необратимые превращения.

Известный прогресс в промышленности достигнут благодаря использованию высокодисперсных материалов. Многокомпонентные гетерогенные катализаторы – типичные представители таких систем. Дифракционные картины от таких объектов имеют небольшое количество сильно размытых, налагающихся друг на друга дифракционных пиков. Для исследования таких объектов необходимы методы, базирующиеся на интегральном анализе дифракционной картины в широком интервале углов. Такими рентгенографическими методами являются метод радиального распределения электронной плотности (РРЭП), метод полнопрофильного анализа (ППА), которые дают информацию о фазовом составе, структурных и субструктурных характеристиках вещества [1]. Для определения субструктурных характеристик также используется гармонический анализ профилей одиночных пиков. Все перечисленные методы в настоящее время компьютеризированы путем проведения автоматизированного эксперимента и обеспеченности расчетными программами. Показаны возможности каждого метода при изучении некоторых катализаторов и носителей на всех стадиях их приготовления и использования, определены структурные характеристики важнейших носителей для катализаторов – низкотемпературных оксидов алюминия, некоторых шпинелей и углеродных

материалов [2]. Исследованы нанесенные моно- [2] и биметаллические катализаторы [3]. Изучена структура наночастиц титана и циркония в поликарбосиланах, выявлено взаимодействие с матрицей, обусловленное условиями получения этих композитных материалов.

---

[1] E.M. Moroz. The Role of Structural Methods in the Development of Scientific Bases for Catalyst Preparation. Zh. Prikl. Khim. (Russ. J. of Appl. Chem.), 69(11) (1996) 1764-1776 (in Russian).

[2] Э.М. Мороз. Рентгенографическое исследование носителей и нанесенных металлических катализаторов, Успехи химии, 1992, т.61, в.2, с.356.

[3] Э.М. Мороз. Рентгенографическое исследование нанесенных биметаллических катализаторов, Кинетика и катализ, 1993, т.34, №1, с.31.

## EXAFS СПЕКТРОСКОПИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ

Д.И. Кочубей

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Академика Лаврентьева, 5, 630090 Новосибирск  
E-mail: kochubey@catalysis.nsk.su*

Рентгеновские спектры поглощения делятся на серии - К - серия, L - серия, М - серия, каждая из которых соответствует ионизации одной из электронных оболочек. К - ионизации электронов первой оболочки, L - второй и т.д. На первой оболочке имеются только 1s электроны и соответственно К серия содержит только один край поглощения. Для L серии имеются уже 2s, 2p<sub>1/2</sub>, 2p<sub>3/2</sub> уровни и уже три края поглощения. Всегда работает принцип отбора, т.е. конечное состояние фотоэлектрона имеет определенную конфигурацию. Если в исследуемом образце имеется несколько химических элементов, то каждому из них отвечает свой край поглощения. Как правило, они не перекрываются, хотя и могут лежать близко друг от друга. Типичные расстояния между краями поглощения в области 5 - 30 кэВ составляют 800 - 1000 эВ, хотя могут быть и меньше для L серии. Такая большая разница в энергиях позволяет снимать спектр поглощения каждого элемента индивидуально, так что они не накладываются друг на друга. Это в первую очередь справедливо для К серии и менее справедливо для L серии. При достижении энергии фотонов достаточной для фотоионизации какой либо электронной оболочки наблюдается скачок поглощения и далее такой же спад. Согласно стандартной теории коэффициент поглощения за краем падает по формуле Викторина. Значения коэффициентов поглощения в зависимости от энергии квантов табулированы и приведены в международных таблицах. EXAFS спектр сложен и содержит осциллирующую часть. Эти осцилляции имеют протяженность до 800 - 1000 эВ. Предполагается, что вылетевший из поглотившего рентгеновский квант атома электрон может рассеяться на соседнем атоме. При том существует вероятность того, что фотоэлектрон рассеется назад и пере поглотится первичным атомом. Это приведет к осцилляции коэффициента поглощения, и период осцилляций будет равен удвоенному межатомному расстоянию.

Проблемами при измерениях рентгеновских спектров поглощения в первую очередь связана с необходимостью регистрации спектров протяженностью около 1000 эВ с погрешностью около 0.1% измерения в точке. При работе со стандартными рентгеновскими трубками на это требуется около недели приборного времени. При

использовании накопителя электронов получают непрерывное излучение интенсивностью на 3-4 порядка выше интенсивности резонансных линий в рентгеновских трубках. Это вместе с возможностью получить непрерывный спектр дает возможность регистрировать спектры EXAFS за времена порядка 20 и перевести съемку EXAFS спектров в ранг стандартных аналитических измерений.

Методом EXAFS спектроскопии исследуется структура локального окружения атомов (координационное число, межатомные расстояния, фактор Дебая, природа соседнего атома) в сложных соединениях и, прежде всего, в составе высокодисперсных катализаторов и наноматериалов. Этим методом можно изучать рентгеноаморфные образцы в жидком и твердом состояниях, т.е. образцы, для которых невозможно получить информацию рентгенографическими структурными методами. В зависимости от поставленных задач применяют различные методики регистрации спектров, позволяющие анализировать локальное окружение атомов в объеме, на поверхности, либо в приповерхностных слоях:

- метод “на пропускание”, использующийся для изучения “прозрачных” образцов с высокой концентрацией исследуемого элемента;
- рентгеновская флюоресценция, использующая вторичные электроны и применяемая для образцов с низкой концентрацией анализируемого элемента;
- метод пороговых электронов, использующий вторичные электроны для изучения локального окружения анализируемого атома на поверхности и приповерхностных слоях;
- метод полного внешнего отражения, использующийся также для исследования приповерхностных атомов, но позволяющий регистрировать спектр от образца, находящегося на воздухе или в контролируемой атмосфере;
- метод “стоп-флоу”, позволяющий изучать кинетику быстро протекающих процессов.

К ограничениям метода относится то, что в настоящее время он может исследовать структуру окружения элементов, начиная только с титана. Кроме того, метод позволяет определять структуру окружения в диапазоне расстояний 2-6 Å. Недостатком является также малая область межатомных расстояний, которые можно определить (не более 8Å).

В лекции будут представлены экспериментальные методики исследования высокодисперсных катализаторов и носителей, а также наноматериалов с помощью EXAFS спектроскопии. Будут рассмотрены варианты экспериментальных установок и методы расчетов.

**МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ****А. Ермакова**

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия  
E-mail: anna@catalysis.nsk.su*

Математическое моделирование химико-технологических процессов, протекающих в присутствии катализаторов, играет важную роль при создании новых технологических процессов, направленных для получения жизненно важных продуктов, при решении задач повышения эффективности существующих производств и оптимального управления ими.

Применяемые для этой цели катализаторы с прекрасным дизайном очевидно, являются не только украшением витрины на выставке достижений. Катализатор, будучи загруженный в реактор, должен работать на получение целевого продукта. А для того, чтобы выполнить задачу математического моделирования и оптимизации реактора, необходимо знание скоростей химических превращений на данном катализаторе. Другими словами, мы должны иметь математическое выражение, представляющее в явной форме зависимость скорости реакции от переменных состояния (концентраций, парциальных давлений, парциальных фугитивностей, температуры, давления), изменяющихся в ходе реакции в реакторе. Эти уравнения называем математической моделью кинетики или просто кинетической моделью.

Кинетическая модель – помимо переменных состояния – содержит в себе параметры (константы скорости, константы равновесия элементарных реакций, энергии активации) смысл которых вытекает из детального механизма реакции. Численные значения этих параметров на сегодняшний день не могут быть получены чисто теоретическими расчетами. Для их определения необходимы лабораторные экспериментальные данные по исследованию кинетики на данном катализаторе. На базе этих экспериментов уточняется форма кинетической модели, определяются неизвестные значения параметров – путем приведения в соответствие экспериментальных данных с предполагаемой формой кинетической модели. Содержание, адекватность, предсказательная сила конечного продукта – содержательной кинетической модели – зависит от того “дизайна”, который применялся при его построении. В настоящее время “кинетический дизайн” или построение адекватной кинетической модели представляет собой самостоятельное

научное направление. Оно базируется на искусстве целенаправленного планирования кинетических экспериментов с целью получения информативного массива данных, на правильной оценке погрешности в данных и их коррекции строгими статистическими методами. Определение численных значений параметров – или другими словами параметрическая идентификация - использует необходимый для этой цели арсенал математических, статистических и вычислительных методов. Вычислительные методы решения задач параметрической идентификации существенно зависят от характера экспериментальных данных, полученных либо в проточном реакторе идеального перемешивания, либо в проточном реакторе идеального вытеснения, либо в реакторе закрытого типа и др. Это очевидно, поскольку уравнения математического описания перечисленных типов реакторов относятся к разным классам уравнений математической физики. В одних случаях работа ведется с системой дифференциальных уравнений с нелинейными правыми частями, в других – с системой нелинейных алгебраических уравнений, неявных относительно измеряемых в эксперименте переменных состояния.

Совокупность математических, численных и статистических методов, применяемых при параметрической идентификации, в англоязычной литературе называют коротко как “estimator”. В переводе на русский язык этот термин может быть назван “идентификатором”. Современные ЭВМ безусловно играют незаменимую роль в реализации и непрерывного усовершенствования идентификаторов.

В лекции предполагается в пределах отведенного времени остановиться более подробно на изложенных выше методах, с помощью которых создается дизайн кинетической модели.

## ПРАВОВАЯ ОХРАНА И ОЦЕНКА ОБЪЕКТОВ ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ

М.Б. Демидов

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия*

### «Базовые понятия, объекты и субъекты интеллектуальной собственности»

#### Цели и задачи темы:

Ознакомление слушателей:

- с понятием интеллектуальной собственности и основными институтами права интеллектуальной собственности;
- с системой классификации объектов интеллектуальной собственности, ее принцип и функциональное значение;
- с понятиями авторов и правообладателей объектов интеллектуальной собственности.

#### 1. Понятие интеллектуальной собственности.

- Понятие собственности, виды собственности.
- Понятие интеллектуальной собственности.
- Гражданское законодательство РФ об интеллектуальной собственности.

#### 2. Объекты интеллектуальной собственности (ОИС).

- Понятие объектов интеллектуальной собственности.
- Общее и частное в различных объектах интеллектуальной собственности.
- Классификация объектов интеллектуальной собственности:
- по сферам деятельности человека;
- по институтам права российского законодательства.

#### 3. Объекты авторского права.

- Отношения, регулируемые авторским правом.
- Авторское право и смежные права.

#### 4. Объекты промышленной собственности.

- Понятие промышленной собственности.
- Составные части промышленной собственности:
- патентное право;
- средства индивидуализации участников гражданского оборота и производимой ими продукции (работ, услуг).

#### 5. Специальные (нетрадиционные) объекты интеллектуальной собственности.

- Отношения, регулируемые законодательством о специальных (нетрадиционных) объектах интеллектуальной собственности.
- Особенности специальных (нетрадиционных) объектов интеллектуальной собственности:
- открытия;
- топология интегральных микросхем;
- селекционные достижения;
- служебная или коммерческая тайна (секреты производства, ноу-хау).

#### 6. Субъекты интеллектуальной собственности.

- Физические лица (граждане) и юридические лица как участники отношений, связанных с интеллектуальной собственностью.

- Понятия "автор" и "правообладатель" в интеллектуальной собственности"

### «Правовая охрана объектов интеллектуальной собственности»

#### Цели и задачи темы:

Ознакомление слушателей:

- с системой российского законодательства об охране интеллектуальной собственности;
- с особенностями правовой охраны различных объектов интеллектуальной собственности;
- с правами и обязанностями авторов и правообладателей объектов интеллектуальной собственности.

#### 1. Система российского законодательства об охране интеллектуальной собственности.

- Основные источники правового регулирования отношений, связанных с охраной и использованием объектов интеллектуальной собственности.

#### 2. Авторское право.

- Понятия и признаки объекта авторского права, смежные права.
- Авторы (соавторы) произведений; наследники и иные правопреемники; организации, управляющие имущественными правами авторов на коллективной основе.
- Права авторов произведений науки, литературы и искусства.
- Права авторов и правообладателей на программы для ЭВМ и баз данных.
- Права исполнителей, производителей фонограмм, организаций эфирного и кабельного вещания.
- Способы гражданско-правовой защиты авторских и смежных прав.

#### 3. Патентное право. Оформление патентных прав.

- Понятия и признаки объекта патентного права.
- Авторы изобретений, полезных моделей и промышленных образцов; наследники; патентообладатели; Патентное ведомство; патентные поверенные.
- Права авторов изобретений, полезных моделей и промышленных образцов.
- Составление и подача заявки; рассмотрение заявки в Патентном ведомстве; выдача патента.
- Патент как форма охраны объектов промышленной собственности.
- Гражданско-правовые способы защиты прав авторов и патентообладателей.

#### 4. Правовая охрана средств индивидуализации участников гражданского оборота и производимой ими продукции (работ, услуг).

- Правовая охрана фирменных наименований, товарных знаков, знаков обслуживания и наименований мест происхождения товара.

#### 5. Правовая охрана других объектов интеллектуальной собственности.

- Общие принципы правовой охраны специальных (нетрадиционных) объектов интеллектуальной собственности.
- Открытие; субъекты права на открытие; оформление права на открытие; защита прав авторов открытий.
- Топология интегральных микросхем; субъекты права на топологию интегральной микросхемы; регистрация топологии интегральной микросхемы и уведомление о правах; защита прав авторов и правообладателей топологий интегральных микросхем.
- Селекционные достижения; субъекты права на селекционное достижение; оформление права на селекционное достижение; защита прав авторов и патентообладателей селекционных достижений.

**6. Правовая охрана служебной и коммерческой тайны (ноу-хау).**

- Понятие и признаки ноу-хау; субъекты права на ноу-хау.
- Права обладателей (собственников) ноу-хау.
- Защита прав обладателей (собственников) ноу-хау.

**"Принципы оценки объектов интеллектуальной собственности"**

**Цели и задачи темы:**

**Ознакомление слушателей:**

- с целями и принципами оценки объектов интеллектуальной собственности.
- с подходами и методами оценки объектов интеллектуальной собственности.
- с особенностями оценки и маркетинговых исследований объектов интеллектуальной собственности.

**1. Цели оценки объектов интеллектуальной собственности.**

- Виды стоимости объектов интеллектуальной собственности:
- расчетная; договорная; рыночная; реализационная; ликвидационная; инвестиционная; балансовая; предложения продавца; предложения покупателя.
- Цели оценки:
- для использования объектов интеллектуальной собственности в предпринимательской деятельности;
- для использования объектов интеллектуальной собственности в качестве нематериальных активов предприятия.

**2. Общие сведения о нематериальных активах и их роли в структуре активов предприятия.**

- Экономические активы предприятия.
- Нематериальные активы предприятия, их структура и состав.
- Объекты интеллектуальной собственности в составе нематериальных активов предприятия, пути поступления нематериальных активов на предприятие.

**3. Подходы к оценке объектов интеллектуальной собственности**

- Затратный:
- метод стоимости замещения;
- метод восстановительной стоимости;
- метод исходных затрат.
- Рыночный (метод сравнения продаж).
- Доходный:
- методы прямой капитализации (метод экспресс оценки, метод избыточной прибыли);
- методы дисконтированных денежных потоков (метод реального экономического эффекта, метод освобождения от роялти, метод "правило 25 процентов");
- экспертные методы.

## НЕКОТОРЫЕ МАТЕМАТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ ДИНАМИКИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Н.А. Чумакова

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск 630090, Россия*

*Тел.: +7(3832)341278 Факс: +7(3832)343056*

*E-mail: chum@catalysis.nsk.su*

В лекции будут рассмотрены некоторые методы качественной теории дифференциальных уравнений и вычислительной математики в приложении к математическому моделированию динамики кинетических моделей каталитических реакций. В качестве иллюстраций используются результаты теоретического анализа и вычислительного эксперимента для модели гетерогенной реакции окисления водорода на металлических катализаторах, которая представляет собой систему трех нелинейных обыкновенных дифференциальных уравнений относительно концентраций  $x_1$  и  $x_2$  адсорбированных на поверхности катализатора водорода и кислорода, соответственно, и концентрации  $x_3$  кислорода, растворенного в приповерхностном слое катализатора. Эти переменные являются быстрой, умеренной и медленной. Кроме того, в модели учитывается влияние реакционной среды на свойства катализатора, а именно — предполагается, что энергии активации стадий образования воды зависят от  $x_2$  и  $x_3$ .

Учитывая наличие медленной переменной  $x_3$ , представляется целесообразным изучение однопараметрического семейства двумерных подсистем, зависящих от параметра  $x_3$ , характеризующего степень окисленности приповерхностного слоя.

Изучение кинетической модели начинается с анализа стационарных состояний и построения параметрического портрета системы, то есть разбиения пространства параметров на области с различными фазовыми портретами. Для этого выполняется построение бифуркационных кривых, при пересечении которых происходят бифуркации первой степени негрубости, когда изменяется число и/или устойчивость стационарных точек и/или происходит бифуркация периодических решений. Так, в кинетической модели окисления водорода обнаружены 16 различных фазовых портретов, которые отличаются числом и устойчивостью стационарных точек (от одной до пяти) и периодических решений (устойчивые, неустойчивые и полуустойчивые предельные циклы). При изменении параметра  $x_3$  наблюдается бифуркация Хопфа рождения периодического решения, которое описывает гармонические колебания на поверхности катализатора, а затем, с увеличением

## L-14

концентрации растворенного кислорода, колебания становятся релаксационными. При дальнейшем увеличении  $x_3$  в системе появляются решения-утки, обладающие чрезвычайно высокой параметрической чувствительностью к начальным условиям.

Для описания сложных многопиковых колебаний в трехмерной системе с иерархией времен (быстрая, медленная и умеренная переменные) в докладе будет представлена методика построения максимальных семейств стационарных и периодических решений в однопараметрическом семействе двумерных динамических систем, основанная на методе продолжения по параметру. Будет сформулирован принцип генерирования сложной динамики трехмерной системы на основе геометрического анализа инвариантных поверхностей, образованных максимальными семействами стационарных и периодических решений однопараметрического семейства двумерных подсистем. Примеры слабо устойчивой динамики в модели каталитического окисления водорода завершат этот раздел.

При изучении хаотического поведения в трехмерных детерминированных динамических системах эффективными являются построение отображения Пуанкаре, а также методы символической динамики, развитые для анализа дискретных динамических систем. В рассматриваемой модели обнаружены последовательности бифуркаций удвоения периода (прямой и обратный каскады Файгенбаума), а также глобальные бифуркации периодических решений. Построение гомоклинических траекторий доказывает существование странного аттрактора в фазовом пространстве трехмерной нелинейной кинетической модели каталитического окисления водорода.

Таким образом, для выполнения математического моделирования сложной динамики кинетических моделей каталитических реакций на современном уровне требуется применение всего комплекса методов качественной теории динамических систем и вычислительной математики. Отметим, что точность результатов вычислительного эксперимента контролируется оценкой глобальной ошибки интегрирования, что особенно важно при решении задач на больших интервалах времени.

## **ФЕРМЕНТЫ И ДИЗАЙН БИОКАТАЛИЗАТОРОВ**

**Загребельный С.Н.**

*Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия*

### **Свойства ферментов и их преимущества как катализаторов**

В качестве катализаторов химических превращений ферменты обладают многими преимуществами по сравнению с обычно используемыми катализаторами. Эти преимущества заключаются в следующем:

эффективность ферментов как катализаторов значительно выше, чем обычно используемых в химической промышленности каталитических агентов;

ферментативные реакции протекают при физиологически приемлемых температурах, что приводит к резкому снижению энергоемкости технологических процессов;

высокая специфичность ферментов к субстратам и катализируемым реакциям значительно снижает расходы сырья и количество отходов производства за счет отсутствия побочных продуктов.

Именно эти преимущества ферментативных процессов привлекают к ним все более пристальное внимание и приводят к активным исследованиям и разработкам новых способов их применения.

### **Технологические приемы использования ферментов**

Широкое применение ферментов в промышленности сдерживается некоторыми неудобствами, связанными с высокой лабильностью ферментов, их чувствительностью к условиям протекания процесса (рН, температура, наличие в составе реакционной среды компонентов, вызывающих денатурацию ферментных белков, и т.п.).

Добавление фермента в реакционную смесь в традиционном виде чаще всего не позволяет использовать фермент повторно, даже когда активность фермента в процессе проведения реакции сохранилась. Возможность многократного использования фермента давала бы дополнительные преимущества, поскольку ферментные препараты достаточно дороги.

В последние десятилетия разработан арсенал технологических приемов, позволяющих повысить эффективность использования ферментов как каталитических агентов в промышленных производственных процессах. Среди таких приемов наиболее распространены:

## L-15

- ◆ иммобилизация ферментов;
- ◆ использование ферментов в замкнутых циркуляционных контурах (мембранные системы);
- ◆ применение ферментов в неводных средах.

### **Дизайн ферментов с целью улучшения их технологических свойств**

Несмотря на столь привлекательные качества ферментов как каталитических агентов, все же возникают обстоятельства, требующие приспособить ферменты к условиям конкретного химического превращения. В последние годы предложены многочисленные варианты решения подобных задач.

#### *Основные направления улучшения свойств биокатализаторов*

- повышение стабильности (термостабильности);
- оптимизация pH – диапазона;
- повышение устойчивости к неводной среде;
- повышение стереоспецифичности (усиление энантиоселективности).

### **Техника оптимизации свойств ферментов**

Дизайн ферментов с новыми свойствами осуществляется на генном уровне.

Этапами этого дизайна являются:

1. Получение набора генов из разных источников, кодирующих ферменты, катализирующие однотипные реакции;
2. Фрагментация генов и размножение полученных фрагментов с помощью мутагенной ПЦР (полимеразной цепной реакции) - введение случайных мутаций;
3. Сборка фрагментов случайным образом, встройка их в векторные молекулы и клонирование вариантов гена в бактериальных клетках;
4. Селекция клонов, продуцирующих более эффективные варианты фермента;
5. Повторный раунд модификации генов, клонирования вариантов и селекции еще более эффективных вариантов;

После 6-8 подобных циклов удастся существенным образом улучшить свойства ферментов.

## СПОСОБЫ ТРАНСФЕРТА ТЕХНОЛОГИЙ

М.Б. Демидов, В.А. Ремнев

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия*

### "Способы трансферта технологий, принципы передачи прав на объекты интеллектуальной собственности, базовые понятия"

#### Цели и задачи темы:

Ознакомление слушателей:

- с принципами и базовыми формами передачи прав на объекты интеллектуальной собственности;
- с особенностями передачи имущественных прав на объекты авторского права;
- с особенностями передачи имущественных прав на объекты промышленной собственности, нетрадиционные (специальные) и неохраняемые объекты интеллектуальной собственности;
- со способами трансферта технологий.

#### 1. Передача имущественных прав на объекты авторского права (авторский договор).

- Классификация, структура и содержание авторского договора.
- Передача имущественных прав на программы для ЭВМ и базы данных.
- Ответственность сторон за нарушение авторского договора.

#### 2. Способы передачи технологий.

- Поставка комплектного оборудования, включая техническую документацию и техническое сопровождение (навыки), которые необходимы для эксплуатации и ремонта поставляемого оборудования.
- Строительство объектов "под ключ", включая лицензирование заказчику прав на использование технологических процессов, передачу секретов производства, опыта и навыков, необходимых для эксплуатации строящегося объекта.
- Лизинг (финансовая аренда), включая техническую помощь в виде обслуживания оборудования и консультаций со стороны лизингодателя.
- Различные формы кооперации, позволяющие интегрировать производственные и коммерческие технологии партнеров с целью повышения конкурентоспособности производимой ими продукции (работ, услуг).
- Инжиниринг и консалтинг, включая проектно-консультационную, подрядную и управленческую деятельность.
- Выполнение НИОКР специализированной организацией позволяет заказчику снизить собственные затраты на решение тех или иных научно-технических и производственных проблем.
- Франчайзинг (коммерческая концессия) как форма распространения прогрессивных технологий.
- Опционное соглашение как форма опробования и адаптации новых технологий.
- Лицензионное соглашение как договор особого рода для передачи прав на объекты интеллектуальной собственности.
- Уступка прав на объекты промышленной собственности.



**ORAL PRESENTATIONS**  
**УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ**



## **Секция I**

**Основные аспекты гетерогенного и  
гомогенного катализа**

## **Section I**

**Fundamental aspects of  
heterogeneous and homogeneous  
catalysis**

1. The first part of the document discusses the importance of maintaining accurate records of all transactions and activities. It emphasizes that proper record-keeping is essential for ensuring transparency and accountability in financial operations.

2. The second part of the document outlines the various methods and tools used to collect and analyze data. It highlights the need for consistent data collection procedures and the use of advanced analytical techniques to derive meaningful insights from the data.

3. The third part of the document focuses on the implementation of internal controls and risk management strategies. It stresses the importance of identifying potential risks and implementing effective controls to mitigate them, thereby protecting the organization's assets and ensuring its long-term sustainability.

4. The fourth part of the document discusses the role of technology in modern financial management. It explores how digital tools and platforms can streamline processes, improve efficiency, and enhance the accuracy of financial reporting.

5. The fifth part of the document addresses the importance of regular communication and reporting to stakeholders. It emphasizes that timely and accurate financial information is crucial for informed decision-making and maintaining the trust of investors and other interested parties.

# SUBSTOICHIOMETRIC TITANIA AS SUPPORT FOR NOBLE METAL CATALYSTS: ELECTRIC AND CATALYTIC PERFORMANCE

**Dominik Eder, Reinhard Kramer**

*Institute for Physical Chemistry, University of Innsbruck, Innrain 52a,*

*A-6020 Innsbruck, Austria*

*E-mail: dominik.eder@uibk.ac.at*

The reduction degree of titania due to hydrogen treatment at different temperatures and for different reduction times was studied by oxygen titration and FTIR. Below 450°C oxygen vacancies  $V_s$ , located at the surface,  $Ti^{3+}$  and electrons (delocalised in the bulk) are formed via the equation.



The number of vacancies is controlled by the partial equilibrium ( $\Delta H = 183 \text{ kJ/mol}$ )<sup>1)</sup> and depends on the water vapour pressure (power: -1/3) and the BET surface area (power: 2/3)<sup>2)</sup>.

Reduction of titania also effects its electric properties, which were studied by electrochemical impedance spectroscopy (EIS). A detailed analysis of the spectra revealed that the conduction mechanism in titania consists of several processes, namely (i) charge transfer between the electrode and the oxide phase, (ii) charge transfer between the grains of the pressed powder, (iiia) conduction through the bulk and (iiib) along the surface of the grains or crystallites (Fig. 1)<sup>2)</sup>.

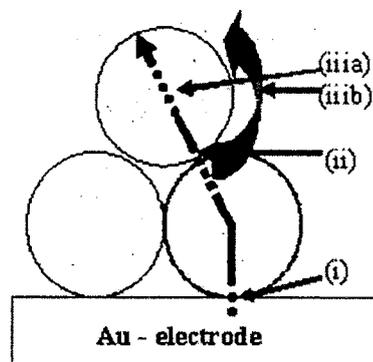


Fig. 1

Upon reduction the conductivity of titania increases e.g. from  $\kappa \sim 10^{-10,5} \text{ (Ohm.m)}^{-1}$  in oxygen to  $\kappa \sim 10^{-3} \text{ (Ohm.m)}^{-1}$  in hydrogen at 450°C. The dielectric constant of hydrogen treated titania increases from about 60 at 200°C to higher than 1000 at 400°C, while in oxygen it hardly changes in this temperature range. Cooling to 200°C (reaction temperature) after typical catalytic pretreatments (HTR at 450°C and LTR at 300°C) showed that the remaining carrier density is much higher after HTR (Fig. 2) than after LTR. Thus, for aligning the Fermi level of the two phases more charge should be transferred and consequently stronger electric fields act at the interface, which may influence the catalytic activity and can therefore contribute to the mechanism of the SMSI effect.

## OP-I-1

Recent results<sup>3)</sup> have shown that the catalytic activity of Pt/TiO<sub>2</sub> catalysts for hydrogenation and hydrodeoxygenation reactions is proportional to the number of vacancies and also to the conductivity. Thus, we want to emphasize the facilities of electrochemical measurements for understanding the mechanisms of catalytic reactions.

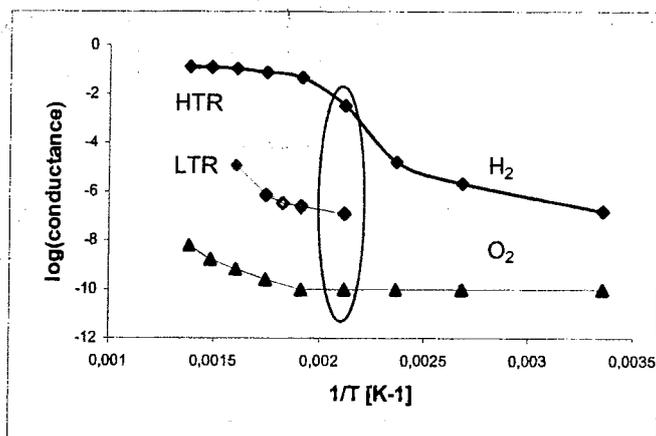


Fig. 2. Conductance after reduction at 450°C (HTR) and 300°C (LTR) and cooling

### REFERENCE:

- 1) Hery Haerudin, Stephan Bertel, and Reinhard Kramer, JCS., Faraday Trans., 94 (1998) 1481.
- 2) Dominik Eder, Reinhard Kramer, PCCP, submitted.
- 3) Sandra Lunzer and Reinhard Kramer.

# COMPARATIVE STUDY OF KINETICS OF METHANE AND 1,1-DIMETHYLHYDRAZINE OXIDATION OVER OXIDE CATALYSTS

**Ismagilov I.Z., Kuznetsov V.V., Nemudry A.P.\*, Podyacheva O.Yu.**

*Boriskov Institute of Catalysis, Pr. Akademika Lavrentieva, 5, Novosibirsk, 630090, Russia*

*E-mail: iismagil@catalysis.nsk.su*

*\*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry,  
ul. Kutateladze, 18, Novosibirsk, 630128, Russia*

Mixed oxides with perovskite structure have received considerable attention as efficient heterogeneous catalysts for several types of reactions in environmental catalysis, such as oxidation of CO and reduction of NO<sub>x</sub> for the application in automotive exhaust treatment [1,2], oxidation of hydrocarbons and other volatile organic compounds [2], membrane catalysis and electrocatalytic processes [3]. Oxidation of methane (CH<sub>4</sub>) is important from the viewpoint of clean catalytic combustion and other ways of natural gas utilization [4,5]. Also, one of the most serious environmental challenges at the moment is development of safe and efficient technologies for the neutralization of hazardous liquid rocket fuel 1,1-dimethylhydrazine (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>N-NH<sub>2</sub> (or unsymmetrical dimethylhydrazine – UDMH), and we have proved [6] that catalytic oxidation is a very promising approach to solve this problem. In this work we performed comparative laboratory studies of CH<sub>4</sub> and UDMH oxidation by air over 4 perovskites: non-saturated by oxygen Ca<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>FeO<sub>2.5</sub>, La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>CoO<sub>2.5</sub>; saturated by oxygen Ca<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>FeO<sub>3.0</sub>, La<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>CoO<sub>3.0</sub>; and over an oxide catalyst 20%Cu<sub>x</sub>Mg<sub>1-x</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (IC-12-73) with spinel structure. Elucidation of the kinetics of CH<sub>4</sub> catalytic oxidation gives valuable information towards the understanding of UDMH oxidation kinetics over the same catalysts, since CH<sub>4</sub> is one of intermediate products of the latter reaction.

The experiments on CH<sub>4</sub> oxidation were performed in a flow fixed catalyst bed reactor at initial concentration 1.0% CH<sub>4</sub> in air, GHSV 1000 h<sup>-1</sup>, in the temperature range 200-700°C [3]. The experiments on UDMH oxidation were performed in a flow vibro-fluidized catalyst bed reactor at initial concentration 1.2% UDMH in air, GHSV 7200 h<sup>-1</sup>, in the temperature range 200-400°C [6]. Control experiments on CH<sub>4</sub> oxidation in the vibro-fluidized bed were carried out with IC-12-73 and Ca<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>FeO<sub>3.0</sub> catalysts, which have shown the highest CH<sub>4</sub> oxidation activity among the perovskites studied in the fixed bed. The results indicate, that Ca<sub>0.7</sub>Sr<sub>0.3</sub>FeO<sub>3.0</sub> also shows the highest activity in UDMH oxidation among perovskites in the vibro-fluidized bed, however the activity of IC-12-73 is higher, which in turn correlates with its superior activity in CH<sub>4</sub> oxidation. Concentrations of the reaction products were monitored

## OP-I-2

on-line using the gas chromatography and selective gas analysis. The measured CH<sub>4</sub> and UDMH oxidation (CO<sub>2</sub> formation) rate parameters will be presented, and the catalyst activities will be compared. In addition, some results of the studies of UDMH adsorption and oxidation on the catalyst support  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and catalyst 20%Cu<sub>x</sub>Mg<sub>1-x</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> using the Fourier-transform Infrared spectroscopy (FTIRS), which suggest the possible routes of CH<sub>4</sub> and other intermediate products formation, will be discussed.

This work was financially supported by INTAS Grants 2000-00180 and 99-01044 and ISTC Project # 959. The authors would like to thank Ms. A.A.Labkovskaya for participation in the experiments on methane oxidation over perovskite catalysts in the fixed bed reactor.

- 
- [1] L.G. Tejuca, J.L. G.Fierro, J.M.D. Tascon, *Adv. Catal.* **36** (1989) 237.
- [2] V. Szabo, M. Bassir, A. Van Neste, S. Kaliaguine, *Appl. Catal. B* **37** (2002) 175.
- [3] A.P. Nemudry, O.Yu. Podyacheva, Z.R. Ismagilov, V.A. Ushakov, S.R. Khairulin, *Abstr. Russian-Dutch Workshop "Catalysis for Sustainable Development"*, June 22-25, 2002, Novosibirsk, Russia, 307 (to be published in *Chemistry for Sustainable Development*).
- [4] R.J. Farrauto, R.M. Heck, *Catal. Today* **55** (2000) 179.
- [5] G. Groppi, W. Ibashi, E. Tronconi, P. Forzatti, *Chem. Eng. J.* **82** (2001) 57.
- [6] Z.R. Ismagilov, M.A. Kerzhentsev, I.Z. Ismagilov, V.A. Sazonov, V.N. Parmon, G.L. Elizarova, O.P. Pestunova, V.A. Shandakov, Yu.L. Zuev, V.N. Eryomin, N.V. Pestereva, F. Garin, H.J. Veringa, *Catal. Today* **75** (2002) 277

## STUDY OF CO OXIDATION OVER Pd/NaZSM-5 CATALYST

Bi Y.S., Lu G.X\*

*State Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation, Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanzhou 730000, China*

*\*E-mail: gxlu@ns.lzb.ac.cn*

Low temperature CO oxidation has attracted considerable attention because of its significance in gas purification in closed-cycle CO<sub>2</sub> lasers, CO gas sensors, air-purification for respiratory, environmental pollution control process. Up to now, catalysts for CO oxidation consist mainly of oxides with variable oxidation states of metal ions or supported noble metals (such as Pd, Pt, Au, etc.) on reducible oxides or on inert oxides. However, catalyst based on NaZSM-5 zeolite for CO oxidation is less studied. In this paper, the results of CO oxidation over supported Pd catalysts based on NaZSM-5 zeolite prepared by impregnation method have been reported. It is found that the light-off temperature of Pd-ZSM-5 zeolite is as low as 38°C.

### 1 Experimental

Pd/NaZSM-5 catalysts were prepared by impregnation method. NaZSM-5 zeolite powder ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 57$ ,  $S_{\text{BET}} = 317.7 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) was mixed with calculated volume of aqueous  $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  for 4h to give a 2.4 wt% Pd loading precursor, and then irradiated under infrared lamp and dried in oven at 80°C for 18h, followed by calcination at 200°C, 300°C, 400°C, and 600°C in the air for 4 h, respectively. Catalytic activity measurements were performed in a fixed bed reactor (i.d. 5mm) under atmospheric pressure. 150 mg of catalysts with the average diameter of 0.5-1 mm was used each time. The total flow rate of the feed gas (2.5% CO, 25% O<sub>2</sub>, in N<sub>2</sub> balance) was 20ml·min<sup>-1</sup>.

### 2 Results and Discussion

Experiments show Pd/NaZSM-5 catalysts exhibit high activity for CO oxidation and the activity increases gradually with the decrease of calcination temperatures and increases with the increase of Pd loadings. 50% conversion temperatures ( $T_{50}$ ) are 135°C, 142°C, 170°C and 230°C, respectively, for 2.4% Pd/NaZSM-5 catalysts calcined at 200°C, 300°C, 400°C and 600°C. And 50% conversion temperatures ( $T_{50}$ ) of the 200°C calcined catalysts with 0.7wt%, 4.1wt% of Pd are 180°C, 38°C, respectively. By XRD, catalysts calcined at 200°C and 300°C contain small PdO particle sizes, and Pd species are highly dispersed which leads to high activity.

### OP-I-3

To demonstrate the surface Pd species involved in reaction and the variation of different Pd species in the catalyst occurred during the catalytic reaction, cycle activity tests of CO oxidation have been investigated over 200°C calcined 2.4wt% Pd/NaZSM-5 catalysts. The hysteresis (the latter cycle moved toward high temperature as compared to the former one) on CO oxidation is observed. This can be explained by XPS data of variation of valence states of surface Pd species in the catalyst during different catalytic reaction stages (Table 1). From the results of Table 1, we can conclude that PdO<sub>2</sub> in the catalyst can be reduced gradually to PdO and finally to Pd at elevated temperature or by prolonging the reaction time. This process can occur even at as low as 20°C. Higher reaction temperature promotes this process as well. It can be also found from Table 1 that prolonging the reaction time results in lower CO conversion (catalysts b and c) at a certain reaction temperature (such as 135°C). Hence, the reaction appears to occur mainly on two types of catalytic centers, PdO<sub>2</sub> and Pd. PdO<sub>2</sub> is more active than metallic Pd.

In this work, we also study the moisture effect on CO oxidation. No obvious change of CO complete conversion temperature in the presence or the absence of moisture in feed gas is observed. And the 200°C calcined 2.4% Pd/NaZSM-5 can maintain its activity for CO complete oxidation for more than 720 h at 160°C in the presence of moisture.

Table 1. XPS data of Pd/NaZSM-5 catalyst calcined at 200°C after different pretreatments

Catalyst	Reaction temp./°C	Reaction time/min	Conversion/%	B.E(Pd3d <sub>5/2</sub> )/eV	A <sub>[Pd<sup>4+</sup>]</sub> /A <sub>[Pd<sup>2+</sup>]</sub>	A <sub>[Pd<sup>2+</sup>]</sub> /A <sub>[Pd]</sub>
a	20	10	8	337.6, 336.3, 335.3	59/12	12/29
b	135	10	50	337.5, 336.2, 335.0	53/13	13/34
c	135	360	14	337.6, 336.4, 335.1	15/21	21/64
d	160	10	100	337.5, 336.2, 335.2	39/15	15/46

## ПРИГОТОВЛЕНИЕ И СВОЙСТВА ЦЕОЛИТНЫХ НАНОСИСТЕМ НА ОСНОВЕ БИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ Re и Mo

А.Л. Кустов

*Химический факультет Московского государственного университета  
им. М.В. Ломоносова, 119899, Москва, ГСП-3, Ленинские Горы, Россия  
E-mail: arkus@mail.ru*

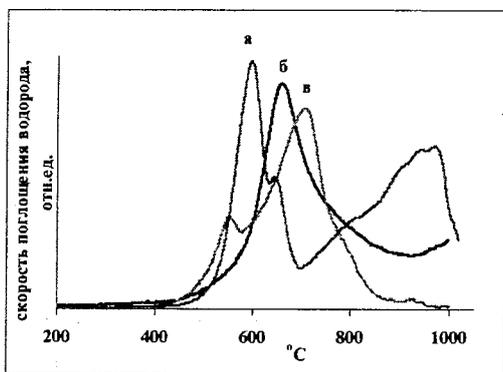
Свойства нанесенных металлических и оксидных катализаторов в значительной степени зависят от дисперсности активного компонента, которая в свою очередь определяется методом приготовления. При традиционном получении таких каталитических систем на основе молекулярных сит через катионный обмен или пропитку растворами солей высокие температуры, необходимые для превращения прекурсора в активный компонент, приводят к агрегации металла или оксида. Поэтому для получения высокодисперсных нанесенных катализаторов в качестве прекурсоров часто используют металлокомплексные соединения с лабильными лигандами, которые могут быть превращены в металл или оксид при относительно невысоких температурах. Особый интерес в этом отношении представляют полядерные моно- и биметаллические комплексы [1]. Во-первых, в результате наличия нескольких атомов металла в составе прекурсора его разложение приводит к многоатомному образованию - нанокластеру металла или оксида, подвижность которого внутри пор носителя резко ограничена. Во-вторых, при *in situ* синтезе активных биметаллических компонентов - сплавов или смешанных оксидов - непосредственно внутри пор носителя удастся получить высокодисперсные частицы, однородные по своему составу, который заранее задан соотношением металлов в исходном прекуроре.

В настоящей работе были синтезированы и исследованы оксидные моно- и биметаллические рений-молибденовые кластеры в цеолите типа Y, представляющие значительный интерес как катализаторы широкого круга превращений органических веществ. В качестве прекурсоров использовали биядерные оксометоксидные комплексы  $Re_xMo_yO_2(MeO)_7$ , где  $x+y=2$ , полученные анодным окислением металлического рения и молибдена [2]. В качестве матриц использовали микропористый цеолит NaY ( $668 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и мезопористый  $SiO_2$  ( $315 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Прекурсоры вводили в матрицу из растворов в метаноле методами адсорбции и пропитки с последующим окислением воздухом при  $450^\circ\text{C}$ . Кроме того, были приготовлены механические смеси цеолита NaY и индивидуальных оксидов Re и Mo. Содержание металла в полученных материалах составляло от 1 до 5 мас. %. Полученные образцы исследовали методами адсорбции азота, ТГА,

## ОР-I-4

ИК-спектроскопии, температурно-программированного восстановления (ТПВ) и EXAFS.

Данные ДТА показывают, что при контакте прекурсора с цеолитом NaY в поры матрицы входит не вся молекула металлокомплекса, а только его субоксидный остов. По-видимому, на входе в канал цеолита происходит гидролиз  $\text{Re}_2\text{O}_3(\text{OMe})_6$  остаточной водой или бета-элиминирование эфира. Это предположение подтверждается данными ИК-спектроскопии: в спектрах воздушно-сухих образцов  $\text{Re}_2\text{O}_6/\text{NaY}$ ,  $\text{Mo}_2\text{O}_6/\text{NaY}$  и  $\text{ReMoO}_6/\text{NaY}$  не обнаруживаются спектральных полос, характерных для органических групп. Лишь на образце  $\text{ReMoO}_6/\text{NaY}$  отчетливо появляется полоса около  $3550 \text{ см}^{-1}$ , отвечающая колебаниям ОН-групп. Наконец, полная идентичность спектров EXAFS свидетельствует, что валентное и координационное состояние атомов Re в составе индивидуального комплекса и образцов  $\text{Re}_2\text{O}_6/\text{NaY}$ , прогретых на воздухе при  $400^\circ\text{C}$ , остается практически неизменным.



Кривые ТПВ для образцов: а -  $\text{MoO}_3+\text{NaY}$   
б -  $\text{Mo}_2\text{O}_6/\text{SiO}_2$  и в -  $\text{Mo}_2\text{O}_6/\text{NaY}$

На кривых ТПВ наблюдается несколько пиков восстановления, положение и относительная интенсивность которых зависит как от природы металла, образующего оксидные частицы, и типа носителя, так и от способа приготовления. Из сопоставления кривых ТПВ для нанесенных оксидов и механических смесей оксидов и матрицы следует, что наличие нескольких пиков связано как с переходами

между разными степенями окисления Re и Mo, так и с различной дисперсностью оксидных частиц. Глубина восстановления нанесенного оксида существенным образом зависит и от текстуры использованной матрицы. Метод пропитки позволяет получить более высокодисперсные частицы оксида молибдена в цеолитной матрице, чем метод адсорбции.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты № 01-03-32142 и № 00-15-97346), а также фирмы HALDOR TOPSOE A/S.

### Литература:

- [1] Okamoto Y., Kikuta H., Ohto Y., Nasu S., Terasaki O., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 105 (1997)2051.
- [2] Kessler V.G., Seisenbaeva G.A., Shevelkov A.V., Khvorykh G.V., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1995), p.1779.

## КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ «МЕТАЛЛ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ – МЕТАЛЛИЧЕСКИЙ НОСИТЕЛЬ»

Тупикова Е.Н.

*Самарский государственный аэрокосмический университет им. С.П. Королева,  
кафедра химии, Самара, Россия*

В докладе представлены результаты исследований каталитических систем, содержащих платиновые металлы (Pt, Pd, Rh, Ir) на предварительно окисленных металлических носителях (алюминий, нержавеющая сталь, нихром). Каталитические системы являются оригинальной разработкой коллектива кафедры химии СГАУ. Содержание платиновых металлов в них не превышает 0,1% масс.

Для синтеза каталитически активных структур на поверхности металлического носителя, характеризующегося низкой удельной поверхностью, отсутствием пористости и сорбционной инертностью, использован метод автоклавного термолиза комплексных соединений платиновых металлов. Метод основан на процессе необратимого восстановления платинового металла из щелочного раствора соответствующего аммиачно-хлоридного комплекса, протекающего при повышенных температурах (170-200°C), по уравнению:



Исследования поверхностных слоев синтезированных катализаторов методами РФЭС, СЭМ, энергодисперсионного рентгеновского микроанализа показали высокую дисперсность и электронодефицитность частиц платиновых металлов. Высказано предположение, что образование дисперсной металлической фазы протекает через закрепление комплексов на поверхности металлического носителя в результате замещения внутрисферных аммиака или хлорид ионов на гидроксид-ионы гидратированного оксидного слоя носителя.

Определены каталитические свойства синтезированных систем. Найдено, что в процессах с участием молекулярного водорода (гидрирование алкенов и аренов, гидроконверсия алканов) наиболее активна система Pt-Ir/Al. Реакция гидрирования толуола на этом катализаторе имеет нулевой порядок по углеводороду, температурная зависимость скорости реакции проходит через максимум в интервале 100-150°C.

В процессах полного окисления углеводородов (каталитическое горение) наиболее эффективными оказались системы Pt/нержавеющая сталь и Pt/нихром. Температура зажигания указанных катализаторов относится к области 150-200°C.

## ОР-I-5

Результаты исследования фазового состава поверхностного слоя катализаторов позволили предположить, что в процессе окисления участвуют оксиды поверхностного слоя носителя ( $\text{FeOOH}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO}$ ), роль которых заключается в активированной адсорбции и накоплении кислорода.

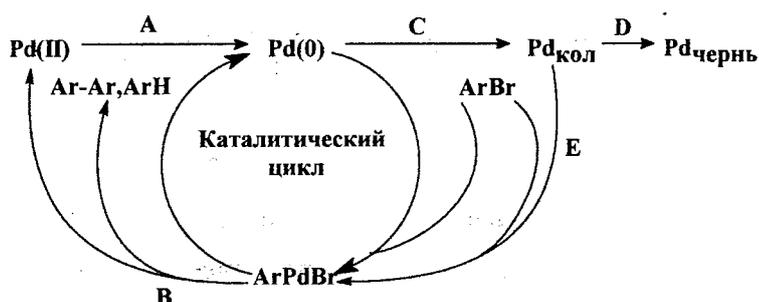
Изучена возможность практического использования исследованных каталитических систем в конкретных устройствах, где реализуется процесс каталитического горения. Для этих целей металлический носитель был формообразован в виде монолитного пористого демпфирующего материала «металлорезина». Проведенные исследования показали перспективность применения каталитических систем из материала «металлорезина» (Pt/нержавеющая сталь, Pt/нихром, Pt-Rh/нержавеющая сталь, Ir/нихром) в системах автонеутрализатора, каталитического теплогенератора, датчиках кислорода, камерах сгорания ГТУ.



## ОР-I-6

Данный теоретический анализ получил полное экспериментальное подтверждение. Использование 6-ти кратного избытка ArBr впервые приводило к полной конверсии стирола и количественному образованию стильбена за 10 минут на воздухе без использования каких-либо лигандов (Табл.). Столь высокая каталитическая активность позволила существенно уменьшить количество катализатора (с 1,6 мол.% до 0,04 мол.%) и снизить температуру проведения реакции со 140°C до 100°C (Табл.). Таким образом, использование добавки восстановителя и избытка арилбромида впервые позволило добиться количественного выхода продукта и снизить температуру реакции Хека без использования каких-либо лигандов и инертной атмосферы.

### Схема



### Таблица

Эффект добавления восстановителя и избытка PhBr на реакцию

опыт	каталитическая система	соотношение стирол:PhBr	время, [мин]	скорость [мол·л <sup>-1</sup> ·мин <sup>-1</sup> ] ×10 <sup>2</sup>	Ph-Ph+PhH, [%] <sup>[a]</sup>	стильбен, [%] <sup>[b]</sup>
1	PdCl <sub>2</sub> +AcONa	1:1	45	2.1	1.0	26
2	PdCl <sub>2</sub> +AcONa+HCOONa	1:6	10	18	1.5	95
3	PdCl <sub>2</sub> +AcONa+HCOONa <sup>[c]</sup>	1:6	180	2.0	0.8	93
4	PdCl <sub>2</sub> +AcONa+HCOONa <sup>[d]</sup>	1:6	180	1.5	0.2	70

<sup>[a]</sup> Рассчитан на начальное количество PhBr; <sup>[b]</sup> Рассчитан на начальное количество стирола; <sup>[c]</sup> PdCl<sub>2</sub> – 0,04 мол. %; <sup>[d]</sup> реакция проводилась при 100°C;

Работа выполнена при поддержке РФФИ (Проект N 02-03-32446a).

[1] Beletskaya I.P., Cheprakov A.V. // Chem. Rev. 2000. V. 100. № 8. P. 3009-3066.

[2] Whitcombe N.J., King Kuok (Mimi) Hii, Gibson S.E. // Tetrahedron.- 2001.- V. 57.- P. 7449-7476.

[3] Шмидт А.Ф., Смирнов В.В., Старикова О.В., Елаев А.В. // Кинетика и катализ 2000, Т. 42, № 2, с. 223-230.

# МОДИФИЦИРУЮЩЕЕ ВЛИЯНИЕ МАРГАНЦА И ЦЕРИЯ НА МЕДЬСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЕГИДРИРОВАНИЯ МЕТАНОЛА

Ведягин А.А., Цырульников П.Г.

*Омский филиал Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,  
644040, Омск-40, ул. Нефтезаводская, 54, Россия*

Общеизвестно, что медьсодержащие каталитические системы принадлежат к числу наиболее активных катализаторов дегидрирования метанола. Однако до сих пор не существует единого мнения относительно валентного состояния меди, отвечающего за селективное протекание реакции до метилформиата. Ряд авторов отмечает, что для его получения необходимо стабилизировать медь в окисленном состоянии  $\text{Cu}^{2+}$  [1,2]. В качестве стабилизаторов в данной работе были использованы оксиды церия и марганца. Выбор основан на способности этих оксидов выступать в роли кислородного буфера. Более того, промотирующее влияние церия на медьсодержащие системы уже было исследовано для других процессов [3].

Модифицирующий эффект изучали для каталитических систем, нанесенных на Сибунит и диоксид кремния. В качестве предшественников оксидов меди, церия и марганца использовали нитраты этих элементов. Для проведения исследования были синтезированы: однокомпонентные образцы, содержащие оксид меди, церия или марганца; двухкомпонентные образцы, содержащие оксиды меди и церия или марганца; образцы, содержащие оксиды всех трех элементов. Оксиды церия и марганца в отсутствие меди не проявляли активность в исследуемой реакции. Для двух- и трехкомпонентных образцов наблюдали отрицательный и положительный эффект в случае Сибунита и диоксида кремния, соответственно. Для всех модифицированных образцов свойственно смещение максимума на температурных кривых зависимости выхода метилформиата в сторону более низких температур. Избирательность влияния модификаторов в отношении носителей связана, по-видимому, с различным характером их взаимодействия. Гидрофобность и инертность Сибунита приводят к наблюдаемому снижению активности, в то время как для образцов на основе диоксида кремния, способного образовывать с оксидами церия и марганца поверхностные соединения, наблюдается увеличение выхода метилформиата.

---

[1] Tetsu Ymakawa, Takeshi Ohnishi and Sumio Shinoda. // Chemistry Letters 23(1994)

[2] K. Takagi, Y. Morikawa, T. Ikawa. // Chemistry Letters 1985

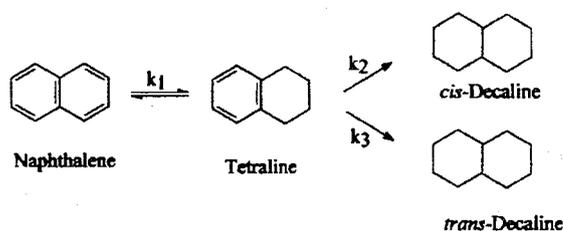
[3] M. Fernandes-Garcia, E. Gomez Rebollo, A. Guerrero Ruiz, J.C. Conesa, J. Soria. // J.Catalysis, v.172, n.1, 1997

## HYDROGENATION OF NAPHTHALENE TO FORM DECALIN VIA TETRALIN OVER A COMMERCIAL CATALYST (Ni/Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

**A.C.A. Monteiro, J.M. Winterbottom**

*School of Chemical Engineering, The University of Birmingham,  
Birmingham B15 2TT, UK  
E-mail: a.c.a.Monteiro@bham.ac.uk*

Hydrogenation (HYD) of aromatic hydrocarbons in diesel fuel is an effective process for the reduction of particulate matters (PM) in diesel exhaust. Furthermore, de-aromatisation of fused ring systems may be vital to the more facile removal of sulphur from refractory sulphur compounds in diesel fuel. Naphthalene has been widely used for liquid-phase hydrogenation as a model compound of aromatic hydrocarbons in diesel fuel [1-4]. In all these studies, the naphthalene HYD was described as a sequential reaction via tetralin to *cis*- and *trans*-decalin (Fig. 1). From the viewpoint of PM reduction, decalins (saturated hydrocarbons) are more favourable products than tetralin [5].



**Fig. 1.** General reaction scheme of naphthalene hydrogenation

Pseudo-first-order rate constants for hydrogenation of naphthalene and phenyl-naphthalene catalysed by Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were observed and determined to be 5.78E-5 and 7.06E-5 L/g cat., respectively [2]. While some studies reported a first-order kinetic reaction towards naphthalene and tetralin [6] others reported a zero-order reaction to tetralin and octalins were observed as essential intermediates [3].

In this research, comparative studies are being carried on with a conventional Ni/Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst (sulphided and non-sulphided) and with Ru/SiO<sub>2</sub> (sulphided and non-sulphided) catalysts, since Ru catalysts show some significant promise for hydrodearomatization (HDA). As a part of this work, the hydrogenation rate of naphthalene in n-hexadecane on commercial Ni/Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst is presented. The catalyst was also tested for resistance to high feed sulphur content.

A series of reactions with the same batch of catalyst were carried out in a modified Carberry batch reactor. During this work a standard experiment was repeated several times to check for deactivation of catalyst. The effect of different parameters on the reaction rate was studied for the following conditions: Agitation speed (500-1500 rpm), initial concentration of naphthalene (0.10-0.69 mol/L of solvent), temperature (225-350°C), hydrogen partial pressure (5-30 bar), feed sulphur content (0-3700 ppm ).

The activity of the catalyst was found to be constant during all the experiments. The catalyst was also found to be quite resistant to high sulphur content feeds. The reaction rate decreased slightly with increase in sulphur content, in the range studied. Results show that increases in agitation speed have no influence on the rate of reaction, which suggests that the gas to liquid mass transfer resistance is not important. The rate data for naphthalene were evaluated using a power law model. The order of reaction for naphthalene was found to be 0.69-0.81 and 0.78-1.35 for hydrogen. These values are difficult to explain and a Langmuir-Hinshelwood model is being evaluated.

- 
- [1] Rautanen P.A., Aittamaa J.R., Krause A.O.I., *Chemical Engineering Science*, 56, 2001, 1247
  - [2] Sapre A.V., Gates B.C., *Industrial and Engineering Chemistry Process Design and Development*, 20, 1981, 68-73
  - [3] Weitkamp A.W., *Advances in Catalysis*, 18, 1968, 1-100
  - [4] Weitkamp A.W., *Journal of Catalysis*, 6, 1966, 431-457
  - [5] Ito K., Kogasaka Y., Kurokawa H., Ohshima M., Sugiyama K., Miura H., *Fuel Processing Technology*, 79, 2002, 77-80
  - [6] Huang T.C., Kang B.C., *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 30, 1995, 2349-2357

**PHENOL HYDROXYLATION WITH NITROUS OXIDE  
ON FeZSM-5 ZEOLITE****Ivanov D.P., Sobolev V.I.**

*Boriskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia,  
E-mail: divan@catalysis.nsk.su*

Dihydroxybenzenes (hydroquinone, catechol, resorcinol) are among the most important intermediates of organic synthesis. They are widely applied in manufacture of polymers, photomaterials, dyes, medicinal and fragrance compounds.

The existing methods of their preparation are far from being perfect. They often assume the use of aggressive reagents and form large amount of wastes. Hydroquinone and catechol, which are the main subject of this work, are mainly produced jointly via phenol oxidation with hydrogen peroxide. Different catalysts are used in different versions of the process: strong acids ( $\text{HClO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), iron (III) and cobalt (II) salts, zeolite TS-1 of titanosilicate composition [1]. The Enichem process involving TS-1 catalyst has some advantages as compared with the acid and radical processes. However, it has some disadvantages, such as the presence of solvent, deactivation of the catalyst, and the need for its regeneration, which is quite a difficult task for a liquid-phase process. In addition, hydrogen peroxide is rather expensive oxidant, and its thermal instability imposes considerable limits on the reaction conditions.

It would be of great importance to develop a gas-phase process of phenol oxidation to dihydroxybenzenes. The possibility of nitrous oxide use as oxidant in many reactions of selective oxidation it is revealed in recent years. Its application in reaction of direct oxidation benzene to phenol has appeared most effective. This reaction proceeds with selectivity close to 100% on Fe-containing ZSM-5 zeolites [2]. Attempts to extend this approach to the oxidation of benzene derivatives (phenol, toluene, xylene, benzonitrile, aniline, styrene, etc.) were less successful [3]. Coke formation greatly intensifies in this case, leading to strong catalyst deactivation.

High benzene excess in the feed mixture was shown to be an effective way for decreasing coke formation at the benzene to phenol oxidation [4]. In this case, benzene acts not only as the starting reagent but also as a component providing a several-fold increase in heat capacity of the reaction mixture. This decreases a probability of uncontrollable overheating, suppresses side reactions and improves the catalyst stability. However, this approach is much less convenient for the oxidation of phenol since large phenol excess in the feed assumes its multiple recirculation, which is much more difficult to do as compared with benzene.

The idea of this work is to examine a feasibility of phenol oxidation to dihydroxybenzenes (DHB) in the excess of benzene rather than phenol. With such reaction mixture, oxidation of both phenol to DHB and benzene to phenol should concurrently take place:



Although reaction (2) yields no target product, it cannot be considered as an undesirable side process, since the resulting phenol is a starting material for reaction (1).

We study the oxidation of phenol to DHB at the different benzene/phenol ratio in reaction mixture. The influence of reaction conditions (temperature, contact time) on DHB productivity,  $\text{N}_2\text{O}$  selectivity and isomer distribution was investigated. The phenol oxidation with nitrous oxide results in formation of all three DHB isomers. The resorcinol fraction was nearly constant and comprising 3-5%. Depending on reaction conditions and catalyst the ratio of hydroquinone to catechol may vary from 1.4 to 10

The 40 h experiments on the oxidation of a phenol-benzene mixture demonstrated good catalyst stability. The catalyst provides 97-99% phenol selectivity referred to DHB and 85-90%  $\text{N}_2\text{O}$  selectivity referred to the sum of DHBs and phenol.

The new process for hydroquinone and catechol synthesis can be created on the basis of obtained results. This method based on the neat oxidation of benzene with recycling the phenol as an intermediate product.

## REFERENCES

- [1] B. Notari, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1988, 37, 413-425.
- [2] G.I. Panov, *CATTECH.* 2000, V.4, №.1, p. 2-16.
- [3] G.I. Panov, A.S/ Kharitonov, V.I. Sobolev, *Appl. Catal. A.* V.98, 1993, p.1-20.
- [4] G.I. Panov, A.S/ Kharitonov, G.A. Sheveleva, *US Patent* 5,756,861, 1998.

## MODEL REACTIONS STUDIED ON THE Pd/V SYSTEM

**Werner Unterberger, Bernhard Klötzer and Konrad Hayek**

*Universität Innsbruck, Institut für Physikalische Chemie  
Innrain 52A, A-6020 Innsbruck, Austria  
E-mail: werner.unterberger@uibk.ac.at*

The formation and structural properties of VO<sub>x</sub>/Pd(111) model systems have been studied recently in STM, XPS and HREELS experiments and DFT calculations [1]. Also the V/Pd(111) system has been investigated in detail [2,3]. These systems provide an ideal testcase for studying catalytic reactions under higher pressure.

CO adsorption on clean and V-modified Pd(111) at increasing surface temperatures yielded experimental TPD spectra. A combination of the threshold temperature programmed desorption (TTPD) method with peak fitting by numerical integration of the first order rate equation for CO desorption was used to simulate the spectra and to determine the effective desorption kinetic parameters,  $E_{des}$  and  $v_{des}$ , as a function of CO coverage. The  $E_{des}(\Theta)$  curve for Pd/V is shifted to lower energies as compared to clean Pd(111) and a pronounced change of the slope of  $E_{des}(\Theta)$  at around 0.25 ML CO coverage is observed (Fig. 1).

The most important property of the Pd/VO<sub>x</sub> model system is the phase boundary between the vanadium oxide and the palladium metal. Therefore, only submonolayers of oxide have a pronounced promotional effect on the hydrogenation of CO. For an oxide coverage of 0.5 ML the promotional effect was a maximum (maximum length of phase boundary).

CO<sub>2</sub> hydrogenation on the clean palladium surface occurs with higher TOF than CO hydrogenation, but submonolayers of VO<sub>x</sub> inhibit the reaction, indicating a difference in CO and CO<sub>2</sub> activation.

The partial oxidation of ethylene is an ideal test reaction because measurable amounts of product are already observed at 373K [4]. The selectivity for ethylene oxidation is dramatically changed by covering the palladium surface with submonolayers of vanadium oxide. On the partly VO<sub>x</sub> covered surface the TOF is reduced and the selectivity is changed to lower oxidized products such as acetaldehyde. Only traces of acetic acid are found on submonolayer VO<sub>x</sub> covered surfaces.

Reduction of the vanadium oxide overlayer above 673K leads to decomposition of the oxide.

Heating to 573K in  $2 \times 10^{-7}$  mbar hydrogen results in a stable subsurface alloy with a Pd terminated surface. In comparison to the clean metal surface, the reaction rate of CO hydrogenation is significantly enhanced on the alloy surface. The lowering of the CO

desorption energy is one possible explanation for this effect, because it results in a reduced coverage of CO molecules. However, other effects such as an increased number of catalytically active step and kink sites on the alloy surface as compared to the clean Pd foil may also contribute to the promotional effect.

During ethylene oxidation at 373K the subsurface alloy is perfectly stable. The reaction rate is enhanced and the selectivity is changed towards acetic acid.

Palladium is much less reactive for CO or CO<sub>2</sub> hydrogenation than rhodium. On VOx/Pd the CO<sub>2</sub> hydrogenation is inhibited, which indicates different activation of CO<sub>2</sub> on Pd and Rh. Formation of a V subsurface alloy strongly promotes both CO hydrogenation and ethylene oxidation, and it alters the selectivity.

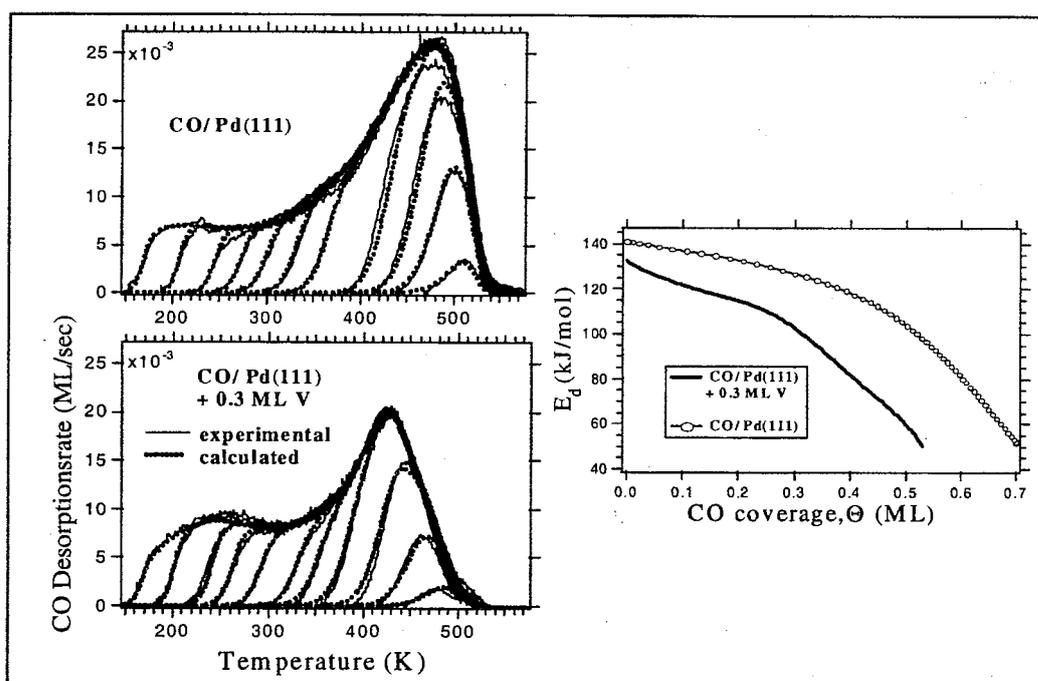


Fig. 1. Left: Experimental and calculated TPD of CO from Pd(111) (upper left) and from Pd/V subsurface alloy (lower left) obtained after a constant exposure of 50L CO at  $T_{\text{sample}} = 153, 183, 213, 243, 273, 303, 333, 363, 393, 423$  and  $453\text{K}$ . Solid lines: experimental spectra; dotted lines: calculated rates. Right: Activation energy of desorption of CO on Pd(111) and on Pd/V subsurface alloy as a function of CO coverage.

- [1] S. Surnev, G. Kresse, M. Sock, M.G. Ramsey, F.P. Netzer, Surf. Sci. 495 (2001) 91.
- [2] Ch. Konvicka, Y. Jeanvoine, E. Lundgren, G. Kresse, M. Schmid, J. Hafner, P. Varga, Surf. Sci. 463 (2000) 199.
- [3] S. Surnev, M. Sock, M.G. Ramsey, F.P. Netzer, B. Klotzer, W. Unterberger, K. Hayek, Surf. Sci. 511 (2002) 392.
- [4] C. Kemball, W.R. Patterson, Proc. Roy. Soc., A, 270 (1962) 219.

## РОЛЬ НОСИТЕЛЕЙ В ПРОЦЕССЕ ОКИСЛЕНИЯ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ В ГЛИОКСАЛЬ НА НАНЕСЕННЫХ СЕРЕБРЯНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Воронова Г.А.

*Томский Политехнический университет, пр. Ленина, 30, Томск, 634034, Россия  
факс (382-2) 415865, E-mail: voronovag@mail2000.ru*

Уникальным катализатором парциального окисления спиртов является серебро, которое применяется в виде сеток, стружек, электролитических кристаллов. Условия реакции (температура порядка 873 К, окислительно-восстановительная среда) способствуют спеканию катализатора и потере его активности. Использование нанесенных серебряных катализаторов позволит стабилизировать дисперсное состояние активного компонента и продлить срок его эксплуатации.

В работе исследовано влияние химического состава и структурных свойств синтетических и природных алюмосиликатных носителей на процесс парциального каталитического окисления этиленгликоля (ЭГ) в глиоксаль (ГО) на нанесенных Ag катализаторах. Показано, что индивидуальные носители проявляют активность в неселективном окислении ЭГ. Основными продуктами являются формальдегид (до 20%), CO, CO<sub>2</sub>, кислоты. Разработан метод нанесения активного компонента на поверхность носителя с  $S_{уд.}$  до 3 м<sup>2</sup>/г. Полученные методом дробного химического восстановления нанесенные Ag катализаторы проявляют высокую активность в исследуемой реакции. Выход ГО достигает 48% при 92% конверсии [1]. Установлено влияние содержания SiO<sub>2</sub> в составе алюмосиликатного носителя на каталитическую активность нанесенного Ag катализатора. Определено оптимальное содержание SiO<sub>2</sub> (40% мас.) в составе носителя. Методом неводного потенциометрического титрования этилатом калия в среде диметилформамида изучены кислотные свойства поверхности массивных и нанесенных Ag катализаторов. Показана взаимосвязь каталитической активности и концентрации кислотных центров поверхности носителей и катализаторов. Установлено, что наибольшей концентрацией кислотных центров поверхности характеризуется массивный Ag катализатор. Предложен механизм участия льюисовских кислотных центров в процессе парциального окисления ЭГ.

[1] Водянкина О.В., Воронова Г.А., Князев А.С., Лускина С.А., Курина Л.Н. Нанесенные серебряные катализаторы синтеза глиоксаля // ЖФХ, 2001, Т.74. №2. С.2001-2004.

## РАЗРАБОТКА ТВЕРДОКИСЛОТНОГО КАТАЛИЗАТОРА АЛКИЛИРОВАНИЯ ИЗОБУТАНА БУТЕНАМИ

Лавренов А.В., Дуплякин В.К., Паукштис Е.А.\*, Бальжинимаев Б.С.\*

*Омский филиал Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Омск, Россия*

*\*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия*

Основными недостатками традиционных процессов алкилирования изобутана олефинами, основанных на использовании в качестве катализаторов жидких кислот (серной и фтористоводородной), являются: высокий удельный расход катализаторов, высокая токсичность и коррозионная агрессивность HF и H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, необходимость выделения и последующей нейтрализации алкилата из катализаторно-продуктовой смеси и последующей утилизации отработанных кислот.

Прогресс в технологии алкилирования может быть обеспечен только переходом с использования жидких кислот на твердые катализаторы, позволяющие избежать вышеперечисленных проблем. В качестве одной из систем, потенциально пригодной для того, чтобы послужить основой твердого промышленного катализатора алкилирования уже достаточно давно рассматривается сульфатированный диоксид циркония. Алкилирование изобутана бутенами на массивном сульфатированном оксиде циркония сопровождается целым рядом неселективных превращений, за счет которых происходит избыточное расходование изобутана, образование значительных количеств н-бутана и легких изопарафинов C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>.

Диспергирование каталитически активного компонента на поверхности пористой матрицы часто позволяет реализовать такие его состояния, которые обеспечивают значительно более высокие показатели активности и селективности каталитического действия по сравнению с массивным веществом. В рамках такого подхода на основе сульфатированного диоксида циркония авторами создан нанесенный катализатор алкилирования с высокой активностью и селективностью.

Были разработаны и оптимизированы процедуры нанесения и формирования активного цирконийсульфатного компонента на поверхности алюмооксидных и силикагельных носителей, включая:

- условия получения гидроксида циркония в порах носителя;
- взаимодействие соединений циркония с носителем;
- процедуру сульфатирования;

## ОР-I-12

- процедуру сульфатирования;
- влияние условий прокалики.

Изучены и установлены фундаментальные характеристики катализатора: химический состав, структура, фазовый состав, дисперсность и морфология нанесенных частиц  $\text{SO}_4\text{-ZrO}_2$ , число и сила Бренстедовских и Льюисовских кислотных центров и др., определяющие активность катализатора в целевой реакции алкилирования.

В результате проведенных исследований показано, что оптимальным носителем для получения активного и селективного катализатора является силикагель. Количество нанесенного оксида циркония должно соответствовать 75-80% от формального монослойного покрытия поверхности носителя (15-20% мас.  $\text{ZrO}_2$  в составе катализатора), дисперсность кристаллитов  $\text{ZrO}_2$  должна составлять 2-5 нм, а содержание серы в готовом катализаторе находится на уровне 0.5 моль  $\text{SO}_4$  на моль  $\text{ZrO}_2$ . Испытания катализатора проводились на лабораторном уровне в автоклаве с перемешиванием и на проточно-циркуляционной установке. Свойства полученного твердого катализатора в значительной степени соответствуют результатам алкилирования на жидких кислотах: при температуре  $40^\circ\text{C}$  обеспечивается 100%-е превращение бутенов, целевые изопарафины  $\text{C}_8$  составляют не менее 80% мас. в составе продуктов при среднем отношении ТМП/ДМГ около 6 и общем выходе алкилата 1.5-2.0 г на г превращенных бутенов. Несмотря на то, что ресурс непрерывной работы катализатора невелик и характеризуется получением 0.5-1 тонн жидкого алкилата с тонны катализатора, представляется возможным его эффективное промышленное применение по технологии типа "реактор-регенератор" с постоянной циркуляцией катализатора.

## КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ СЛОЖНЫХ ОРТОФОСФАТОВ ЦИРКОНИЯ В ПРЕВРАЩЕНИЯХ БУТАНОЛА-2

Пылинина А.И., Карпушкина Е.П.

*Российский университет дружбы народов, Москва, Россия*

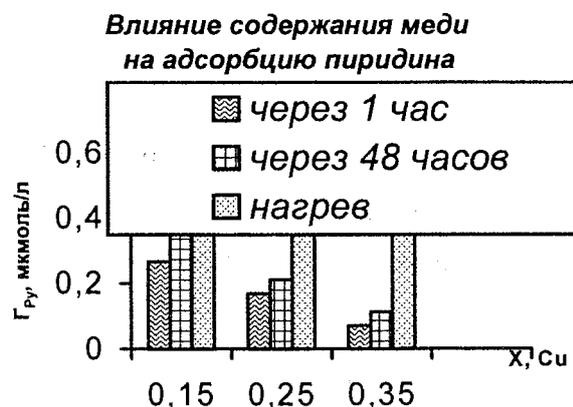
Изучены реакции дегидратации (I) и дегидрирования (II) бутанола-2 на образцах  $\text{Na}_{1-2x}\text{Cu}_x\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ , полученных в Нижегородском университете им. Н.И. Лобачевского на кафедре строения вещества под руководством проф. А.И. Орловой. Кристаллическая структура этих систем описана в работе [1]. Каркас структуры пронизывает сеть каналов переменной ширины, что обеспечивает возможность перемещения по ним катионов меди.

Цель работы – определить влияние количества меди, введенной в состав катализатора, на его активность и селективность.

Для характеристики поверхности образцов спектрофотометрическим методом изучали тестовую адсорбцию пиридина (Py) и образование ион-радикала семихинона  $\text{SH}^+$  при окислении парафенилендиамина.

Показано, что число кислотных центров, титруемых Py, зависит от состава катализатора (содержания меди), температуры и длительности адсорбции, а также проведения каталитических опытов с бутанолом-2. Значение константы Генри адсорбции Py на содержащем медь образце ( $X_{\text{Cu}}=0.35$ ) в 1,5 раза выше, чем на образце без Cu, скорость адсорбции Py также увеличивается в 1,7 раза. После катализа образуются активные кислотные центры, регистрируемые по стадии «быстрой» адсорбции Py. Из диаграммы видно, что адсорбция Py уменьшается с увеличением  $X_{\text{Cu}}$ .

Дополнительная адсорбция после выдерживания систем в течение 48 максимальна для образца с  $X_{\text{Cu}}=0,15$ . Рост  $\Gamma_{\text{Py}}$  при повышении температуры связан с облегчением диффузии Py в микропоры NZP. Аналогичный результат был получен для адсорбции метилэтилкетона [3].



## ОР-I-13

Каталитические превращения бутанола 2 на ортофосфатах изучали в интервале температур 120-360°C в проточных условиях с хроматографическим анализом. На катализаторе, не содержащем медь, протекала только реакция дегидратации и выход бутенов был существенно меньше по сравнению с медьсодержащими образцами, для которых при  $T > 300^\circ\text{C}$  он увеличивался с ростом  $X_{\text{Cu}}$ . Экспериментальная энергия активации реакции дегидратации  $E_1$  и дегидрирования  $E_2$ , а также выход продукта реакции дегидрирования – метилэтилкетона ( $\alpha\%$ ) зависит от количества введенной меди. Значение  $E_1$  для образца без меди составляет 87 кДж/моль.

**Таблица.** Характеристики активности в реакциях бутанола-2 медьсодержащих NZP

$X_{\text{Cu}}$	$E$ , кДж/моль			$\alpha$ МЭК, %		
	120-220°C	250-300°C	300-360°C	260°C	300°C	340°C
0,15	67	75	13	0,5	2	4
0,25	61	17	17	4	6	8
0,35	54	91	17	2	7	10

Введение меди приводит к снижению  $E_1$ , что свидетельствует об изменении природы активных центров образования бутена. На образцах с содержанием меди 0,15 и 0,35 наблюдаются две области протекания реакции с различными значениями  $E_2$ . Наибольшей активностью обладает образец 3 с выходом бутена ~90%. Селективность и активность катализатора зависят от степени окисления меди, которая может изменяться как в процессе работы катализатора, так и при обработках. Так, при замене гелия на воздух на всех образцах протекала только реакция дегидратации, причем выход бутенов значительно снижался.

Таким образом, фосфаты вида  $\text{Na}_{1-2x}\text{Cu}_x\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  являются стабильными катализаторами, активность которых можно варьировать изменением концентрации меди в их составе, а селективность, по-видимому, определяется состоянием меди.

1. Орлова А.И., Петьков В.И., Егорькова О.В. // Радиохимия, т.38, №1, 1996.
2. Грязнов В.М., Гульянова С.Г., Ермилова М.М., Орехова Н.В., Орлова А.И., Петьков В.И./ 6<sup>ая</sup> Российская конференция “Механизмы каталитических реакций”, т.1, Москва, 2002 г.
3. Карпушкина Е.П., Пылинина А.И., Петьков В.И., Михаленко И.И. / 6<sup>й</sup> Всероссийский семинар по термодинамике поверхностных явлений и адсорбции, Иваново, 2002 г.

## ВЛИЯНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ ЗАМЕЩЕННЫХ ПЕРОВСКИТОВ $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{FeO}_{3-y}$ ( $\text{A}=\text{Ca}, \text{Sr}$ ) НА ИХ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В РЕАКЦИЯХ ГЛУБОКОГО ОКИСЛЕНИЯ ( $\text{CH}_4, \text{CO}$ )

Яковлева И.С., Исупова Л.А., Цыбуля С.В., Крюкова Г.Н., Аликина Г.М.,  
Рогов В.А., Коломийчук В.Н., Садыков В.А.

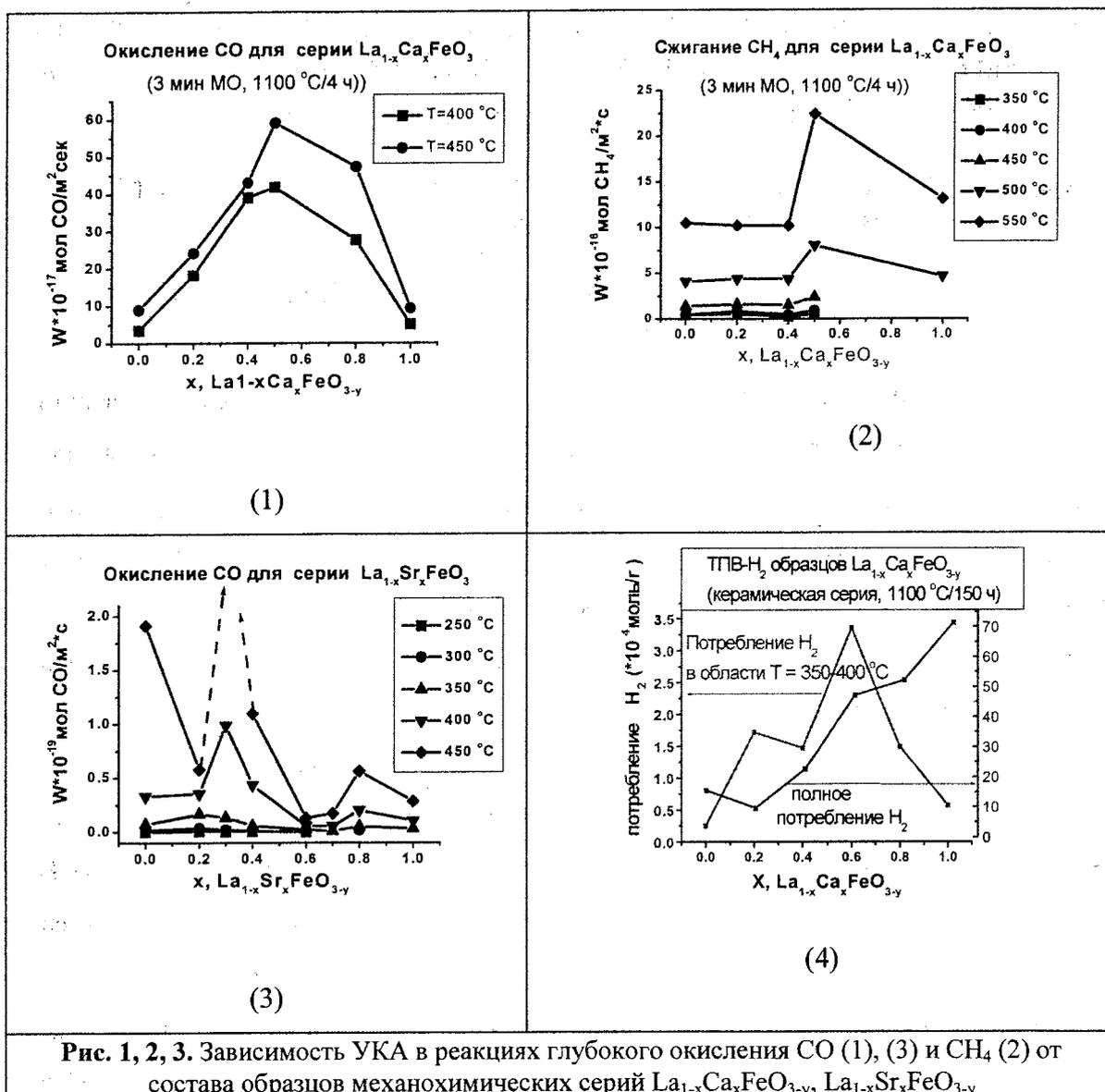
*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090, Новосибирск, пр.  
Лаврентьева, 5, irga@catalysis.nsk.su*

Известно, что наиболее существенные изменения каталитических свойств замещенных перовскитов  $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{BO}_{3-d}$  по сравнению с исходными  $\text{ABO}_3$  происходят для образцов с составами, находящимися в областях морфотропных фазовых переходов и характеризующихся образованием микрогетерогенных твердых растворов [1]. Так, выполненные нами исследования каталитической активности перовскитов  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-y}$  [2] в реакциях глубокого окисления показали наличие максимумов величины УКА для составов, в которых зафиксирована микрогетерогенность.

В данной работе было осуществлено исследование связи «микроструктура-каталитические свойства» для рядов замещенных перовскитов  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-y}$ ,  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$ , осуществленное методами РФА, ДР, ЭМ, БЭТ, ВИМС, МУР, ЯГР и ТПВ водородом. Образцы были испытаны в каталитических реакциях окисления окиси углерода и сжигания метана.

**Синтез перовскитов**  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-y}$ ,  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$  осуществлялся керамическим (длительное высокотемпературное ( $1100^\circ\text{C}$ ) прокаливание смеси исходных оксидов) и механохимическим (прокаливание предварительно активированной в течении 3 минут смеси исходных оксидов  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  и  $\text{La}_2\text{O}_3$  при  $900$  или  $1100^\circ\text{C}$  /4 ч) способами.

**Каталитические свойства перовскитов.** В образцах керамической и механохимической серий  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-y}$  в реакции окисления окиси углерода и сжигания метана было обнаружено немонотонное изменение величины УКА в зависимости от содержания Ca и наличие максимума в области средних составов  $x=0.5$  (Рис 1, 2). Изменение величины УКА для образцов механохимической серии  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$  также носило немонотонный характер с максимумами для составов  $x=0.3$  и  $x=0.8$  (Рис. 3). Сопоставление каталитических данных с данными по микроструктуре систем в очередной раз указало на корреляцию максимальных значений УКА в рядах  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-y}$ ,  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-y}$  и наличием/плотностью микрогетерогенных границ в образце, по данным ЭМ и МУР.



Каталитическая активность в реакциях глубокого окисления также коррелирует с количеством слабосвязанного - по-видимому, восстанавливающегося в области 350-400°C, в соответствии с данными ТПВ водородом - кислорода, (Рис 4). Следовательно, можно предположить, что слабосвязанный кислород адсорбируется на координационно-ненасыщенных катионах  $Fe^{3+}$  и кластерированных катионах  $Fe^{2+}$ , сосредоточенных в местах выхода на поверхность межблочных/межфазных границ.

**ЛИТЕРАТУРА:**

1. L.A. Isupova et al., React. Kinet. Catal. Lett., **62** (1) (1997) 129-136
2. L.A. Isupova et al., Int. J. Inorg. Mat., **3** (2001) 559-562

## НАПРАВЛЕННЫЙ СИНТЕЗ И ПУТИ РЕГУЛИРОВАНИЯ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ПРОМЫШЛЕННЫХ СМЕСЕВЫХ ГИДРОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ

Аптикашева А.Г., Ламберов А.А.\*, Левин О.В.\*\*, Егорова С.Р.

\* Казанский химический научно-исследовательский институт  
420029, Казань, Сибирский тракт, д. 27, Россия  
тел.: (8432) 720324, E-mail: lamberov@kstu.ru

\*\* ООО "Новокуйбышевский завод катализаторов"  
446207, Новокуйбышевск Самарской обл., Россия  
E-mail: nzk@satcomtel.ru

Казанский государственный технологический университет  
420015, Казань, ул. К. Маркса, д. 68, Россия  
E-mail: segorova@kstu.ru

Эксплуатационные характеристики ряда промышленных катализаторов во многом определяются свойствами носителя, в качестве которого обычно используется активный оксид алюминия (АОА). Одной из важнейших характеристик является пористая структура АОА. Так, носитель должен обладать не только развитой удельной поверхностью ( $S_{уд}$ ) и высоким порометрическим объемом ( $V_{п}$ ), но также порами определенного размера. В ряде случаев требуются носители с вторичными порами диаметром  $>100 \text{ \AA}$ .

На ООО «Новокуйбышевский завод катализаторов» (НЗК) реализована технология синтеза гидроксидов алюминия (ГОА) периодическим осаждением тригидрата глинозема. ГОА получают смешением индивидуальных гидроксидов, синтезированных при  $T_{ос}=102^\circ\text{C}$  (гидроксиды горячего осаждения) и  $T_{ос}=30^\circ\text{C}$  (гидроксиды холодного осаждения) сульфатным и нитратным методами.

Ввиду многостадийности процесса текстура смешеного гидроксида определяется в первую очередь свойствами индивидуальных ГОА, характером взаимодействия частиц и трансформацией пористой структуры гидроксидов алюминия на всех стадиях технологической цепи. Поэтому для целенаправленного синтеза носителей с заданной пористой структурой необходимо изучение генезиса текстуры индивидуальных гидроксидов и их смесей на каждом этапе приготовления носителя, а также выявление наиболее значимых узловых точек технологии, на которых происходит формирование первичной и вторичной пористой структуры ГОА.

Нами изучены смешенные гидроксиды алюминия (сульфатная версия) содержащие 44% ГОА горячего осаждения и 56% ГОА холодного осаждения.

## ОР-I-15

Установлено, что в технологических операциях основная трансформация структуры ГОА происходит путем перестройки первичной текстуры ГОА;

-смещение ГОА горячего (щелеобразные поры) и холодного (цилиндрические с перетяжками поры) осаждения приводит к образованию гидроксида с щелеобразными порами;

-технологические операции по типу воздействия на первичную пористую структуру гидроксидов можно условно разделить на два класса: способствующие увеличению тонкопористой (смещение, репульпирование) и широкопористой (фильтрование, отжим) составляющих;

-процесс увеличения широкопористой составляющей, вероятно, протекает самопроизвольно (термодинамически более выгоден), увеличение узкопористой составляющей требует приложения дополнительной энергии;

-трансформация первичной пористой системы протекает преимущественно путем удвоения диаметров пор в направлении увеличения в технологических стадиях «покоя» (фильтрация, отжим);

-при пептизации происходит переход от щелеобразной к цилиндрической с перетяжками системе пор и удвоению диаметра максимума в области мезопор;

-вторичный порометрический объем (вторичные поры) преимущественно изменяются в направлении, противоположном изменению мезопор;

-изменение величины удельной поверхности определяется «количеством» тонкопористой составляющей ( $\sim 37 \text{ \AA}$ ) структуры гидроксида – чем ее больше, тем выше значение  $S_{уд}$ .

# ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО ПРОКАЛИВАНИЯ НА АТОМНУЮ КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ НАНЕСЕННЫХ ПЛАТИНОВЫХ И ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГЛУБОКОГО ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

Чжу Д.П., Цырульников П.Г.

*Омский филиал института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,  
Омск, ул. Нефтезаводская-54, Россия  
E-mail: tsyr@incat.okno.ru*

Эффект резкого увеличения атомной каталитической активности (АКА) катализаторов после их прокаливания на воздухе при повышенных температурах (названный эффектом термоактивации) был установлен и исследован для катализаторных систем Pt/MeOx и Pd/MeOx, где MeOx – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [1].

Для нанесенных платиновых катализаторов этот эффект проявляется при переходе от температур предварительного прокаливания образцов 500°-600°С к температуре 700°С и соответствует для системы Pt/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> возрастанию АКА примерно на порядок, для системы Pt/ZrO<sub>2</sub> – примерно в три раза и для системы Pt/CeO<sub>2</sub> – примерно в полтора раза в модельной реакции глубокого окисления н-пентана. При этом активность всех катализаторов на 1 г падает, что объясняется уменьшением дисперсности платины в катализаторах с повышением температуры предварительного прокаливания. На основании имеющихся в литературе и полученных в представленной работе данных может быть сделано следующее предположение о причине эффекта увеличения АКА катализаторов с повышением температуры прокаливания: состояние центров на поверхности катализатора, ответственных за активацию молекул кислорода, остается неизменным при увеличении температуры термообработки образцов на воздухе. При этом одновременно происходит увеличение доли центров, содержащих Pt(0), которые являются ответственными за активацию окисляемых углеводородов, что и приводит к росту АКА.

В случае нанесенных палладиевых катализаторов эффект резкого увеличения атомной каталитической активности в модельных реакциях глубокого окисления метана и н-пентана при переходе от температур предварительного прокаливания образцов 500°-600°С к температуре 700°С установлен для систем Pd/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pd/ZrO<sub>2</sub> и Pd/CeO<sub>2</sub>. Для системы Pd/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> данный эффект не наблюдается. Как и для платиновых катализаторов, активность всех образцов на 1 г падает, что также объясняется уменьшением дисперсности нанесенного палладия с повышением температуры

## ОР-1-16

предварительного прокаливания. В данном случае эффект термоактивации можно объяснить наличием в прокаленных при высокой температуре образцах кинетически стабилизированных кластеров восстановленного палладия ( $Pd^0$ ), являющихся центрами активации окисляемых углеводородов.

Кроме этого, для нанесенных палладиевых катализаторов установлено, что для процесса окисления углеводородов одним из важных факторов, сопровождающих изменение атомной каталитической активности, является размер частиц нанесенного металла. Повышение температуры предварительной обработки на воздухе нанесенных палладиевых катализаторов приводит к спеканию активного компонента и росту частиц нанесенного палладия. При этом уменьшается взаимодействие палладиевых кристаллитов с поверхностью носителя, что облегчает переход палладия в восстановленное состояние и сопровождается увеличением АКА.

---

[1] Д.П. Чжу, П.Г. Цырульников, Е.Н. Кудря, М.Д. Смоликов, В.Ф. Борбат, А.В. Бубнов //Кинетика и катализ. 2002. Т.43. №3. С.410.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА В МОЛЕКУЛАХ СО НА Pt-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> И Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

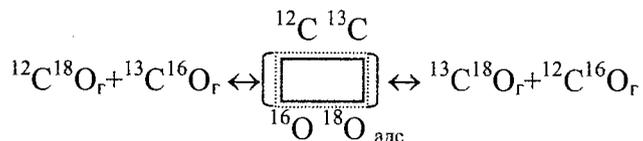
Бреева Н.В., Жаворонкова К.Н.

*РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва*

На катализаторе 0.4%Pt-0.1%Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (КНТР-2) и чистом носителе γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> была исследована реакция гомомолекулярного изотопного обмена СО:  $^{12}\text{C}^{18}\text{O} + ^{13}\text{C}^{16}\text{O} = ^{13}\text{C}^{18}\text{O} + ^{12}\text{C}^{16}\text{O}$ .

Найдено, что как на 0.4%Pt-0.1%Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, так и на чистом носителе, имеются две температурные области протекания гомомолекулярного обмена СО, характеризующиеся различными величинами энергии активации. В переходной области между низко- (от -100°C до +80°C) и высокотемпературным (T>250°C) обменом имеет место уменьшение наблюдаемой скорости обмена с увеличением температуры.

Предположено, что обмен в низкотемпературной области протекает по ассоциативному механизму (через образование ассоциативных промежуточных комплексов из двух (или более) адсорбированных молекул СО на поверхности γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



Наблюдаемая скорость гомомолекулярного изотопного обмена СО на КНТР-2 при T> 250°C существенно выше, чем на γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Можно предположить, что на γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> обмен протекает через гетерообмен изотопами кислорода между СО и поверхностным кислородом γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, а на 0.4%Pt-0.1%Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в обмене принимают участие прочноадсорбированные формы СО.

Рассчитано число активных центров на поверхности по теории абсолютных скоростей реакций, необходимое для протекания гомообмена по ассоциативному механизму.

Для характеристики 0.4%Pt-0.1%Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на нем была исследована адсорбция водорода при -196°C. Найдена удельная активная поверхность катализатора S<sup>H</sup><sub>уд</sub>=0.73 м<sup>2</sup>/г, что составляет 0.5% от полной поверхности (S<sub>уд</sub>=140 м<sup>2</sup>/г), определенной методом низкотемпературной адсорбции криптона.

Также была исследована адсорбция СО в интервале температур от +25 до +310°C, и доля обратимо адсорбированного СО.

При обсуждении полученных результатов были использованы представления о различных формах адсорбции СО- более слабой -линейной и более прочной мостиковой форм.

**PLATINUM NANOCRYSTALS SUPPORTED BY SILICA, CERIA AND ALUMINA: METAL-SUPPORT INTERACTIONS DUE TO HIGH-TEMPERATURE REDUCTION IN HYDROGEN**

**S. Penner, D. Wang\*, D.S. Su\*, G. Rupprechter\*, R. Schlögl\*, K. Hayek**

*Institut für Physikalische Chemie, Leopold-Franzens-Universität, Innrain 52a,  
A-6020 Innsbruck, Austria*

*\*Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft, Faradayweg 4-6, D-14195 Berlin, Germany  
E-mail: simon.penner@uibk.ac.at*

Regular Pt nanoparticles, obtained by epitaxial deposition on (001) NaCl surfaces, were supported by thin films of amorphous silica, amorphous alumina and crystalline ceria, respectively, and subjected to reductive treatments in flowing hydrogen (1bar) at increasing temperature up to 1073 K. The changes in morphology and composition were followed by (HR)TEM, electron diffraction and EELS, and possible structures were checked by image simulation. After reduction above 773 K similar structural changes are observed on all supports, despite their differing chemical properties. The observed platelet- and cube-like structures, some exhibiting double lattice periodicities in diffraction patterns and high resolution images, arise in part from surface reconstruction in the hydrogen and in part from alloy formation. Reduction of the ceria support above 973 K leads to stable Ce suboxide films with large periodicities.

### **Introduction**

In heterogeneous catalysis, model systems are indispensable to elucidate the mechanism of structure-sensitive reactions. Regular metal particles on planar thin supports greatly facilitate the characterisation by electron microscopy, and provide a defined initial state for subsequent structural alterations due to oxidation and reduction. Noble metal particles grown epitaxially on NaCl and thereafter transferred to different supporting films are ideally suited to study the influence of different supports on identical nanoparticles. Lately, they have been extensively studied as model systems for supported catalysts [1,2].

### **Experimental**

Pt particles epitaxially grown on (001) NaCl single crystals were covered with a supporting film of amorphous silica. Subsequently, the NaCl was dissolved in water and the films were mounted on gold grids [1]. After an oxidising treatment (O<sub>2</sub>, 673 K, 1h) the samples were exposed to H<sub>2</sub> at temperatures varying from 673 to 1073 K for 1h, either in a flow system or in a circulating batch reactor. The morphology and structure of the samples

were examined by HRTEM and compared to the as-prepared state. The images were taken with a Zeiss EM 10C, with a Philips CM FEG 200 and with a JEOL 400 microscope.

### Results and Discussion

Fig. 1a shows a low-magnification image of the "initial state" of the Pt particles (which is identical in all catalysts) in the as-prepared Pt/SiO<sub>2</sub> sample, together with the corresponding diffraction pattern. Most of the as-grown Pt particles exhibit square or rectangular outlines and were identified as truncated half octahedra with (001) faces perpendicular to the electron beam [1] (insert). In contrast, after a reductive treatment at 873 K a considerable number of Pt particles have undergone a change in either shape or orientation (Fig. 1b). Those with round edges also have increased in size, obviously due to agglomeration. Particles with sharp edges

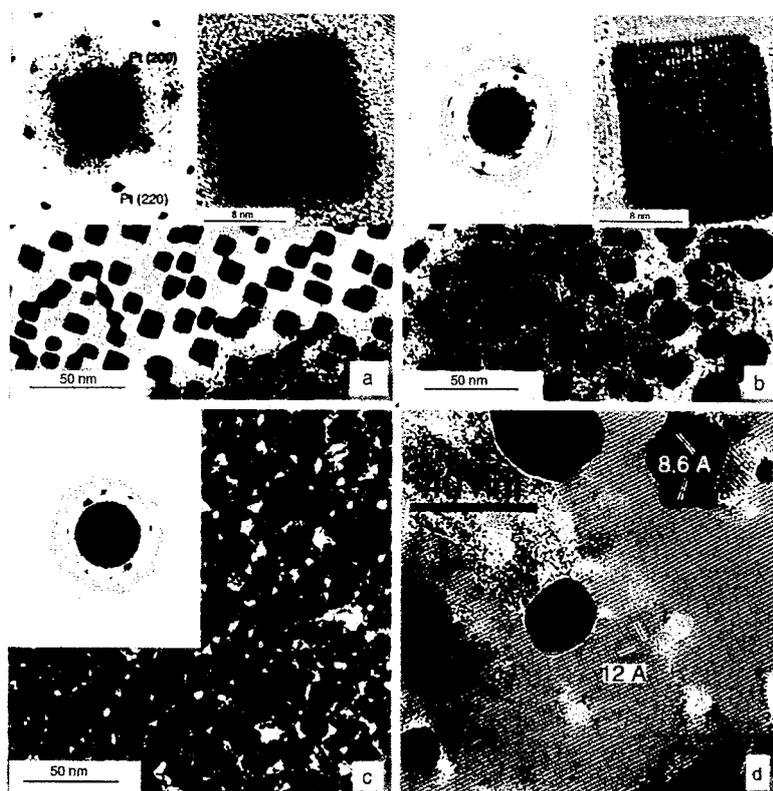


Fig. 1. a) Pt nanocrystals supported by SiO<sub>2</sub>, as grown with SAED pattern and HR image of a selected particle; b) after a 1 bar hydrogen treatment at 873 K for 1 h; c) ceria-supported Pt particles after the same treatment as in b); d) ceria-supported Pt after hydrogen treatment at 1073 K, with large lattice spacings of CeO<sub>x</sub>.

are cube-or platelet-like and double periodicities are observed in both the diffraction pattern and the lattice fringes at high resolution (inserts in Fig. 1b). At the same time the formerly amorphous silica support has crystallised around the Pt particles which apparently act as

## OP-I-18

nuclei. Under the given experimental conditions silicide formation [3] must be taken into account, at least to some extent, but it does not explain all features of the diffraction patterns. Moreover, very similar results were obtained when Pt nanocrystals supported on alumina were reduced under identical conditions. Again, sharp edged platelet and cube-like structures were formed while amorphous alumina had crystallised (not shown here). Finally, platelets and cubes were also formed upon reduction from Pt particles in contact with crystalline ceria already upon hydrogen treatment at 773 K and above (Fig. 1c), whereby the epitaxial relation between the Pt particles and the ceria grains was retained. Upon further reduction the support is reduced to a chemically stable CeIII oxide with large lattice spacings (Fig.1 d).

At present, image simulation and EELS measurements are carried out in order to discriminate between alloy phases and superstructures due to surface reconstruction under hydrogen [4].

This work was supported by the Austrian Science Fund (Project S 8105).

## References

- [1] G. Rupprechter, K. Hayek, L. Rendón, M. Jose-Yacamán, *Thin Solid Films* 260 (1995) 148.
- [2] G. Rupprechter, K. Hayek, H. Hofmeister, *J. Catal.* 173 (1998) 409.
- [3] R. Lamber, N. Jaeger, G. Schultz-Ekloff, *Surface Sci.* 227 (1990) 268.
- [4] T. Wang, C. Lee, L. D. Schmidt, *Surface Sci.* 163 (1985) 181.

## СТРУКТУРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА $\text{Cu}^{2+}$ -СОДЕРЖАЩЕГО ГИДРОГЕЛЯ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

Ковалева Е.Г., Шишмаков А.Б. \*, Харчук В.Г. \*, Кузнецова О.В. \*, Жданов И.Н.,  
Петров Л.А. \*, Янченко М.Ю. \*\*, Молочников Л.С.

*Уральский государственный лесотехнический университет, 620100 Екатеринбург,  
Сибирский тракт, 37, Россия, e-mail gek@mail.ur.ru;*

*\*Институт органического синтеза УрО РАН, Екатеринбург, Россия;*

*\*\* Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия*

В работе исследован характер распределения ионов  $\text{Cu}^{2+}$  на поверхности обычного и сульфатного гидрогелей  $\text{ZrO}_2$  и определена каталитическая активность формирующихся поверхностных медных структур в реакции жидкофазного окисления триметилгидрохинона (ТМГХ) как модели гидроксиаренов.

Новая полифункциональная гетерогенная каталитическая система жидкофазного окисления гидроксиаренов кислородом, представляющая собой  $\text{Cu}^{2+}$ -содержащие гидрогели  $\text{ZrO}_2$ , обладает характерными особенностями, присущими гелям - высокой степенью структурирования объема за счет водородных связей, достаточной подвижностью и проницаемостью для субстрата и растворителя, что наряду с другими химическими и физико-химическими свойствами этой системы оказывает значительное влияние на реакционную способность субстрата и окислителя [1,2]. В этом отношении, одним из определяющих факторов системы является строение и характер распределения каталитических центров - комплексов  $\text{Cu}^{2+}$  на гидратированном оксиде циркония.

Анализ ЭПР спектров исследованных гелей показал, что на их поверхности формируются три типа медных структур, а, именно, моноядерные комплексы  $\text{Cu}^{2+}$  (в кристаллических полях симметрии  $D_{4h}$ ), их ассоциаты с повышенной локальной концентрацией ионов  $\text{Cu}^{2+}$  по сравнению с моноядерными комплексами и соединения  $\text{Cu}^{2+}$ , не дающие при используемой частоте и температуре наблюдаемого спектра ЭПР [3]. В качестве последних могут быть либо отдельная фаза гидроксида меди, либо полиядерные соединения с мостиковыми  $\text{OH}^-$  группами. Различия в параметрах ЭПР для моноядерных комплексов  $\text{Cu}^{2+}$ , формируемых на поверхности обычного ( $g_{\parallel} = 2.332 \pm 0.005$ ;  $A_{\parallel} = 13.9 \pm 0.3$  мТл) и сульфатного ( $g_{\parallel} = 2.353 \pm 0.005$ ;  $A_{\parallel} = 13.2 \pm 0.3$  мТл) гидрогелей, указывает на их разное строение. Найдено, что ионы  $\text{Cu}^{2+}$  связаны с поверхностью 2-х типов гелей посредством атомов кислорода различных функциональных групп. На поверхности сульфатного геля наряду с

## ОР-I-19

вышеупомянутым комплексом обнаружен также чисто гидратный комплекс  $\text{Cu}^{2+}$  с  $g_{\parallel} = 2.408 \pm 0.005$ ;  $A_{\parallel} = 12.0 \pm 0.3$  мТл. Факт его появления был также подтвержден методом вольтамперометрии. Варьированием таких параметров как содержание  $\text{Cu}^{2+}$  ( $c_{\text{Cu}}$ ) и концентрации гелей на поверхности последних были получены различные количественные соотношения между тремя типами медных структур. Количества вышеназванных структур и их доли в общем содержании меди в фазе гелей определялись путем компьютерного разделения сигналов ЭПР.

Установлена большая почти в 2 раза каталитическая активность  $\text{Cu}^{2+}$ -содержащего сульфатного гидрогеля по сравнению с обычным, что может быть объяснено как различиями в строении медных комплексов, так и в характере их распределения на поверхности исследуемых гидрогелей. Найдены удельные начальные скорости окисления триметилгидрохинона различными медными структурами в 2-х типах гелей, характеризующие их индивидуальную реакционную способность. Оказалось, что ассоциаты моноядерных комплексов и несигналирующие в ЭПР медные структуры значительно более активны по сравнению со монокомплексами. По-видимому, это вызвано повышенной подвижностью электронов в системах связанных друг с другом ионов и возможностью переноса в них электронной плотности.

В работе данные по структурной организации и каталитической активности  $\text{Cu}^{2+}$ -содержащего гидрогеля  $\text{ZrO}_2$  сравниваются с соответствующими зависимостями, установленными для ранее изученных гидрогелей  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ , и  $\text{TiO}_2$  [4].

Работа была выполнена при финансовой поддержке РФФИ (Грант № 01-03-Р 96523).

## ЛИТЕРАТУРА:

- [1] Петров Л.А., Харчук В.Г., Шишмаков А.Б., Токарев Е.А. // ЖОрХ. 1998. Т.34. Вып.2. С.376.
- [2] Харчук В.Г., Шишмаков А.Б., Корякова О.В., Токарев Е.А. и др. // ЖОрХ. 1999. Т.35. Вып.7. С.1118.
- [3] E. Kovalyova, V. Charchuk, A. Shishmakov, L. Petrov and L. Molochnikov, Abstr. Intern. Mem. K.I. Zamaraev Conf. "Physical methods for catalytic research at the molecular level", Novosibirsk, 1999, P.101.
- [4] E.G. Kovalyova, A.B. Shishmakov, V.G. Kharchuk, L.A. Petrov et. al, Abstr. Russ.-Dutch Workgroup "Catalysis For Sustainable Development", Novosibirsk, 2002, p.263-269.

## АКТИВИРОВАННЫЙ АЛЮМИНИЙ. РЕАКЦИЯ С ВОДОЙ И СПИРТАМИ

**Басова И.А.\*, Низовский А.И., Бубнов А.В.**

*Омский филиал института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
644040, Омск, ул. Нефтезаводская, 54, Россия  
E-mail: val@incat.okno.ru*

*\* ОмГТУ, 644050, Омск, пр. Мира, 11, Россия*

В данной работе рассматривается взаимодействие алюминия и сплавов на его основе, активированных жидким металлическим сплавом In-Ga (ЖМС), с водой и спиртами, а также изучены параметры, влияющие на степень активирования алюминия.

В работе использован метод предварительной активации металлического алюминия и сплавов на его основе ЖМС эвтектического состава. Ранее было показано, что обработка поверхности алюминия активирующим сплавом приводит к резкому повышению реакционной способности образцов по отношению к воде и спиртам, с образованием гидроксидов и соответствующих алкоголятов [1].

Для работы использовали алюминий (99.95%), промышленные сплавы марок: СИЛ 0, АК5М2, Д1Т, АД1, АМг6, Д16Т, а также специально приготовленные сплавы Al-Cu (50%), Al-Ti (2.5%), Al-Fe (4.7%).

Эксперименты проводили, используя метиловый, пропиловый, изопропиловый, изобутиловый, бутиловый, бензиловый спирты, глицерин и этиленгликоль. Анализ продуктов реакции проводился методом РФА на рентгеновском дифрактометре HZG-4A/2 «Carl Zeiss Yena».

В процессе исследования установлено, что все сплавы, активированные согласно методике, реагируют с водой с образованием гидроксидов, которые отличаются по составу и цвету в зависимости от исходного состава образца и температуры проведения реакции. Реакция с одноатомными спиртами позволяет получить соответствующие алкоголяты. Особенностей взаимодействия различных спиртов с активированными сплавами не выявлено. С двухатомными и трехатомными спиртами, такими как этиленгликоль и глицерин, взаимодействия не наблюдалось. В последующем алкоголяты гидролизировались водой с получением гидроксидов, последующая прокалка которых давала оксиды.

Исследовано влияние условий активирования металлического алюминия ЖМС In-Ga на характер последующего взаимодействия с водой. Показано, что в процессе активирования важными параметрами являются не только время и температура взаимодействия металлического Al с жидким сплавом, а также время и температура последующей выдержки (старения). Критичным параметром является также давление

## ОР-I-20

последующей выдержки (старения). Критичным параметром является также давление паров воды в среде, в которой выдерживается образец. Большую активность взаимодействия с водой имели образцы с большим временем выдержки в сухой атмосфере.

Активирование силумина (СИЛ 0 - 11.04% Si) производилось по стандартной методике. Из фазовой диаграммы Si-Al очевидно, что кремний содержится в сплаве в виде раствора замещения. [2] Продукт активирования силумина активно взаимодействует с водой. На дифрактограмме наблюдаются слабо интенсивные пики гидроксида Al и не видны пики кремнийсодержащих продуктов. После прокалки на воздухе на дифрактограмме появляются пики  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub> (кварца).

Был исследован специально приготовленный сплав Al-Ti, содержащий ~ 2.5% титана. Титан содержится в сплаве в виде интерметаллида TiAl<sub>3</sub>. [2] Активирование сплава происходит без существенных особенностей, однако в продуктах взаимодействия с водой наблюдаются дифракционные пики, относящиеся к TiAl<sub>3</sub>.

Наиболее интересным по характеру взаимодействия продукта активирования с водой и спиртами был сплав Al-Cu 50/50. Сплав представляет собой интерметаллид CuAl<sub>2</sub> с небольшим содержанием свободного алюминия (~1%) [2]. При взаимодействии с водой при незначительном выделении водорода продукт активирования превращается в дисперсный осадок темного цвета. Данные РФА показывают, что высушенное вещество представляет собой в основной массе интерметаллид CuAl<sub>2</sub> с небольшим содержанием гидроксидов алюминия. Подобный результат получен и для реакции сплава с метанолом. Реакция протекает интенсивно, при этом выделяется существенное количество водорода, в продуктах также содержится CuAl<sub>2</sub>.

### Выводы:

1. Все указанные сплавы после активирования взаимодействуют с водой и спиртами.
2. Интерметаллиды, входящие в состав активированных алюминиевых сплавов, при взаимодействии с водой и спиртами в реакцию не вступают.
3. Гидролизом соответствующих алколюлятов были получены гидроксиды алюминия, прокалка которых дает чистые оксиды алюминия, не содержащие примеси щелочных металлов.

### Литература:

1. С.П. Яценко. «Галлий. Взаимодействие с металлами», М.: «Наука», 1974.
2. Л.Ф. Мондольфо. «Структура и свойства алюминиевых сплавов». Пер. с англ. под ред. Ф.И. Квасова, М.: «Наука», 1979.

## ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПРИГОТОВЛЕНИЯ НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМОПЛАТИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГЛУБОКОГО ОКИСЛЕНИЯ

Лобынцев Е.А., Белая Л.А.\*, Шитова Н.Б., Цырульников П.Г.

*Омский филиал Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,  
ул. Нефтезаводская, 54, 644040 Омск, Россия*

*E-mail: tsyr@mail.ru*

*\*Омский государственный технический университет, Омск, Россия*

Формирование активного компонента нанесенного металлического катализатора начинается с первой стадии его приготовления, а именно, с адсорбции исходного соединения. Природа этого соединения в значительной степени определяет строение будущего активного центра и его каталитические свойства.

Для приготовления алюмоплатиновых катализаторов окисления были использованы комплексные соединения платины, отличающиеся степенью окисления платины, её лигандным окружением и структурой: карбонильный кластер платины (0) –  $H_2[Pt_3(CO)_6]_5$  (далее –  $Pt_{15}$ ), нитрат платины (IV) –  $Pt(NO_3)_4$  и  $H_2PtCl_6$ . Изучены свойства (активность, дисперсность) 2% масс  $Pt/\theta-Al_2O_3$  катализаторов, полученных из указанных выше соединений. Приготовление катализатора включало следующие стадии: 1 - адсорбция комплекса платины, 2 - сушка образца при 100°C 2 часа, 3 - прокалывание на воздухе при 600°C 2 часа. Каталитическую активность определяли в двух модельных реакциях: окисление метана и окисление оксида углерода. Активность образцов в окислении метана определяли в проточно-циркуляционной установке, при  $T = 500^\circ C$ . Состав реакционной смеси – 0.5% об.  $CH_4$  в воздухе. Активность катализаторов в окислении CO определяли в проточной установке. Состав реакционной смеси (% об.): 0.1 - CO, 14 -  $O_2$ , 10 -  $H_2O$  и азота;  $V_{кат} = 0.3 \text{ см}^3$ ,  $V_o = 150 \text{ л/ч}$ . В качестве критерия активности использовали  $T$  достижения 50%-ной конверсии CO. Дисперсность нанесённой платины определяли методом  $H_2-O_2$  титрования. Результаты испытаний приведены в таблице.

Исходное вещество	№	$V_{H_2O}$ , %об.	Cl, % масс.	t, ч	D	d, Å	$W \cdot 10^2$ , $\text{см}^3/\text{г} \cdot \text{с}$	$W_{ар} \cdot 10^{22}$ , $\text{см}^3/\text{атPt} \cdot \text{с}$	$T_{50\%CO}$ , °C
$Pt_{15}$	1	–	–	2	0.47	20	3.1	10.6	93
	2	–	–	10	0.15	60	1.4	15.0	116
	3	20	–	2	0.17	60	1.4	13.0	127
	4	40	–	2	–	–	1.3	–	132
	5	60	–	2	0.09	100	0.6	12.0	146
$H_2PtCl_6$	6	–	0.24	2	0.19	50	0.5	4.3	165
	7	–	0.06	10	0.14	70	0.6	7.0	165
$Pt(NO_3)_4$	8	–	–	2	0.29	30	1.2	7.1	157
	9	–	–	10	0.15	60	1.0	10.7	128

## ОР-I-21

Наибольшей активностью в окислении метана обладают катализаторы, полученные из ацетонового раствора Pt<sub>15</sub> кластера (образец 1). Отмечено сильное влияние времени термообработки катализатора на его активность и дисперсность. Образование более крупных частиц снизило долю атомов платины, участвующих в реакции. Это привело к уменьшению удельной активности в 2.2 раза, несмотря на увеличение в 1.5 раза атомной каталитической активности (АКА). Рост АКА показывает, что более активными в окислении метана являются частицы, в которых состояние платины приближается к металлическому в отличие от кластерного, сильно взаимодействующего с носителем.

Симбатное уменьшение общей активности и дисперсности катализаторов наблюдается также при переходе от ацетонового раствора Pt<sub>15</sub> кластера к его водно-ацетоновым растворам (образцы 3-5). Это связано с укрупнением кластерных частиц вследствие образования множества водородных связей молекул H<sub>2</sub>O с координированными платиной СО-лигандами. Нанесение более высокоядерного кластера даже при малом времени прокаливания приводит к более низкодисперсным образцам. В то же время АКА для более крупных образований платины также выше, чем для дисперсных частиц.

Переход к окисленным исходным соединениям платины сопровождается уменьшением как общей активности, так и АКА в сравнении с катализатором, приготовленным из Pt<sub>15</sub> кластера. Увеличение времени прокаливания мало влияет на общую активность образцов 6,7 и 8,9, в то время как АКА заметно увеличивается. Причиной этого может быть как укрупнение Pt-частиц с приближением состояния платины к более активному металлическому, так и дополнительное удаление лигандов, стабилизирующих платину в окисленном состоянии. Закономерности, наблюдающиеся в окислении СО, практически аналогичны имеющим место в окислении метана, за исключением влияния времени прокаливания на общую активность катализатора, полученного из нитрата платины (образцы 8,9). Это влияние противоположно: в окислении метана образец, прокалённый в течение 10 часов, менее активен, а в окислении СО более активен, чем образец, подвергшийся более кратковременной термообработке (2 ч).

Полученные результаты позволяют сделать следующий вывод: активность алюмоплатиновых катализаторов существенно зависит от природы исходного соединения платины. При этом наиболее активные катализаторы формируются из соединения низковалентной платины - карбонила платины (0), что обусловлено более высокой дисперсностью полученного из Pt<sub>15</sub> катализатора, а также отсутствием хлор- и азотсодержащих лигандов, стабилизирующих поверхностную платину в малоактивном окисленном состоянии.

## СИНТЕЗ ЦЕОЛИТА ТИПА МОРДЕНИТ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАЗЛИЧНЫХ КРЕМНИЙ- И АЛЮМИНИЙСОДЕРЖАЩИХ РЕАГЕНТОВ

Махаматханов Р.А., Павлов М.Л., Кутепов Б.И., Апкаримова Г.И., Джемилев У.М.

*Институт нефтехимии и катализа Академии наук,  
Республики Башкортостан и Уфимского научного центра  
пр. Октября 141, Уфа 450075, Россия  
E-mail: rest@mail.ru*

Впервые разработан бессточный, экологически безопасный способ синтеза цеолитов типа морденит, основанный на использовании в качестве источника кремния отходов производства кристаллического кремния (ОПКК).

Установлено, что высокодисперсный цеолит типа морденит ( $4\div 5$  мкм), обладающий степенью кристалличности близкой к 100%, может быть получен при использовании в качестве алюминийсодержащего сырья раствора сульфата алюминия.

Показана возможность синтеза цеолитов типа морденит с высоким мольным отношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=15\div 20$  (модуль-М), с использованием различных органических темплатов: моноэтаноламина, изобутилового спирта.

Синтезирован галлосиликат со структурой цеолита типа морденит путем кристаллизации реакционной смеси, содержащей водные растворы силиката и гидроксида натрия, а также нитрата галлия.

Синтезирован адсорбент для осушки кислых газовых сред на основе высокодисперсного цеолита типа морденит и  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , в качестве связующего, превосходящий по адсорбционным свойствам (динамическая емкость по парам воды  $45 \text{ мг/см}^3$ ) ранее известный морденитсодержащий адсорбент ( $40 \text{ мг/см}^3$ ).

Впервые показана высокая каталитическая активность цеолитов типа морденит в декатионированной форме в синтезе изопреноидных аналогов  $\alpha$ -токоферола, а также линейных димеров  $\alpha$ -метилстирола.

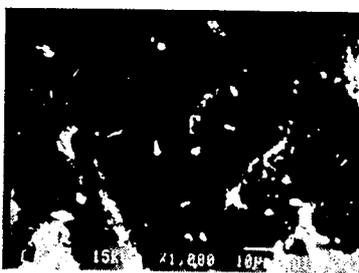
## ФОРМИРОВАНИЕ ОКСИДНЫХ СЛОЕВ С СОДЕРЖАНИЕМ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ МИКРОДУГОВОГО ОКСИДИРОВАНИЯ

Е.В. Хохряков, П.И. Бутягин, А.И. Мамаев

*Институт физики прочности и материаловедения СО РАН, Томск  
E-mail: atte@mail.tomsknet.ru*

Одной из актуальных проблем в современном катализе является проблема создания новых катализаторов и способов их приготовления. Перспективным методом в данном аспекте можно назвать микродуговое оксидирование (МДО) поверхности различных металлов, прежде всего, алюминия. МДО позволяет получать как различные модификации оксида алюминия, так и соединения шпинельной структуры с участием введенных в электролит соединений. Включение в состав покрытия различных металлов открывает возможность использовать слои непосредственно в качестве оксидных катализаторов. Сдерживающими факторами являются недостаточно изученный механизм микроплазменных реакций и связанная с этим проблема получения слоев заданного состава и структуры. В настоящей работе приводятся данные по изучению механизма формирования МДО-покрытий и по определению состава и структуры покрытий.

Образцы из сплава алюминия Д16 обрабатывались в течение 30 минут в электролите, содержащем фосфаты, соли железа и ПАВ. Напряжение на ванне составляло 520 В, форма импульсов тока синусоидальная.



*Рис. 1. Дисперсные образования на поверхности покрытия.*

В момент микроплазменного разряда на поверхности сплава алюминия формируется покрытие аморфно-кристаллической структуры из компонентов электролита и сплава. Из рис. 1 видно, что на поверхности покрытия находится большое количество кристаллов.

Так как в раствор дисперсные частицы не вводились, а физические условия в области микроплазменного пробоя делают невозможным постепенный механизм кристаллизации, то можно сделать вывод о формировании подобных частиц вблизи границы раздела электролит-металл, в приэлектродном слое. Данные элементного анализа кристаллов и сопоставление их со средними концентрациями подтверждает данное предположение. Можно выделить случаи образования как чистых кристаллов  $Al_2O_3$ , так и кристаллов из всех основных компонентов покрытия.

Изучение зависимостей состава покрытий от содержания компонентов в электролите (таблица 1) показало скачек концентрации железа, соответствующий электролиту №75. При дальнейшем увеличении концентраций изменения незначительны.

Таблица 1. Средние значения концентраций основных элементов в покрытии с площади  $100 \times 100$  мкм

№	P	Al	Fe	№	P	Al	Fe
65	5,0	30,3	2,7	81	9,5	19,8	23,1
66	3,6	32,0	2,4	85	10,5	9,3	29,2
67	4,2	28,3	4,3	86	8,9	8,1	19,8
68	4,3	27,0	4,4	87	8,7	10,3	24,4
69	3,4	28,2	3,8	88	9,5	24	9,8
70	2,7	26,9	4,0	89	4,9	16,9	8,9
71	3,0	28,9	4,9	90	3,9	23,2	8,6
72	5,6	21	10,9	91	4,3	24,6	8,0
75	8,6	19,5	20,1	92	5,7	13,4	10,7
78	9,9	17,5	23,7	93	5,5	13,4	14,8
79	10,3	15,1	24,9	94	14,8	10,5	24,0
80	10,2	16,8	23,6				

На основании полученных данных, возможно прогнозировать состав железосодержащих микроплазменных покрытий. Изучение благоприятных условий для формирования в приэлектродном слое кристаллических образований, позволит моделировать гетерофазную структуру покрытия для определенных каталитических задач.

# EFFECTS OF La ON CATALYTIC PROPERTIES OF BIMETALLIC Ni/Fe CATALYSTS FOR HYDROGEN GENERATION VIA ETHANOL PARTIAL OXIDATION

Wang W.P., Lu G.X.\*

*State Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation Lanzhou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences Lanzhou, 730000, PR China*

*\*E-mail: gxlu@ns.lzb.ac.cn*

The wide use of fuel cell is a knotty problem because of the difficulties in H<sub>2</sub> storage and distribution. Production of hydrogen from hydrogen containing liquid for fuel cell will be an alternative solution to resolve this problem. Comparing with methanol, ethanol, which is a renewable material obtained from biomass, is promising. In recent years, a respectable amount of studies on ethanol steam reforming have been published, dealing either with thermodynamic analysis of the water/ethanol system [1-2] or with preliminary catalytic testing experiments. In our previous work, we found that Ni/Fe catalysts show good activities for ethanol partial oxidation to hydrogen under mild conditions (573 K), but the stability of which is poor [3]. In this paper, effect of the introduction of promoters, especially La, and the reaction temperature on catalytic performance has been investigated in detail.

## 1. Experimental

M/Ni/Fe (M=Cu, Zn, Cr, Ce, La, Mg, Al) catalysts were prepared by co-precipitation method. The compositions of the catalysts were expressed in the ratio metal of M, Ni and Fe, i.e., La<sub>4</sub>Ni<sub>48</sub>Fe<sub>48</sub>. Partial oxidation reaction was carried out in a fixed-bed continuous flow quartz reactor (Φ4mm). Gas phase effluents were analyzed on two on-line chromatographs. XRD and XPS characterization was also reported.

## 2. Results and Discussion

The comparison of ethanol conversion and hydrogen selectivity are listed in Table 1. When the reaction temperature is 573 K, only Ni<sub>50</sub>Fe<sub>50</sub> catalyst exhibits high ethanol conversion (88.58%). The corresponding hydrogen selectivity is low, 28.98%. The hydrogen selectivity of La<sub>4</sub>Ni<sub>48</sub>Fe<sub>48</sub> catalyst reaches 42.92%, which is much higher than that of the Ni<sub>50</sub>Fe<sub>50</sub> catalyst under the same conditions. Addition of Ce, Cu, Al, Zn, Cr and Mg components shows less improving effects. With the reaction temperature increasing to 773 K, the hydrogen selectivity of La<sub>4</sub>Ni<sub>48</sub>Fe<sub>48</sub> catalyst is 71.46%, still higher than that of Ni<sub>50</sub>Fe<sub>50</sub> catalyst. These results indicate that La exhibits a very high improvement effect for hydrogen generation via ethanol partial oxidation.

Table 1. Activities of different catalysts for production of hydrogen by ethanol partial oxidation

Catalyst	573K		673K		773K	
	Ethanol Conversion (%)	H <sub>2</sub> Selectivity (%)	Ethanol Conversion (%)	H <sub>2</sub> Selectivity (%)	Ethanol Conversion (%)	H <sub>2</sub> Selectivity (%)
Ni <sub>50</sub> Fe <sub>50</sub>	88.58	28.98	95.85	55.91	95.94	60.36
La <sub>4</sub> Ni <sub>48</sub> Fe <sub>48</sub>	68.11	42.92	87.23	68.24	92.16	71.46
Ce <sub>6</sub> Ni <sub>48</sub> Fe <sub>48</sub>	65.94	24.71	80.27	55.12	85.29	57.23
Cu <sub>6</sub> Ni <sub>47</sub> Fe <sub>47</sub>	64.26	23.88	72.29	30.73	81.91	40.97
Al <sub>6</sub> Ni <sub>47</sub> Fe <sub>47</sub>	47.15	28.91	48.90	36.72	52.14	44.90
Zn <sub>6</sub> Ni <sub>47</sub> Fe <sub>47</sub>	51.30	27.82	72.13	52.55	77.06	61.33
Cr <sub>6</sub> Ni <sub>47</sub> Fe <sub>47</sub>	53.90	32.55	62.78	43.66	66.47	50.16
Mg <sub>6</sub> Ni <sub>47</sub> Fe <sub>47</sub>	41.05	38.88	50.36	65.69	68.94	66.54

Experimental conditions: mass of catalyst: 200mg; O<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH=1.5; P=100kPa.

It was shown that there are (Ni, Fe)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> species and FeNi<sub>3</sub> alloy species in the Ni/Fe catalysts [3]. The results of XRD patterns of the used and fresh La<sub>4</sub>Ni<sub>48</sub>Fe<sub>48</sub> catalyst are prosecuted. Formation of LaFeO<sub>3</sub> phase was observed in used La<sub>4</sub>Ni<sub>48</sub>Fe<sub>48</sub> catalyst besides (Ni, Fe)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> species and FeNi<sub>3</sub> alloy species. It is interesting that LaFeO<sub>3</sub> phase or the other La species phases is not observed in fresh La<sub>4</sub>Ni<sub>48</sub>Fe<sub>48</sub> catalyst, which indicates that La species is highly dispersed or exists in amorphous state. Peaks in the fresh La<sub>4</sub>Ni<sub>48</sub>Fe<sub>48</sub> catalyst are broad and weak as compared with the used ones, which means that the extent of crystallization of LaFeO<sub>3</sub> is greatly enhanced during the reaction, and this may be caused by the reconstruction of the sample. The average particle sizes of the phase of La<sub>4</sub>Ni<sub>48</sub>Fe<sub>48</sub> and Ni<sub>50</sub>Fe<sub>50</sub> catalysts were calculated by Scherrer formula. It is found that the average of particle size of FeNi<sub>3</sub> in Ni<sub>50</sub>Fe<sub>50</sub> catalyst is the largest, which corresponds to the decrease of the catalytic performance at higher temperature. La<sub>4</sub>Ni<sub>48</sub>Fe<sub>48</sub> catalyst which has rather small particle size of (Ni, Fe)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and FeNi<sub>3</sub>, shows higher catalytic activity. XPS results of La<sub>4</sub>Ni<sub>48</sub>Fe<sub>48</sub> catalyst after argon ions sputtering for different times show metallic Ni and Fe can be attributed to FeNi<sub>3</sub> which locates mainly on the surface of catalysts, while oxidized Ni and Fe can be attributed to the complex compound (Ni, Fe)Fe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> that primarily exists in the bulk of this sample, and LaFeO<sub>3</sub> species disperses well in the catalyst.

- [1] Garcia E.Y. and Laborde M.A., *Int. J. Hydrogen Energy*, 16, 307 (1991).  
 [2] Sheng P.Y., Yee A., Bowmaker G.A. and Idriss H. *J. Catal.* **208**, 393 (2002).  
 [3] Wang W.P., Wang Z.F., Ding Y. and Lu G.X., *Catal. Lett.* **81**, 63 (20)

## THE ACTIVE SURFACE CHARACTERISTICS OF COPPER-CONTAINING CATALYSTS FOR DEHYDROGENATION OF METHANOL TO METHYL FORMATE

**I.I. Simentsova, T.P. Minyukova, L.P. Davydova, A.V. Khasin, T.M. Yurieva**

*Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, 5, Prosp. Lavrentieva, 630090 Novosibirsk, Russia*

Tel: +7-3832-344109; Fax: +7-3832-343056

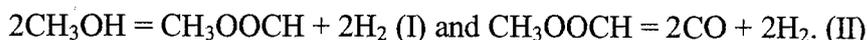
*E-mail: sii@catalysis.nsk.su*

The dehydrogenation of methanol to methyl formate has the advantage over methanol carbonylation. The latter is the main method of methyl formate production in industry nowadays and it demands keeping and using carbon monoxide. The aim of present work is to study the properties of active surface in copper-containing catalysts for methyl formate obtaining from methanol.

Earlier it was demonstrated that copper metal particles of different strength bounding with the surface were formed as a result of the pretreatment (reduction) by hydrogen of copper-containing oxides with different structure - copper hydroxysilicate (Chrysocolla, CuSi), copper-zinc hydroxysilicate (Zincsilite, CuZnSi), copper chromite (tetragonally distorted spinel, CuCr) and copper at the surface of chromia (Cu/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

In this work the adsorption properties of catalysts were studied by the temperature programmed desorption (TPD). Two catalysts preserving the structures of their precursor-oxide after reduction (CuZnSi and CuCr) and having strong bonding of metal particles with the surface was found to have high temperature form of hydrogen adsorption. This form is not observed for other two catalysts CuSi and Cu/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and for pure metallic copper surface (films [1] or monocrystals [2,3]).

The process of methanol dehydrogenation proceeds via successive reactions:



The selectivity to methyl formate for the catalysts studied was close to 1.0 at low methanol conversion,  $X \leq 0.1$ , where dehydrogenation process is represented by reaction (I), occurring far from its equilibrium. At  $0.2 \leq X \leq 0.55$ , the selectivity decrease with increasing conversion, and the ratio of the activities in successive reactions may serve as catalysts comparative characteristic. At high conversions, when reaction (I) is close to its equilibrium, selectivity is independent on the properties of studied catalysts and depends on the methanol conversion.

The catalyst activity in reaction (II) greatly depends on the state of metal copper in the catalysts. It was assumed that the catalyst activity in methyl formate conversion to CO and H<sub>2</sub>

and, hence, the selectivity of methanol dehydrogenation in respect to methyl formate in the region of moderate methanol conversion depends on the character of interaction between metal copper particles and catalyst oxide surface, which is determined by the composition and structure of oxide-precursor.

**REFERENCES**

1. C.S. Alexander, J. Pritchard: *J. Chem. Soc., Faraday I*, **68**, 202 (1972).
2. P.B. Rasmussen, P.M. Holmblad, H. Christoffersen, P.A. Taylor, I. Chorkendorff: *Surf. Sci.*, **287/288**, 79 (1993).
3. G. Anger, A. Winkler, K.D. Rendulic: *Surf. Sci.*, **220**, 1 (1989).

## ВЛИЯНИЕ ИСХОДНЫХ ВЕЩЕСТВ И УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА ХАРАКТЕРИСТИКИ КАТАЛИЗАТОРОВ Pt-Ru/СИБУНИТ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО ОКИСЛЕНИЯ СО В ПРИСУТСТВИИ ВОДОРОДА

**Шляпин Д.А., Снытников П.В.\*<sup>†</sup>, Цырульников П.Г., Собянин В.А.\***

*Омский филиал Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,  
ул. Нефтезаводская 54, Омск, Россия,  
E-mail: tsyr@mail.ru*

*\*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, пр. Лаврентьева 5, Новосибирск, Россия*

В данной работе использовали в качестве предшественников платины платинохлористоводородную кислоту  $H_2PtCl_6$ , карбонил  $Pt_n(CO)_{2n}$  и аммиачный комплекс  $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$ . В качестве предшественника Ru использовали его карбамидный комплекс. Содержание Pt и Ru в полученных образцах составляло 0.1 - 0.4 масс. %. Катализаторы получали из водных растворов совместным либо последовательным нанесением предшественников активных компонентов на графитоподобный углеродный материал Сибунит с последующим восстановлением в токе водорода при температуре 450°C.

Испытания образцов проводили при атмосферном давлении в интервале температур 25-200°C и скорости потока реакционной смеси 7000 ч<sup>-1</sup>. Реакционная смесь обычно состояла из CO (1 об. %), O<sub>2</sub> (1-2 об. %), H<sub>2</sub> (74-75 об. %), H<sub>2</sub>O (3 об. %) и CO<sub>2</sub> (20 об. %).

В работе проведено исследование адсорбции предшественников Pt на Сибуните и на образце 0.2 масс. %Ru/Сибунит. Полученные данные представлены в Таблице 1.

Таблица 1. Величины адсорбции предшественников платины на Сибуните и образце 0.2 масс.% Ru/сibunит при температуре 25°C

Предшественник платины	Максимальная величина адсорбции на сибуните, мг/г	Максимальная величина адсорбции на образце 0.2%Ru/сibunит, мг/г
$H_2PtCl_6$	30	25
$[Pt(NH_3)_4]Cl_2$	Не адсорбируется	Не адсорбируется
$Pt_n(CO)_{2n}$	60	25

Видно, что адсорбция  $H_2PtCl_6$  на Сибуните, содержащем 0.2%Ru, несколько снижена по сравнению с адсорбцией на исходном Сибуните. По-видимому, число адсорбционных центров уменьшается за счет проведенной предобработки - восстановления карбамидного комплекса Ru водородом при 450°C, что может приводить к исчезновению кислород содержащих адсорбционных центров. Другая часть оказывается занятыми частицами Ru. Если на адсорбции  $H_2PtCl_6$  это почти не

сказывается, то максимальная хемосорбция кластера  $Pt_n(CO)_{2n}$  снижается вдвое по сравнению с адсорбцией на чистом Сибуните.

На рисунке 1 приведены результаты, полученные для катализаторов, содержащих 0.3 масс. %Ru и 0.2 масс. %Pt. Кривые (1) и (2) отражают активность образцов, приготовленных из  $Pt_n(CO)_{2n}$  и карбамидного комплекса Ru, но с разным порядком нанесения предшественников. Образец (1) получали нанесением сначала Ru, затем Pt, а образец (2) – нанесением компонентов в обратном порядке. Кривые (3) и (4) принадлежат образцам, приготовленным путем нанесения сначала Pt, затем Ru, причем в качестве предшественника Pt для образца (3) брали  $H_2PtCl_6$ , а для образца (4) – аммиачный комплекс.

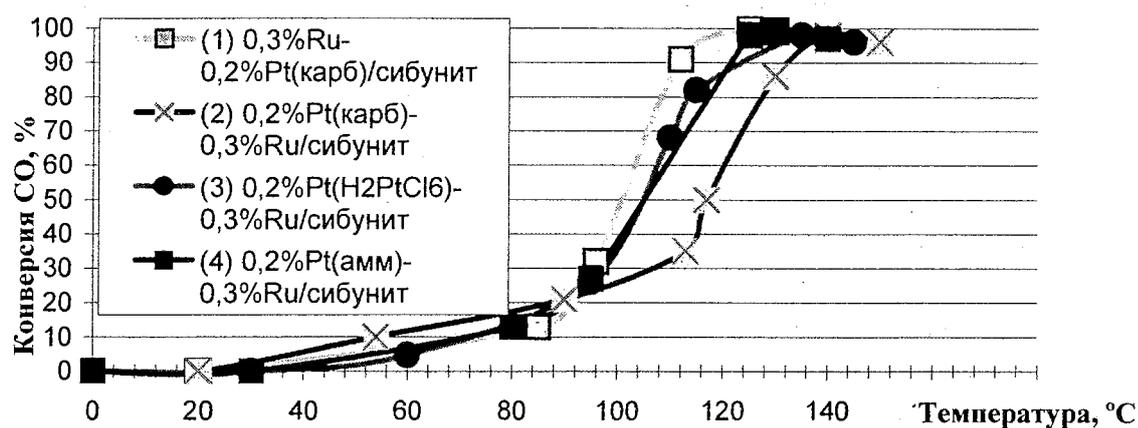


Рис. 1. Активность катализаторов Pt-Ru/сибунит, приготовленных из карбамидного комплекса рутения и различных предшественников платины

На рис. 1 видно, что для катализаторов, приготовленных с использованием различных предшественников Pt, конверсия CO, близкая к 100%, достигается при температурах 125-150°C. Из представленных данных можно сделать вывод о том, что более активный образец, приготовленный с использованием в качестве предшественника  $Pt_n(CO)_{2n}$ , получается при последовательном нанесении на Сибунит сначала Ru, затем Pt. Это можно объяснить следующим образом. В [1] сообщается, что Ru, нанесенный из раствора  $RuCl_3$ , является диспергирующим агентом для Pd, нанесенного из раствора  $PdCl_2$ . По аналогии с этими данными можно предположить, что Ru выступает в качестве диспергирующего агента и для Pt.

Работа выполнена при поддержке Международного благотворительного научного фонда им. К. И. Замараева и гранта CRDF REC-008.

#### Литература:

1. F. Pinna, M. Signoretto, G. Strucul, A. Benedetti, M. Malentacchi, N. Pernicone // Ruthenium as a Dispersing Agent in Carbon-Supported Palladium // J. Catal., 155, 166-169 (1995)

## СИНТЕЗ КАТАЛИЗАТОРОВ МЕТОДОМ АНОДНО-ИСКРОВОГО ОСАЖДЕНИЯ

**Васильева М.С., Руднев В.С. \*, Тырина Л.М. \*, Кондриков Н.Б.,  
Гордиенко П.С. \*, Решетарь А.А.**

*Дальневосточный государственный университет,  
ул. Октябрьская, 27, Владивосток, 690600, Россия  
E-mail: sol@chem.dvgu.ru*

*\*Институт химии Дальневосточного отделения РАН, Владивосток, Россия*

Совершенствование известных и поиск новых эффективных способов получения каталитически активных структур - весьма актуальная задача. Настоящая работа - одна из первых попыток применить метод анодно-искрового осаждения из водных электролитов для направленного одностадийного синтеза на металлах каталитически активных поверхностных структур. Цель работы: а) разработать условия осаждения анодно-искровым методом при температуре водного электролита не более 100°C на поверхность сплава титана слоев, содержащих наряду с оксидами титана оксиды и соединения марганца, никеля, кобальта или железа; б) исследовать каталитические свойства таких структур на примере реакции окисления окиси углерода, а так же возможность их применения в качестве электродных материалов.

Традиционный метод формирования оксидных катализаторов - термическое разложение солей или гидроксидов соответствующих М на поверхности предварительно подготовленных носителей. Соли или гидроксиды М на подложку наносят пропиткой или осаждением из растворов, распылением последних, осаждением из газовой фазы, натираем и т.п.

Определенные возможности в синтезе на поверхности металлов разнообразных высокотемпературных оксидных структур, в том числе применяемых в катализе, представляет метод анодно-искрового осаждения из водных электролитов. В составе покрытий, формируемых на поверхности металлов вентильной группы этим методом можно ожидать наличия оксидов, твердых оксидных растворов или шпинелей на основе элементов обрабатываемого металла и электролита или только электролита. Важно, что при анодно-искровом осаждении инициируемый действием электрических искровых или микродуговых пробоев синтез высокотемпературных оксидов и соединений с включением или на основе компонентов электролита происходит на поверхности металлического анода при средней температуре в объеме водного электролита не более 100°C. Кроме того, с точки зрения приготовления оксидных катализаторов, к достоинствам метода можно отнести: а) наличие между металлом и активным оксидным слоем подслоя оксида анодируемого металла, который может выполнять функции носителя; б) возможность обрабатывать изделия сложной геометрии; в) возможность восстановления свойств катализатора путем повторной обработки изделия. Вместе с тем, несмотря на значительное число публикаций в области формирования анодно-искровым осаждением на металлах защитных покрытий различного назначения, изучению применения метода для приготовления каталитически активных структур ранее почти не уделялось внимания. По этой теме нам известны только работы [1-3].

В нашей предыдущей публикации показано [4], что в тетраборатном водном электролите в режиме искрения и микродуг на титане образуются анодные слои,

содержащие термостабильную рутильную модификацию  $TiO_2$ . В настоящей работе исследовано влияние введения в тетраборатный электролит водорастворимых солей  $Mn(II)$ ,  $Mn(VII)$ ,  $Ni(II)$ ,  $Co(II)$ ,  $Fe(II)$  на формирование, элементный и фазовый составы, морфологию анодно-искровых слоев на титане. В таблице приведены фазовый (РФА) и элементный составы (ЭС, мас.%) некоторых синтезированных на титане анодно-искровых покрытий.

РФА	$TiO_2$ (рутил), $TiVO_3$	$TiO_2$ (рутил)	$Mn_2O_3$ , $Mn_3O_4$	$Mn_2TiO_4$ , $MnTiO_3$	$TiO_2$ (рутил, анатаз), $Fe_2O_3$	$TiO_2$ (рутил), $NiO$ , $Ni$
ЭС	Mn 3.2; Ti 53.6	Mn 11.3; Ti 57.4	Mn 49.8; Ti 6,2	Mn 42.9 Ti 16.0	Fe 48.0; Ti 2,5	Ni 44,4; Ti 10,0

Состав, строение, морфологию формируемых оксидных слоев определяет природа и степень окисления  $M$ , концентрации и порядок растворения компонентов при приготовлении водного электролита, состояние электролита (истинный, метастабильный, коллоидный и т.п. раствор), параметры процесса обработки. Например, осажденные анодно-искровые слои, содержащие оксиды марганца, имеют слоистое строение. Внешний слой состоит преимущественно из оксидов марганца. Между внешним слоем и титаном располагается слой оксидов титана.

Установлено, что модификация покрытий с оксидами марганца соединениями рутения, марганца или кобальта с последующим отжигом приводит к значительному снижению их электрического сопротивления. Получены электродные покрытия, селективные к реакции выделения хлора при электролизе хлоридных растворов.

Выполненные исследования показали, что анодно-искровые слои с оксидами марганца при температурах 250 – 300°C катализируют окисление  $CO$  в  $CO_2$ .

Таким образом, полученные данные показывают, что метод анодно – искрового осаждения весьма перспективен для формирования на металлах, в том числе легкоплавких, например, на алюминии и его сплавах, каталитически активных высокотемпературных оксидных структур. Вместе с тем, многие вопросы связанные с направленным анодно-искровым осаждением заданных оксидных структур, механизмами их синтеза под действием электрических пробоев, строением и функциональными свойствами остаются малоизученными и требуют дальнейших исследований.

Выводы:

а) принципиально показано, что на поверхности металлов вентильной группы ( $Ti$ ,  $Al$ ,  $Nb$ ,  $Zr$  и др.) методом анодно-искрового осаждения можно одностадийно формировать каталитически активные слои из водных электролитов;

б) разработаны условия синтеза на титане поверхностных слоев, содержащих оксиды или соединения марганца, никеля, кобальта, железа;

в) показано, что содержащие оксиды марганца слои катализируют окисление окиси углерода, а после дополнительного введения рутения и последующего отжига могут применяться в качестве электрокатализатора реакции выделения хлора.

[1] Гордиенко П.С., Руднев В.С., Гнеденков С.В. и др. // Ж.прикладной химии. 1995, Т.68, №6. С.971.

[2] Пат. ГДР 273364.

[3] Пат. ГДР 248 064.

[4] Васильева М.С., Руднев В.С., Тырина Л.М. и др. // Ж.прикладной химии. 2002, Т.75, №4. С.583.

**КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ КИСЛОРОДНЫХ ДАТЧИКОВ**

**Тупикова Е.Н., Горяинова Н.Е., Юшина Е.В.**

*Самарский государственный аэрокосмический университет имени  
академика С.П. Королева, 443086, Самара, Московское шоссе, 34 а, Россия  
E-mail: chem@ssau.ru*

Работа посвящена исследованиям в области создания твердоэлектролитных электрохимических систем, которые представляют интерес в качестве кислородных датчиков. Датчики кислорода в последнее время находят все возрастающее применение для энергетических установок, автотранспорта, топливных элементов, газового анализа. Их применение позволяет снизить расход топлива и выбросы в атмосферу токсичных компонентов.

В кислородных датчиках используются каталитические элементы: потенциалобразующая электрохимическая ячейка (ЭХЯ) – сенсор, формирующий сигнал функциональной зависимости ЭДС от парциального давления кислорода в сложных газовых смесях, и каталитический блок, исполняющий функции подготовки газовой пробы и защиты ЭХЯ.

Кислородный сенсор состоит из твердого электролита, обладающего кислородоионной проводимостью, и двух платиновых электродов. Для создания электродов используется оригинальный метод автоклавного термолиза, заключающийся в химическом восстановлении платинового комплекса из водного раствора. Изготовленные электроды обладают достаточной каталитической и адсорбционной активностью, что достигается дисперсным состоянием нанесенного металла, а также - высокой электропроводностью и низким сопротивлением. Кроме того, электроды хорошо сцеплены с поверхностью твердого электролита и не разрушаются при термических и механических нагрузках.

Проведены лабораторные испытания ЭХЯ. Исследуемые сенсоры монтировали в кислородные датчики, на которые подавали технический азот, водород или смесь кислорода и азота со скоростью 20-60 л/ч в интервале температур 200-600°C. Определены функциональные характеристики ЭХЯ (интервал рабочих температур, зависимость ЭДС от состава, скоростей и температуры газового потока, время отклика сигнала датчика на изменение состава газовой смеси). Показано, что в интервале температур 300-600°C при расходе газовой смеси 20-60 л/ч значения ЭДС практически постоянны.

Каталитический материал датчиков представляет собой металлический (нержавеющая сталь, нихром, никель) блок, выполненный по технологии производства демпфирующих изделий ("металлорезина"), с высокодисперсным покрытием из платиновых металлов (Pt, Pd, Ir). Покрытия наносят методом автоклавного термолиза комплексных соединений соответствующих металлов. Применение данного метода позволяет получать катализаторы с содержанием платинового металла 0.1 %.

Функции каталитического блока заключаются в доокислении компонентов газовой пробы и переводе системы в равновесное состояние в случаях существенно неравновесных газовых потоков, смещения газовых смесей с различными кислородными потенциалами. В результате этого сигнал датчика не зависит от расходов и скоростей газовых потоков.

Определены условия эффективной работы блочного каталитического материала датчика кислорода. Изучены зависимости каталитической активности образцов на металлических (нержавеющая сталь, нихром, никель) носителях, отличающихся природой нанесенных платиновых металлов (Pt, Pd, Ir), от условий, моделирующих работу кислородных датчиков (температуры, соотношения топливо/окислитель, наличия в реакционной смеси серосодержащих соединений).

Эксперименты проводили на лабораторной установке проточного типа с изотермическим реактором. В качестве модельного углеводорода использовали н-гексан. Реакцию проводили при температуре 200-600°C и объемной скорости реакционной смеси 7500-55000 ч<sup>-1</sup>. Анализ реакционной смеси проводили газохроматографическим методом. Об активности катализатора судили по степени превращения н-гексана. Для определения устойчивости каталитического материала к отравлению соединениями серы в окисляемый углеводород добавляли тиофен в количестве 0.1, 0.2 и 0.3% масс. в пересчете на серу, следили за изменением активности катализатора при температуре 250-350°C, объемной скорости газовой смеси 7500 ч<sup>-1</sup>, соотношении топливо/окислитель ( $\alpha$ ) = 1.

Методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгенофотоэлектронной (РФЭС) исследовали поверхности каталитических элементов датчика кислорода.

Работа выполнена при частичной поддержке фирмы «Хальдор Топсе А/О».

## ПОЛУЧЕНИЕ АЛЮМИНИЙСОДЕРЖАЩИХ СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ ГИДРОКСИДОВ ИЗ ГИДРОАЛЮМОКАРБОНАТА НАТРИЯ (ДАУСОНИТА)

Старикова Е.В.<sup>1,2,3</sup>, Тарасов К.А.<sup>1,2</sup>, Исупов В.П.<sup>2</sup>, Чупахина Л.Э.<sup>2</sup>,  
Митрофанова Р.П.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Новосибирский государственный университет, Новосибирск, Россия

<sup>2</sup>Новосибирский институт химии твердого тела и механохимии

СО РАН, Новосибирск, Россия

<sup>3</sup>Научно-образовательный центр «Молекулярный дизайн и экологически безопасные технологии» при Новосибирском государственном университете, Новосибирск, Россия

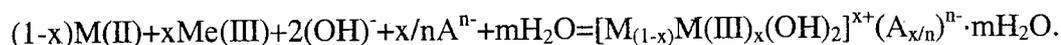
E-mail: Katya@solid.nsc.ru

Слоистые двойные гидроксиды (СДГ) - большая группа соединений, химическую формулу которых можно представить в общем виде как

$[M(II)_{(1-x)}M(III)_x(OH)_2]^{Y+}(A^{n-})_{Y/n} \cdot mH_2O$ , где  $M(II) = Li^+, Mg^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}, Ca^{2+}$  и др.,  $M(III) = Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Mn^{3+}$  и др.,  $A^{n-}$  - межслоевые анионы. Структура этих соединений образована из чередующихся положительно заряженных бруситоподобных слоев состава  $[M(II)_{(1-x)}M(III)_x(OH)_2]^{Y+}$ , и слоев, содержащих  $A^{n-}$  и молекулы воды. Катионы  $M(II)$  и  $M(III)$  располагаются в октаэдрических пустотах гидроксидных слоев.

СДГ широко используются в качестве катализаторов и предшественников для их получения [1-3]. Так, они активно применяются в производстве синтез-газа, кетонизации уксусной кислоты, реакциях полимеризации, альдольной конденсации и многих других процессах.

Один из наиболее хорошо известных методов синтеза СДГ основан на соосаждении из растворов, содержащих смеси солей  $Me(II)$  и  $Me(III)$  по реакции:



Однако этот процесс связан с такими существенными недостатками, как плохая окристаллизованность продуктов и узкий интервал составов СДГ ( $X$  лежит в интервале 0,2-0,4). Таким образом, разработка новых методов синтеза этих соединений и изучение их физико-химических свойств представляет собой несомненный интерес.

Предлагаемый нами подход к синтезу основан на реакции "твердое тело + жидкость", в котором происходит сохранение отдельных элементов структуры исходного твердого реагента при его превращении в СДГ. Топотаксиальный характер взаимодействия приводит к тому, что в случае хорошей окристаллизованности исходного реагента, образующийся продукт также хорошо окристаллизован. В качестве исходного твердого реагента был использован кристаллический гидроалюмокарбонат

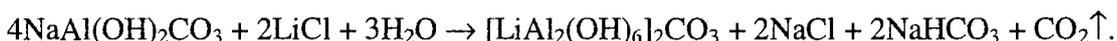
натрия  $\text{NaAl}(\text{OH})_2\text{CO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  (даусонит). Даусонит содержит в своей структуре линейные цепочки из атомов Al, которые в процессе взаимодействия реконструируются с образованием двумерной гексагональной сетки, на основе которой построены СДГ.

Исследования взаимодействия даусонита с водными растворами солей лития, магния и переходных металлов проводилось для различных соотношений реагентов и времен реакции. Были получены монофазные образцы с отношением  $\text{M}(\text{II})/\text{Al}^{3+}=1/2 - 1$  (X в интервале 0,5-0,66), для  $\text{M}(\text{II})=\text{Li}^+, \text{Mg}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Co}^{2+}$ . Полученные СДГ имели различный анионный состав, который зависел от условий взаимодействия.

Таблица 1. Химический состав некоторых СДГ, полученных при взаимодействии даусонита с водными растворами солей лития и переходных металлов.

ГАНН + MX <sub>2</sub> (MX)	M/Al теор.	M/Al получ.	Al, %	M %	N, %	Cl, %	C, %	N/M	M/Cl	C/M
LiCl	0,5	0,5	24,5	3,18	-	-	2,73	-	-	0,25
Ni(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,5	0,5	16,4	19,3	0,3	-	1,1	0,07	-	0,33
NiCl <sub>2</sub>	1	0,8	15,2	26,5	-	8,1	<0,05	-	1,99	н.о.
CoCl <sub>2</sub>	1	0,8	15,2	25,5	-	7,8	<0,05	-	1,97	н.о.

Реакцию для взаимодействия даусонита с растворами солей на примере получения LiAl-СДГ можно выразить следующим уравнением:



Таким образом, новый метод синтеза позволяет получать хорошо окристаллизованные СДГ с различными соотношениями  $\text{M}(\text{II})/\text{M}(\text{III})$ , в том числе и со шпинельным, который практически невозможно получить ранее изученными методами.

Исследования поддержаны программой “Научные исследования высшей школы в приоритетных направлениях науки и технологии” (Грант № 3Н-118-01) и Российским фондом фундаментальных исследований (Грант № 02-03-32066).

[1] F. Cavani, F. Trifiro and A. Vaccari. *Catalysis Today*. 1991. Vol. 11. P. 173-301.

[2] Kulamani Parida, Jasobanta Das. *J. of Molecular Catalysis A: Chemical* 151. 2000. P. 185-192

[3] Andrey I. Tsyganok et al. *Catalysis Letters*. 2001. Vol. 77. No. 1-3. P. 75-86.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СПИРТОВ НА АКТИВНОСТЬ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ $[\text{PPh}_3]_4\text{Ni} + \text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ В НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОЙ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА

Матвеев Д.А., Вильмс А.И., Сараев В.В.

*Иркутский государственный университет, Иркутск, Россия*  
*E-mail: saraev@chem.isu.ru*

Известно, что каталитическая система  $[\text{PPh}_3]_4\text{Ni} + \text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  является активной в реакции олигомеризации олефинов. Активность этой каталитической системы зависит от соотношения ее компонентов и ее максимум в реакции димеризации этилена и пропилена наблюдается при большом избытке  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  ( $\text{B}/\text{Ni} > 60$ ).

В присутствии протонодонорных соединений происходит активация каталитической системы и активность ее проявляется при гораздо меньших количествах кислоты Льюиса.

В данной работе представлены результаты исследования влияния спиртов на активность каталитической системы  $[\text{PPh}_3]_4\text{Ni} + \text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  в низкомолекулярной олигомеризации этилена. Были использованы этиловый, изо-пропиловый, трет-бутиловый и бензиловый спирты в модельной реакции олигомеризации этилена.

Зависимость активности каталитической системы от соотношения компонентов носит экстремальный характер. Например, для этилового и бензилового спиртов ( $\text{ROH}/\text{Ni} = 2$ ) максимальная активность достигается при мольном соотношении  $\text{B}/\text{Ni} = 3$ .

С увеличением соотношения  $\text{ROH}/\text{Ni}$  положение максимума активности смещается в сторону больших значений  $\text{B}/\text{Ni}$ . Например, при отношении ( $\text{ROH}/\text{Ni} = 5$ ), для этилового и бензилового спиртов максимальная активность достигалась при соотношении  $\text{B}/\text{Ni} = 5$ . В случае изо-пропилового спирта максимальная активность наблюдается при соотношении  $\text{B}/\text{Ni} = 15$ , для трет-бутилового спирта – 20.

Соотношение  $\text{B}/\text{Ni}$  в экстремальных точках растет в ряду промоторов:  $\text{EtOH} \approx \text{BnOH} < i\text{-PrOH} < t\text{-BuOH}$ . Среди исследованных спиртов наибольшими промотирующими свойствами обладают этиловый и бензиловый спирты.

Анализ продуктов превращения этилена показывает, что для изопропилового спирта в продуктах олигомеризации содержание тримеров выше, чем димеров; для остальных спиртов содержание димеров традиционно выше.

Зависимость состава продуктов олигомеризации этилена от природы спирта указывает, что алкоксильная группа входит в состав активного катионного комплекса. Эти данные были подтверждены ЭПР исследованиями катионных комплексов  $\text{Ni}(\text{I})$ , выделенных из каталитической системы.

## VAPOUR PHASE TERTIARY BUTYLATION OF PHENOL OVER MESOPOROUS H-AIMCM-48 CATALYST

**S.E. Dapurkar, F. Hussain and P. Selvam**

*Department of Chemistry, Indian Institute of Technology-Bombay, Powai, Mumbai 400 076, India*

The discovery of thermally stable silicate and aluminosilicate mesoporous molecular sieves having one-dimensional hexagonal MCM-41 and three-dimensional cubic MCM-48 structure [1] has attracted significantly research interest and opened up new opportunities in many areas, in particular heterogeneous catalysis [2]. It is, however, noteworthy here that despite the successful development of AIMCM-41 catalysts [2,3], only very little is known about AIMCM-48 and its characteristics such as the acidic strength, catalytic properties, etc. [4] owing to the difficulty in preparation of good quality samples. However, the three-dimensional pore opening of AIMCM-48 is interesting for catalytic applications because it is resistance towards pore blocking and entails more agitated flow, which increases the number of interactions between reactants and catalytic sites than the one-dimensional opening of AIMCM-41. On the other hand, the *tertiary* butylation products of phenol, viz., *para-tertiary-butyl phenol* (*p-t-BP*) and *2,4-di-tertiary-butyl phenol* (*2,4-di-t-BP*), are industrially important [5]. In view of the importance of tertiary butylation of phenol as well as the promising characteristics of mesoporous AIMCM-48 catalyst, in this investigation, we prepared, characterized and evaluated the catalytic activity of these materials.

The synthesis of AIMCM-48 with Si/Al molar ratio of 60 was synthesized carried out following a similar procedure described elsewhere [6] with a typical molar gel composition of:  $\text{SiO}_2$ : 0.25  $(\text{Na}_2\text{O})_2$ : 0.30  $(\text{CTA})_2\text{O}$ : 60  $\text{H}_2\text{O}$ : 0.0083  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . The solid product obtained was washed repeatedly, filtered and dried at 353 K for 12 h. The as-synthesized material was calcined at 823 K for 2 h in  $\text{N}_2$  followed by air for 6 h. The protonated form, viz., H-AIMCM-48, was prepared from the calcined AIMCM-48 employing ion-exchange method [7]. All the samples were systematically characterized by various analytical and spectroscopic techniques. The tertiary butylation of phenol was performed using 750 mg of H-AIMCM-48 catalyst in a homemade fixed-bed flow reactor. The reactant mixture, i.e., phenol and *t*-butyl alcohol (*t*-BA), with a desired (molar) ratio and weight hour space velocity (WHSV) was fed into the reactor using a liquid injection pump with nitrogen as carrier gas. The various products, viz., *ortho-tertiary-butyl phenol* (*o-t-BP*), *meta-tertiary-butyl phenol* (*m-t-BP*), *p-t-BP* and *2,4-di-t-BP*, were identified by gas chromatography.

The results of XRD, TG-DTA,  $\text{N}_2$  sorption isotherms, TEM and  $^{29}\text{Si}$  MAS-NMR on AIMCM-48 confirms the cubic ordered mesoporous MCM-48 structure [1,2]. The  $^{27}\text{Al}$  MAS-NMR of as-synthesized AIMCM-48 indicates that the trivalent aluminium is present in the tetrahedral framework while the calcined sample showed an additional weak signal corresponding to octahedral aluminium. This is well

calcined sample showed an additional weak signal corresponding to octahedral aluminium. This is well supported by NH<sub>3</sub>-TPD studies where a broad peak is observed at higher temperatures, which is typical of Lewis acidic sites. Furthermore, the NH<sub>3</sub>-TPD studies also give evidence for the presence of high concentration of moderate-to-strong Brønsted acid sites, which is desired for the chosen reaction. Table 1 presents the results of tertiary butylation reaction of phenol over H- AlMCM-48 under optimized experimental conditions. For a comparison, we have included our own results on AlMCM-41 [7]. It can be seen from table that the substrate conversion is much higher in the case of the former. This could be attributed to the large surface area and three-dimensional pore system of AlMCM-48. Further work is in progress to investigate the effect of TOS, reaction temperature, WHSV and molar ratio of phenol : t-BA.

Table 1. Tertiary butylation of phenol over various mesoporous materials.

Reactant/Products	H-AlMCM-48 [This work]	H-AlMCM-41 [7]
Phenol Conversion (wt %)	59.1	35.9
Selectivity (%)		
<i>o</i> - <i>t</i> -BP	8.1	8.1
<i>m</i> - <i>t</i> -BP	2.5	4.7
<i>p</i> - <i>t</i> -BP	79.8	83.3
2,4-di- <i>t</i> -BP	9.6	3.9

<sup>†</sup> Reaction conditions: T = 448 K; WHSV = 4.8 h<sup>-1</sup>; TOS = 1.5 h; *t*-BA: Phenol = 2:1.

#### References:

- [1] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, K.D. Schmidt, C.T. -W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins and J.L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* **114** (1992) 10834.
- [2] P. Selvam, S.K. Bhatia and C. Sonwane, *Ind. Eng. Chem. Res.* **40** (2001) 3237 and reference cited therein.
- [3] D. Trong On, D. Desplandier-Giscard, C. Danumah and S. Kaliaguine, *Appl. Catal. A* **222** (2001) 299.
- [4] H. Kosslick, G. Lischke, H. Landmesser, B. Parltitz, W. Storek and R. Fricke, *J. Catal.* **176** (1998) 102; H. Landmesser, H. Kosslick, U. Kurschner and R. Fricke, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **94** (1998) 971.
- [5] *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, ed. E.H. Knozinger and J. Weitkamp, VCH, Weinheim, 1997 Vol. 5; J.H. Clark and D.J. Macquarrie, *Org. Process Res. Develop.* **1** (1997) 149.
- [6] S.E. Dapurkar, S.K. Badamali and P. Selvam, *Catal. Today* **68** (2001) 63.
- [7] A. Sakthivel, S.K. Badamali and P. Selvam, *Micropor. Mesopor. Mater.* **39** (2000) 457.

# MESOPOROUS VMCM-41: HIGHLY EFFICIENT AND REMARKABLE CATALYST FOR SELECTIVE OXIDATION OF CYCLOHEXANE TO CYCLOHEXANOL

**S.E. Dapurkar, A. Sakthivel and P. Selvam**

*Department of Chemistry, Indian Institute of Technology-Bombay, Powai, Mumbai 400 076 India*

The oxidation products of cyclohexane, viz., cyclohexanol and cyclohexanone, are important intermediates in the production of adipic acid and caprolactam as the latter are used in the manufacture of nylon-66 and nylon-6, respectively [1]. Other uses of cyclohexanol are in the preparation of cyclohexanol ester, viz., cyclohexyl phthalates, which is widely employed as plasticisers, solvent for lacquers, shellacs, varnishes, and stabilizer as well as homogeniser for soaps and synthetic detergent emulsions [2]. Realizing the important of cyclohexanol, considerable work on selective oxidation of cyclohexane to cyclohexanol was carried out over numerous homogeneous catalysts [3]. However, the difficulty encountered in the separation of the catalysts from the products as well as the disposal of solid and liquid wastes pose serious problems to the environment. Hence, the design of processes that reduce or eliminate the use and generation of hazardous substances will achieve the dual goals of environmental protection and economic benefit. In this regard, several heterogeneous catalysts have also been tried for cyclohexane oxidation [4]. In most cases, a low conversion, different product distribution, and leaching of active metal species from the catalyst were noted. In this investigation, we report on the synthesis, characterization and catalytic properties of novel mesoporous VMCM-41 molecular sieves.

The following chemicals/reagent were employed for the preparation of VMCM-41 and for the oxidation of cyclohexane. Fumed silica ( $\text{SiO}_2$ ; 99.8%; Aldrich), tetramethylammonium hydroxide (TMAOH; 25 wt.%; Aldrich), cetyltrimethylammonium bromide (CTAB; 99%; Aldrich), vanadyl sulfate hydrate ( $\text{VO}_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ; 99%; Aldrich), sodium hydroxide (NaOH; 98%; Loba), sulfuric acid ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; 98%; BDH), cyclohexane (99.5%; Merck), hydrogen peroxide ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ; 30%; Qualigens), acetic acid (99.5%; Fischer), methylethylketone (MEK; 99%; SD). The VMCM-41 catalysts were prepared hydrothermally at 373 K for 4 d with molar gel composition:  $\text{SiO}_2$ :  $0.135(\text{CTA})_2\text{O}$ :  $0.075(\text{TMA})_2\text{O}$ :  $68\text{H}_2\text{O}$ :  $(0.02 - 0.0025)\text{V}_2\text{O}_5$ . The catalysts were characterized by various analytical and spectroscopy techniques. In order to check the intactness of vanadium ions, one part of the catalyst was treated separately with 1M ammonium acetate solution for 12 h at room temperature. The oxidation of cyclohexane was carried out using 50 mg catalyst with 30%  $\text{H}_2\text{O}_2$  as oxidant in acetic acid medium and MEK as an initiator at 373 K for 12 h. The reaction products were analyzed by GC with Carbowax column.

The results of XRD, TG-DTA,  $\text{N}_2$  sorption isotherms and  $^{29}\text{Si}$  MAS-NMR of catalysts confirm the mesoporous MCM-41 structure [5]. DRUV-VIS of as-synthesized and calcined sample shows a two intense absorption band at around 275 nm and 340 nm, corresponds to the charge transfer band

## OP-I-32

signal was observed, as  $V^{5+}$  is EPR silent. Table 1 summarized the reaction results and clearly indicated that the catalysts are highly selective for the reaction. Furthermore, VMCM-41(50) showed much higher conversion over other catalysts. In addition, ammonium acetate washed VMCM-41(50) gave nearly the same result indicating that only a marginal leaching of vanadium is noticed. This is consistent with vanadium analysis and recycling studies carried out on all catalysts. That is, during first recycling, all catalyst showed small decrease in conversion, however, after which there is no loss in activity was observed. This indicates that small amount of vanadium is leaching under reaction conditions. On the other hand, vanadium free MCM-41 and without catalyst showed only ~10% conversion while a continuous leaching was observed for the  $V_2O_5$  supported MCM-41 catalyst [7].

Table 1. Cyclohexane oxidation over various vanadium containing MCM-41 catalysts.

Catalyst <sup>†</sup>	Conversion (wt %)	Selectivity (wt %)		
		Cyclohexanol	Cyclohexanone	Others
VMCM-41(200)	37.3	95.4	1.9	3.6
VMCM-41(100)	45.8	93.5	5.5	5.5
VMCM-41(50)	99.0	94.5	1.9	3.6
VMCM-41(50) <sup>‡</sup>	93.4	90.0	5.4	5.6
VMCM-41(50) <sup>§</sup>	90.2	92.4	2.5	4.1
VMCM-41(25)	75.6	88.6	8.3	3.1

Reaction conditions: substrate-to-oxidant (molar) ratio = 1; acetic acid (solvent) = 10 ml; time = 12 h; temperature = 373 K; initiator = MEK (0.5 ml); catalyst amount = 3.3 wt %.

<sup>†</sup>The numbers in parenthesis indicate the Si/V molar ratio in gel; <sup>‡</sup>Washed catalyst; <sup>§</sup>3<sup>rd</sup> recycled catalyst.

## References

- [1] I.V. Berezin, E.T. Denisov and N.M. Emanuel, *Oxidation of Cyclohexane*, Pergamon Press, New York, 1968.
- [2] M.T. Musser, in *Encyclopedia of Industrial Chemistry*, edited by W. Gerhartz, VCH, Weinheim 1987, p.217.
- [3] R.A Sheldon, and J.K. Kochi, *Metal-Catalyzed Oxidations of Organic Compound*, Academic Press, New York, 1981.
- [4] W.A. Carvalho, P.B. Varaldo, M. Wallau and Ulf Schuchardt, *Zeolites* **18** (1997) 408; U. Schuchardt, D. Cardoso, R. Sercheli, R. Pereira, R.S. da Cruz, M.C. Guerreiro, D. Mandelli, E.V. Spimace and E. L. Pires, *Appl. Catal. A* **211** (2001) 1 and references cited therein.
- [5] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.T. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, *Nature* **359** (1992) 710.
- [6] Z. Luan, J. Xu, H. He, J. Klinowski and L. Keven, *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 19595.
- [7] A. Sakthivel, S.E. Dapurkar and P. Selvam, *Advances in Environmental Materials, Vol. I, Pollution Control Materials* (ed. T. White and D. Sun), Materials Research Society, Singapore, 2001, p.67.

## ПРИГОТОВЛЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРА РИФОРМИНГА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Догадина Н.В., \*Карякин В.А., Руденко В.А.

*Саратовский государственный университет, Саратов, Россия*

*\*ОАО «Саратовский нефтеперерабатывающий завод», Саратов, Россия*

*E-mail: DogadinaNV@info.sgu.ru*

Каталитический риформинг традиционно остается основным многотоннажным производством компонентов моторных топлив и ароматических углеводородов, являющихся важнейшим сырьем в органическом синтезе и нефтехимии. Развитие процесса риформинга направлено на поиск новых эффективных и дешевых катализаторов (Kt), а также на расширение сырьевой базы, в части использования низших углеводородов [1].

Парафиновые углеводороды в процессе риформинга подвергаются реакциям дегидрирования, дегидроциклизации, изомеризации и гидрогенолиза. Протекание указанных реакций предопределяется бифункциональным характером катализаторов риформинга, сочетающих кислотную и гидрирующе-дегидрирующую функции.

С целью повышения каталитической активности в процессе приготовления Kt используют различные методы изменения структуры поверхности и ее состава: механохимическую активацию, облучение поверхности и ультразвуковое воздействие, обработку в низкотемпературной плазме, в зоне тлеющего разряда и под действием СВЧ-излучения.

Практически все указанные выше физические воздействия сосредоточены в электрогидравлическом ударе, открытом Юткиным [2].

Влияние электрогидравлического эффекта на активность алюмоплатиномедного катализатора (2,5% Cu + 0,1% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) исследовано при нанесении платины методом пропитки из раствора платинохлористоводородной кислоты. Электрогидравлическому удару подвергалась гетерогенная система, включающая 2,5% Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и водный раствор H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>.

Установлено, что предварительная обработка исходной каталитической системы ЭГУ на стадии пропитки Cu/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> платинохлористоводородной кислотой приводит, в отличие от 2,5% Cu 0,1% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - катализатора, полученного традиционным методом пропитки, к возрастанию выхода целевого продукта - бензола с 30,8 до 64,1% мас. при T=550°C.

## ОР-І-33

**Таблица.** Результаты превращения н-гексана на 2,5% Cu 0,1% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - катализаторе (числит.) и обработанном ЭГУ (знамен.)

Т, °С	V <sub>об.</sub> , ч <sup>-1</sup>	Состав продуктов превращения, мас. %					
		ΣC <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	ΣC <sub>1</sub> -C <sub>5</sub>	i-C <sub>7</sub>	C <sub>5</sub> -ДГЦ	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>14</sub>
450	2.1	1.4 / 0.1	6.8 / 0.2	9.9 / -	23.9 / 0.3	22.4 / 36.3	37.0 / 63.2
500	2.4	3.3 / 0.2	10.7 / 0.4	9.5 / -	22.8 / 0.5	24.9 / 50.1	32.1 / 49.0
550	2.2	6.0 / 1.2	18.8 / 4.0	4.9 / -	13.8 / 0,9	33.2 / 64.8	29.3 / 30.3

Следует отметить изменение механизма образования бензола из н-гексана в присутствии алюмоплатинородного катализатора, полученного под действием ЭГУ. В катализате практически отсутствуют продукты C<sub>5</sub>-дегидроциклизации (C<sub>5</sub>-ДГЦ), в то время как на Кт традиционного изготовления в аналогичных условиях (Т=550°С) их выход составляет 20% мас. и выше. Результаты превращения н-гексана в присутствии Cu,Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ЭГУ) представлены в таблице.

С целью выяснения роли ЭГУ на процесс формирования Кт, заключающийся в комплексном воздействии целого ряда факторов, сопровождающих гидроудар – ультразвука, кавитационных и ударных волн, магнитному и электрическому воздействию, проведены дополнительные опыты по превращению платинохлористоводородной кислоты. Воздействие ЭГУ на водный раствор H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> приводит к образованию металлической платины, зарегистрированной методом масс-спектрологии.

Таким образом, показано, что под воздействием ультразвука, кавитационных и ударных волн, а также жесткого УФ-излучения, сопровождающих электрогидравлический удар, происходит восстановление H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> до платины уже на стадии пропитки носителя катализатора и формирование центров поверхности катализатора, активных в проведении реакции дегидроциклизации н-гексана, что и приводит к значительному выходу ароматического углеводорода.

### ЛИТЕРАТУРА:

1. Кузьмина Р.И. Каталитический риформинг углеводородов. Саратов: Изд-во СЮИ МВД России, 2002. 252 с.
2. Юткин Л.А. Электрогидравлический эффект и его применение в промышленности. Л.: Машиностроение, 1988. 253 с.

**Секция II**

**Методы исследования  
катализаторов**

**Section II**

**Methods for catalyst investigation**



**ПРИМЕНЕНИЕ ЗАМЕЩЕННЫХ ПИРИДИНОВ ДЛЯ  
ИССЛЕДОВАНИЯ ПРИРОДЫ И ДОСТУПНОСТИ КИСЛОТНЫХ  
ЦЕНТРОВ В ДЕАЛЮМИНИРОВАННЫХ МОРДЕНИТАХ  
МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ**

**Н.С. Нестеренко, В.В. Ющенко, И.И. Иванова, Ф. Фажула\***

*Химический факультет МГУ, Москва, Россия*

*E-mail: NSNesterenko@phys.chem.msu.ru*

*\*ENSCM, Монпелье, Франция*

В последнее время в литературе большое внимание уделяется деалюминированным морденитам, как катализаторам селективного алкилирования ароматических углеводородов [1,2]. Известно, что селективность этих катализаторов определяется природой и силой кислотных центров, а также их локализацией и доступностью. Однако, прямой зависимости между этими факторами и активностью катализаторов не найдено, что связано с отсутствием надежных методов, позволяющих установить природу и локализацию кислотных центров после деалюминирования.

В настоящей работе предложен метод исследования природы и доступности кислотных центров в деалюминированных цеолитах, основанный на совместной адсорбции замещенных пиридинов и СО. Природу и силу доступных и недоступных центров для молекул-зондов разного размера определяли с помощью низкотемпературной адсорбции СО, которая проводилась как на исходном образце, так и на образце после адсорбции соответствующих дизамещенных пиридинов.

Замещенные пиридины разных размеров: пиридин (Py), 2,6-диметилпиридин (Lu), 2,4,6-триметилпиридин (Coll), 2,6- дитретбутилпиридин (DTBPy) и 2,4,6-триэтилпиридин (TEPy) использовались в качестве молекул-зондов для определения доступности кислотных центров. ИК-спектроскопические исследования проводились на ИК-спектрометре с Фурье преобразованием Protégé 460 фирмы Nicolet, оснащенный МСТ детектором. Для низкотемпературной адсорбции СО использовалась ячейка, описанная в работе [3]. Методика была апробирована на серии узкопористых морденитов (Grande Partoise, Франция), деалюминированных посредством обработки метансульфоновой кислотой. Основные характеристики исследованных катализаторов

## ОР-II-1

приведены в таблице. Общее количество кислотных центров было определено методом термопрограммированной десорбции аммиака.

Образец		Si/Al	Al, мкм/г	Al(TPD <sub>NH3</sub> ) мкм/г
GP180	Grande Parroise	5,5	2259	1188
ZM510	Grande Parroise	11	1219	1040
ZM510MS	2M CH <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> OH из ZM510	12	1139	1105
ZM510MS1	6M CH <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> OH из ZM510	14	985	908
ZM510_750MS	750°C+ 2M CH <sub>3</sub> SO <sub>2</sub> OH из ZM510	18	823	492

Результаты показали, что деалюминирование морденитов с помощью метансульфоновой кислоты разрушает входы в боковые карманы и делает доступными центры, находящиеся в них для таких молекул как пиридин и 2,6 диметилпиридин. Причем увеличение концентрации кислоты и ужесточение условий обработки приводит к еще большей доступности центров. Комбинирование термической обработки с последующей обработкой кислотой приводит к созданию вторичной мезопористости и увеличивает доступность кислотных центров, что подтверждается экспериментами с более крупными молекулами 2,4,6 триэтилпиридином и 2,6 дитретбутилпиридином. Интересно, что сила недоступных центров, как правило, ниже силы доступных центров.

---

[1] J-H Kim, Y. Sugi et al. // Microporous Materials, 1995, v. 5, p. 113-121

[2] Perego C., Amarilli S., Millini R., Bellussi et al. // Microporous Materials, 1996, v 6, p. 395-404

[3] F. Mauge, J. Lamotte, N.S. Nesterenko, O. Manoilova, A.A. Tsyganenko // Catalysis Today, 2001, v. 70, p. 271-284

## IN SITU INVESTIGATION OF THE PROCESS OF THE HETEROGENEOUS CATALYTIC REACTIONS INSIDE THE POROUS CATALYST PELLETS BY THE NMR MICROIMAGING

Koptyug I.V.<sup>1</sup>, Lysova A.A.<sup>1,2,3</sup>, Kulikov A.V.<sup>2</sup>, Kirillov V.A.<sup>2</sup>,  
Parmon V.N.<sup>2</sup>, Sagdeev R.Z.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>International Tomography Center, Institutskaya St. 3A, Novosibirsk 630090, Russia

<sup>2</sup>Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Pr. Akad. Lavrentieva, 5, Novosibirsk 630090, Russia

<sup>3</sup>Novosibirsk State University, Pirogova St. 2, Russia

E-mail: lysova@tomo.nsc.ru

Heterogeneous catalytic processes occur inside the porous catalyst pellets and are affected strongly by the spatial distributions of reactant, intermediate and product concentrations, temperatures, etc. The experimental investigation of the spatial organization and evolution of catalytic process inside catalyst pellet directly in the course of the reaction seem to be accessible only by the application of the *in situ* imaging methods.

Among the numerous modern techniques, only a few can directly visualize the processes inside catalyst pellets in a non-invasive way under reaction conditions. The <sup>1</sup>H NMR imaging has been shown in the last few years as a powerful nondestructive method for the *in situ* studies of various physical-chemical processes in porous medium, e.g. liquid sorption and desorption [1,2]. At the same time, the potential of the NMI technique in catalysis is yet to be appreciated and exploited. NMI can provide information about the distribution of liquids and gases in optically non-transparent porous solids.

In our study we have applied for the first time the NMR microimaging for the *in situ* investigation of heterogeneous catalytic reactions in order to visualize the evolution of these reactions inside the catalyst pellets, including the catalytic processes at elevated temperatures. All investigated reactions are the examples of the processes where mass transport is coupled to a chemical transformation.

The MRI studies of chemical reactions published to date predominantly deal with the Belousov-Zhabotinsky chemical oscillator. The reaction is characterized by the formation of propagating waves due to an inherent coupling of molecular diffusion and chemical reaction. All earlier studies of this reaction were performed in homogeneous solutions stabilized by agar-agar to prevent the destruction of chemical waves by convection [3]. We have carried out the experiments in the model heterogeneous media consisted of small glass beads. The behavior of propagating waves in the inhomogeneous media was investigated.

The second example of the possibility to use the NMR imaging for the *in situ* investigation of catalytic reactions is the decomposition of hydrogen peroxide over Ag/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pellet at moderate temperature. It has been shown that in this three-phase process

## OP-II-2

hydrogen peroxide does not diffuse into the catalyst pellet and the reaction occurs only in the thin surface layer.

In our work we have shown for the first time that NMR imaging can be used to become the data of the liquid phase distribution inside the catalyst pellet directly in the operating reactor.

This investigation has both theoretical as well as practical interest because many heterogeneous catalytic reactions in industry, especially in petrochemical synthesis, occur in the reactors with the fixed bed of catalyst and the co- or counter-current gas-liquid flow. Usually such reactors work in the stationary regime, but under certain conditions the occurrence of dangerous critical phenomena such as hot spot formation, temperature oscillations, exothermic reaction bypassing is possible. All this can result in a reactor runaway [4].

Thus, it is highly desirable to investigate experimentally the critical phenomena on a porous catalyst grain under conditions of an exothermic reaction, which is accompanied by evaporation in order to determine the safety conditions of the reactor operation. In particular, it is important to investigate the distribution of the liquid phase inside the porous catalyst grain, the dynamics of the grain drying for an exothermic reaction and particle runaway.

The state of the catalyst grain in the reactors with the fixed catalyst bed and the co-current gas-liquid downward flow is studied using the exothermic  $\alpha$ -methylstyrene hydrogenation. It was shown the existence of large gradients of the liquid phase inside the catalyst pellet during the catalytic process at the different regimes of the pellet operating. The possibility of use of the NMR imaging to distinguish the reactant and product distribution during the catalytic process is shown.

### Acknowledgment

The work was supported by grants of the Russian Foundation for Basic Research (02-03-32770, 00-15-97446, 00-15-97450) and of the Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences (Integration project #46). A.A. Lysova gratefully acknowledges a scholarship awarded by the Zamaraev International Charitable Scientific Foundation.

### References

1. I.V. Koptug, V.B. Fenelonov, L.Yu. Khitrina, R.Z. Sagdeev, V.N. Parmon, *Journal of Physical Chemistry B*, 102, 3090, 1998.
2. I.V. Koptug, S.I. Kabanikhin, K.T. Iskakov, V.B. Fenelonov, L.Yu. Khitrina, R.Z. Sagdeev, V.N. Parmon, 55, 1559, 2000.
3. L. Kuhnert, H.J. Krug, L. Pohlmann, *Journal of Physical Chemistry*, 89, p. 2022, 1985.
4. A.V. Kulikov, N.A. Kuzin, A.V. Shigarov, V.A. Kirillov, A.E. Kronberg, K.R. Westerterp, *Catalysis Today*, 66, pp. 255-262, 2001.

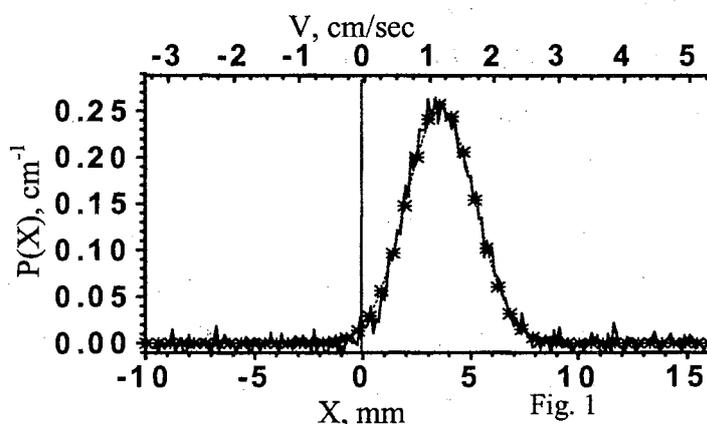
## NMR STUDIES OF LIQUID, GAS AND SOLID PARTICLES FLOW IN CATALYSIS

**A.V. Matveev<sup>1</sup>, I.V. Koptug<sup>1</sup>, V.M. Khanaev<sup>2</sup>, L.V. Barysheva<sup>2</sup>, A.S. Noskov<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>*International Tomography Center, Novosibirsk 630090, Institutskaya 3A, Russia*  
E-mail: matveev@tomo.nsc.ru

<sup>2</sup>*Borshkov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk 630090, Russia*

It would be hard to overestimate the importance of the flow liquids and gases for modern technologies in chemical engineering and catalysis. Pulsed field gradient (PFG) nuclear magnetic resonance (NMR) and NMR imaging can be successfully used for investigation of flow in different objects widely used in catalytic applications. It may be porous media, fixed bed reactors, monolithic catalysts and other. In some cases two-dimensional spatial maps of flow velocity distribution may be obtained with 100-400  $\mu\text{m}$  in plane resolution. Maps can be obtained for transport channel diameters more than 50  $\mu\text{m}$  for liquid flow and more than 0.5–1 mm for gas flow. Flow in smaller channels as well as in porous media can be successfully characterized by the displacement NMR spectroscopy based on PFG NMR techniques, which yield effective diffusivity values and aerodynamic dispersion coefficient on the time scale from milliseconds to hundreds of milliseconds. This approach is employed successfully to detect certain average characteristics of motion, such as  $P(z, \tau)$ , the probability for a molecule to be displaced by the distance  $z$  in time  $\tau$ , sometimes called an “average propagator”.



In our work we have applied NMR microimaging to study the flow of liquids and gases in shaped catalysts. In all our experiments NMR flow-imaging technique allowed us to fully characterize the complicated flow pattern. It is demonstrated that NMR imaging can be employed to visualize the flow of thermally polarized proton-containing gases at atmospheric

### OP-II-3

pressures despite a much lower signal/noise ratio and a much higher diffusivity of gas as compared to water.

So we have applied PFG NMR to study the flow of liquid and gas (fig. 1) in model porous system, which consists of nonconsolidated bed, composed of solid glass beads with different diameter. In all experiments the values of velocity and hydrodynamic or aerodynamic dispersion was obtained. These parameters are key elements in heterogeneous catalytic processes.

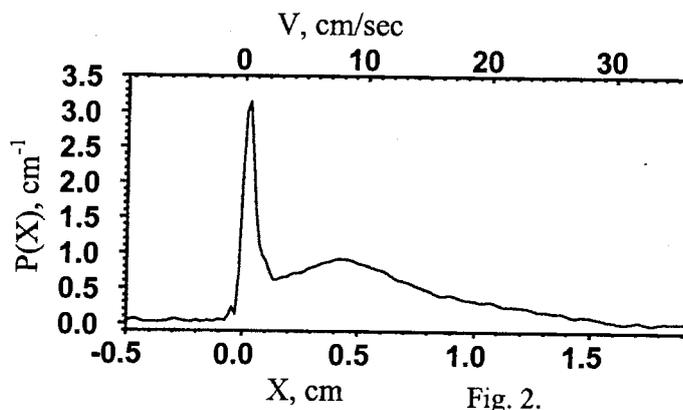


Fig. 2.

Other part of our investigations is studies of motion of particles through the fixed bed in a gas-solid-solid down flow reactor by the PFG NMR. Usage of moving solid particles as a heat carrier in fixed bed reactors seems to have definite advantages for highly endo- and exothermic processes, because moving particles provide additional heat supply to the reaction zone. Moving particles have strong influence on the rate of heat and mass transfer in catalyst bed. Rate of mass transfer between catalyst and gas – solid flow depends on the velocity of moving particles. Fine alumina of 50-250  $\mu\text{m}$  was used as moving solids. All experiments were carried at ambient conditions using a glass column of 25 mm ID packed with spheres of 4-6 mm diameters. Solids flow rate was varied. Generally, cold flow studies are used to investigate basis of hydrodynamics of fixed bed reactor. The result of one such experiment is given in Fig. 2. It can be seen in Fig. 1 that all moving particles can be divided into “slow” moving particles and “fast” moving particles. “Slow” particles are particles that are sliding over the sphere surface, and “fast” particles are particles that are falling between the spheres. The relative amount of particles in these two phases changes with solids flow rate.

# ФМР МЕТАЛЛИЧЕСКИХ И ОКСИДНЫХ НАНОЧАСТИЦ В КАТАЛИЗАТОРАХ: ЭФФЕКТЫ СУПЕРПАРАМАГНЕТИЗМА

Юликов М.М., Мартыянов О.Н., Юданов В.Ф.

ИК СО РАН, 630090 Новосибирск пр-т академика Лаврентьева, 5

E-mail: yulikov@catalysis.nsk.su

В последнее время возрос интерес к применению метода ферромагнитного резонанса (ФМР) для исследования высокодисперсной ферромагнитной фазы [1-8]. Это связано, с одной стороны, с рядом экспериментальных особенностей метода (высокая чувствительность, возможность проведения измерений in-situ). С другой стороны, в последние годы сделано несколько работ по расчету спектров магнитного резонанса наноразмерных ферромагнитных частиц (т.н. суперпарамагнитный резонанс или СПР), что позволило извлекать из данных эксперимента количественную информацию о дисперсности ферромагнитной фазы [6-8].

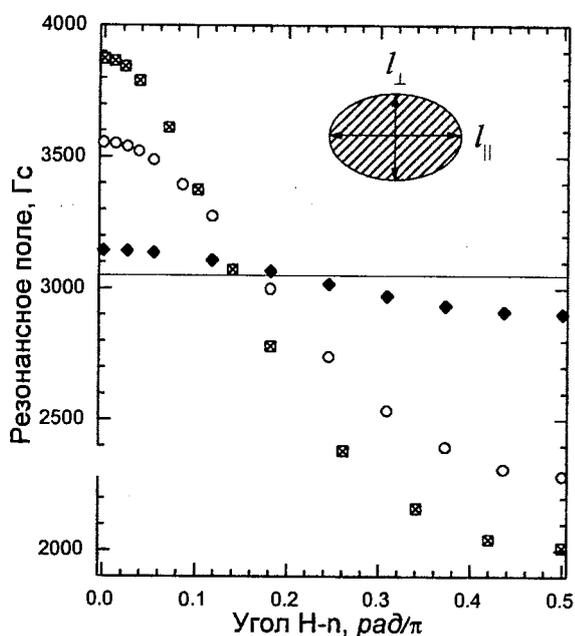


Рис. 1. Зависимость (расчет) резонансного поля от ориентации ферромагнитной частицы (Ni,  $l_{\parallel}/l_{\perp} \approx 1.6$ ) во внешнем магнитном поле. По оси абсцисс отложен угол между направлением магнитного поля и осью частицы. Эффективный диаметр частицы  $d_{\text{eff}} = 3\text{ нм}$  ( $\bullet$ ),  $6\text{ нм}$  ( $\circ$ ) и  $12\text{ нм}$  ( $\boxtimes$ ). Прямая соответствует резонансу с  $g=2.2$  ( $g$ -фактор для Ni)

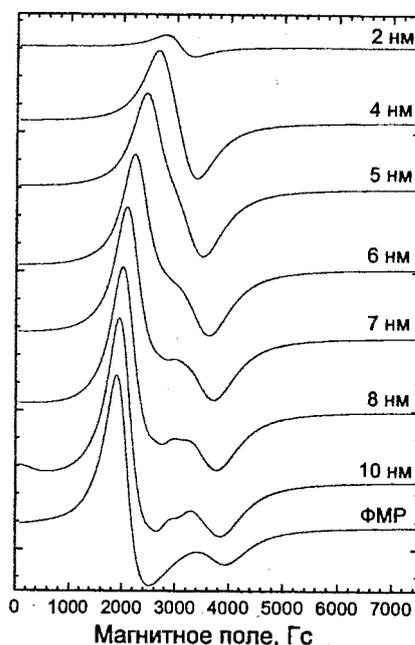


Рис. 2. Расчетные спектры суперпарамагнитного резонанса монодисперсного порошка (Ni,  $l_{\parallel}/l_{\perp} \approx 1.6$ ) для различных эффективных диаметров частиц. Спектр ФМР соответствует частицам с  $d_{\text{eff}} \approx 20\text{ нм}$

Модель [6,7], позволяющая делать расчет для достаточно сложных систем, основана на статистическом усреднении полей магнитной анизотропии

## ОР-II-4

ферромагнитной частицы по равновесному (больцмановскому) распределению направлений вектора намагниченности частицы. В [6,7] поля анизотропии учтены как малая поправка к резонансному полю. В настоящей работе предложена усовершенствованная модель, позволяющая рассчитывать условия резонанса в ситуации произвольного соотношения между полями магнитной анизотропии и внешним магнитным полем. Модель охватывает всю область условий от "чистого" ферромагнитного резонанса до резонанса суперпарамагнитных частиц, согласуясь в предельном случае больших частиц с теорией ФМР [9] а в случае малых полей анизотропии с предшествующей моделью [7].

Численное моделирование позволило объяснить несколько спектральных эффектов, наблюдаемых в эксперименте (особенность поглощения в малых полях, дополнительный пик поглощения вблизи  $g$ -фактора).

В работе приведены результаты экспериментального исследования дисперсных систем. Методом ФМР исследованы металлические частицы (Ni, Co,  $Ni_xCo_{1-x}$ ) в оксидной матрице [10,11], нанесенные катализаторы, наночастицы Ni на монокристаллической поверхности  $Al_2O_3$  и др.

Проведено численное моделирование экспериментальных спектров на основании предложенной модели.

Работа поддержана грантами РФФИ № 02-03-32066 и № 02-03-33322, грантом МПП ИК СО РАН, интеграционным грантом СО РАН № 10.5.

- 
- [1] Isobe T. et.al., Journal of Non-Crystal Solids **189** (1995) 173-180
  - [2] Diehl M.R. et.al., J.Phys.Chem. B **105** (2001) 7913-7919
  - [3] Sánchez R.D. et.al., J. Phys.: Condens. Matter **11** (1999) 5643-5654.
  - [4] Hseih C.T., Huang W.L., Lue J.T., Journal of Physics and Chemistry of Solids **63** (2002) 733-741
  - [5] J.L. Dormann, D. Fiorani, E. Tronc, Adv. Chem. Mater. **98**, 283-494 (1997)
  - [6] R.S. de Biasi and T.C. Devezas, J. Appl. Phys. **49**, 2466 (1978)
  - [7] R. Berger, J. Kliava, J.-C. Bissey, and V. Baietto, J. Phys.: Condens. Matter **10**, 8559 (1998)
  - [8] Raikher Yu.L., Stepanov V.I., JMMM **149** (1995) 34-37
  - [9] Скроцкий Г.В., Курбатов Л.В., в сб. Ферромагнитный резонанс, под ред. С.В. Вонсовского, М., Гос. Изд-во физмат. Лит-ры, 1961
  - [10] M.M. Yulikov et.al., NATO ARW "Magnetic Resonance in Colloid and Interface Science" abstracts, St. Petersburg, Russia, June 26-30, (2001), pp.167-168
  - [11] K.A. Tarasov, V.P. Isupov, M.M. Yulikov, A.E. Ermakov, D. O'Hare, Solid State Phenomena, in press (2002);

## ИЗУЧЕНИЕ КРИТИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СО НА ГРАНИ Pd(110): РЕКОНСТРУКЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ, ХИМИЧЕСКИЕ ВОЛНЫ И АВТОКОЛЕБАНИЯ

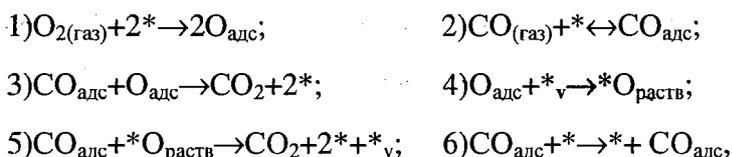
Матвеев А.В.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,  
пр. ак. Лаврентьева, 630090, Новосибирск, Россия  
matveev@catalysis.nsk.su*

Одним из наиболее интересных явлений в реакциях гетерогенного катализа являются так называемые критические явления: множественность стационарных состояний и автоколебания скорости реакций, сопровождаемые пространственной и временной самоорганизацией в адсорбированном слое на поверхности катализатора. Изучение критических явлений представляет значительный интерес для развития представлений о механизмах протекания гетерогенных каталитических реакций. Цель данной работы заключается в экспериментальном и теоретическом изучении природы критических явлений в реакции окисления СО на грани Pd(110).

Методами ТДС, ТПР и РФЭС на грани Pd(110) проведено изучение механизма взаимодействия молекул СО с разными формами кислорода, адсорбированными на поверхности металла в виде молекулярного, атомарного или «приповерхностного» кислорода. С использованием изотопов кислорода  $^{18}\text{O}_2$  установлена максимальная активность атомарной формы адсорбированного на поверхности кислорода.

На основе полученных экспериментальных результатов проведено моделирование методом Монте-Карло механизма воздействия приповерхностного кислорода на кинетику реакции окисления СО. При определенном наборе параметров модель демонстрирует автоколебательное поведение скорости образования  $\text{CO}_2$  и концентраций реагентов на поверхности грани Pd(110), в соответствии с экспериментальными результатами. Возникновение автоколебаний объясняется наличием активной атомарной  $\text{O}_{\text{адс}}$  и малоактивной  $\text{O}_{\text{раств}}$  форм кислорода:

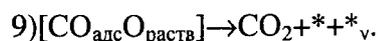
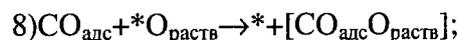


где \* и  $*_v$  – активные центры поверхности и приповерхностного слоя, соответственно.

В дополнение к стадиям 1) – 6) введена возможность образования комплекса из СО на растворенном кислороде [ $\text{CO}_{\text{адс}}\text{O}_{\text{раств}}$ ], как через адсорбцию СО из газовой фазы 7),

## ОР-II-5

так и вследствие поверхностной диффузии 8). Предложен дополнительный путь образования молекул  $\text{CO}_2$  в результате реакции в комплексе:



Показано, что роль диффузии и размера моделируемой поверхности кристалла состоит в синхронизации и стабилизации колебаний по поверхности. Автоколебания сопровождаются появлением и распространением поверхностных волн  $\text{CO}_{\text{адс}}$  и  $\text{O}_{\text{адс}}$ , фронт которых характеризуется высокой концентрацией активных центров, способствующих активному протеканию реакции между  $\text{CO}_{\text{адс}}$  и  $\text{O}_{\text{адс}}$  во фронте.

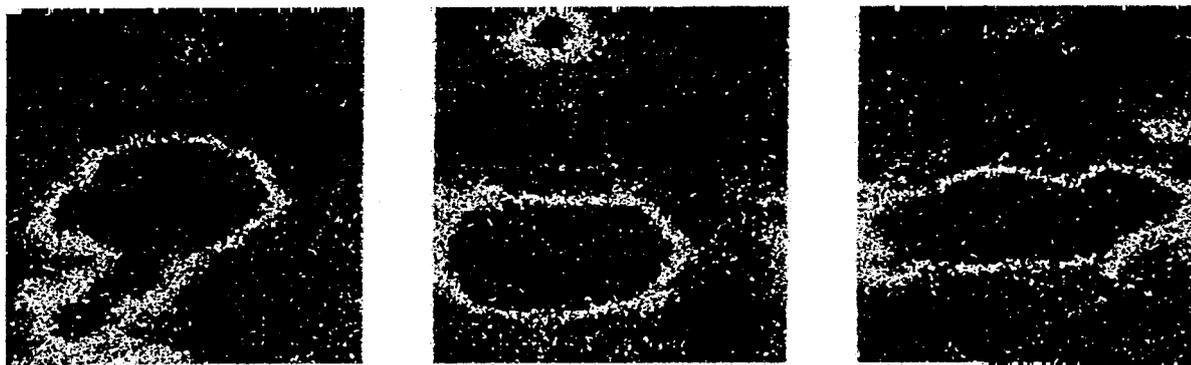


Рис. 3

Известно, что адсорбция молекул  $\text{CO}$  или диссоциативная адсорбция кислорода вызывает реконструкцию грани  $\text{Pd}(110)$ :  $(1 \times 1) \rightarrow (1 \times 2)$  с образованием структуры “пропущенных/добавленных” рядов. В результате диффузия молекул  $\text{CO}_{\text{адс}}$  вдоль рядов атомов металла происходит быстрее, чем поперек рядов. Оказалось, что учет этого эффекта не приводит к изменению интегральных характеристик изучаемой модели: скорости реакции и покрытий поверхности реагентами. Однако распространение волны по моделируемой поверхности грани  $\text{Pd}(110)$  приобретает ярко выраженный анизотропный характер. На рис. 3 представлена динамика изменения концентраций реагентов с учетом анизотропии диффузии:  $\text{O}_{\text{адс}}$  обозначен черным цветом,  $\text{O}_{\text{раств}}$  75% серого цвета,  $\text{CO}_{\text{адс}}$  50% серого,  $[\text{CO}_{\text{адс}} \text{O}_{\text{раств}}]$  25% серого, чистая поверхность палладия белая.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 99-03-32433, 02-03-06246 и INTAS №99-01882.

**СТРУКТУРА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ОКСИДОВ ЦИРКОНИЯ**

**Д.А. Зюзин, Э.М. Мороз, А.С. Иванова, А.Н. Шмаков**

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, пр. Лаврентьева 5, Новосибирск,  
630090, Россия*

*E-mail: zyuzin@catalysis.nsk.su*

В настоящее время изучению свойств оксидов циркония и материалов на их основе уделяется много внимания. Это связано с широкой областью применения этих материалов – в частности, в качестве катализаторов и носителей. Особый интерес для катализа представляют низкотемпературные высокодисперсные и аморфные модификации оксида циркония.

Существует несколько методов приготовления оксида циркония, в частности, из водных растворов цирконилхлорида и цирконилнитрата. Особенностью формирования оксидов циркония из цирконилхлоридов является сохранение, как в растворе, так и в массивных образцах, структурного фрагмента – тетрамера из катионов циркония. Нами исследованы гидроксиды и оксиды циркония с другим предшественником – цирконилнитратом.

Образцы получали осаждением из раствора азотнокислого цирконила водным раствором аммиака (1:1) при pH 7 (образцы 1, 2) и 9 (образцы 3, 4), при температуре  $70 \pm 2^\circ\text{C}$ , с последующими стадиями фильтрации, промывки осадков дистиллированной водой до отсутствия нитратов в фильтре. Осадки сушили на воздухе, затем в сушильном шкафу при  $110^\circ\text{C}$  в течение 12–14 часов (образцы 1, 3). Термическую обработку проводили в токе осушенного воздуха при  $380^\circ\text{C}$  в течение 4 часов (образцы 2, 4).

Рентгеновские дифракционные картины были получены на дифрактометре высокого разрешения на станции синхротронного излучения в Сибирском Центре (ИЯФ СО РАН) с использованием на дифракционном пучке кристалл-монокроматора Si (1.1.1), выделяющего  $\lambda=0.695\text{\AA}$  и обеспечивающего степень монохроматизации излучения  $\Delta\lambda/\lambda \sim 10^{-4}$ . Сканирование проводили в интервале углов от 5 до  $135^\circ$  (по  $2\theta$ ), с шагом  $0.1^\circ$  с накоплением 5 секунд в точке. Кривые радиального распределения электронной плотности (РРЭП) рассчитывали по методике [1].

Дифракционные картины показали, что размер областей когерентного рассеяния в образцах, высушенных при температуре  $110^\circ\text{C}$ , не превышает  $15\text{\AA}$ . При температуре  $380^\circ\text{C}$  происходит кристаллизация кубической и моноклинной фаз.

## ОР-II-6

Как следует из кривых РРЭП образцов, высушенных при 110°C, размеры областей когерентного рассеяния не превышают 10–15Å, что совпадает с данными, полученными из дифракционной картины. Из кривых РРЭП также следует, что уже при 110°C формируется остов структуры ZrO<sub>2</sub>: расстояние Zr–O равно 2.14Å, Zr–Zr – 3.4Å. Структурной особенностью этих образцов являются уменьшенные межатомные расстояния и координационные числа.

Моделирование кривых РРЭП образцов, прокаленных при 380°C, показывает, что катионные подрешетки кубической и моноклинной фаз не содержат вакансий, а практически все расстояния, соответствующие в этих фазах расстояниям цирконий-кислород, характеризуются большими координационными числами кислорода по цирконию. Это свидетельствует о том, что при прокаливании образуются моноклинная и кубическая фазы диоксида циркония, в которых катионная подрешетка уже сформировалась, а анионная подрешетка все еще содержит остаточные ОН-группы.

---

[1] E.M. Moroz, Rus. Chem. Rev., 61 (1992) 188.

## SR-TAD: A NEW METHOD FOR CATALYST INVESTIGATION

**J. Dmytrzyk, A. Kotarba, A. Barański**

*Faculty of Chemistry, Jagiellonian University, Ingardena 3, 30-060 Krakow, Poland  
E-mail: dmytrzyk@chemia.uj.edu.pl*

In order to improve the catalytic properties of industrial catalysts (efficiency, long-life, selectivity, etc.) usually the small amount of additional substances — promoters — are added [1]. Alkali metals are one of the most commonly used. Styrene synthesis, ammonia synthesis, and steam reforming are typical examples of the processes where alkali promotion is of the crucial importance.

Despite much research has been made [2] on alkali promoted surfaces the role of promoters and their impact on catalysts performance remain unclear. This is mainly due to the difficulties in investigating a low abundance of the alkali promoters (less than few per cent). The recently developed approach to help this problem is SR-TAD: species resolved thermal alkali desorption. The method is based on the three physical effects: surface ionization [3], field ionization [4] and electron thermal emission [3]. Measurements consist in the monitoring of desorbing fluxes of alkali atoms (ground and excited states) and ions as a function of temperature and electric field. The complementary measurements of thermoemitted electrons are also accomplished. Next, using the Arrhenius equation (or Richardson–Duschman one in the case of electrons) a graph of logarithm of desorbing signal versus temperature reciprocal can be drawn. The bonding energies of alkali atoms ( $E_0$ ) and ions ( $E_+$ ) to the catalyst surface and its work function ( $\Phi$ ) value can be determined (with an error smaller than 1 %) from a linear part of the graphs. In contrast to earlier alkali promotion studies, the thermodesorption measurements may be conducted in vacuum and high pressure of reacting mixtures in near-catalytic conditions. The results are interpreted in terms of Schottky energy cycle  $\Phi - IP = E_0 - E_+$  ( $IP$  – ionisation potential).

The obtained desorption parameters permit to address the following issues:

- alkali promoter surface stability [5],
- kinetics of promoters loss [6],
- surface promoter ionisation resulting in electronic promotion [7],
- catalyst deactivation by poisoning and industrial usage [8],
- the interaction with the catalyst support and the active phase [7],

## OP-II-7

• identification of particular catalyst phases (by comparison with the results obtained for model systems) and phase transition on the catalyst surface [9].

Each of these aspects will be illustrated with typical results referring to model systems (Cs/C, K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) as well as industrial catalysts (for ammonia synthesis and steam reforming).

**Acknowledgement:** This study is supported by KBN grant No. 4T09B 039 22.

---

## REFERENCES

- [1] W.D. Mross, *Catal. Rev. – Sci. Eng.*, 25 (1983) 637.
- [2] M. Bowker: *The Chemical Physics of Solid Surfaces*, Vol. 6, chapter 7, Elsevier, Amsterdam 1993.
- [3] A. Kotarba, M. Hagström, K. Engvall, J. B. C. Pettersson, *React. Kinet. Catal. Lett.*, Vol. 63, No.2 (1998) 219.
- [4] K. Engvall, A. Kotarba, L. Holmlid, *Catal. Lett.*, 26 (1994) 101.
- [5] A. Kotarba, J. Dmytryk, U. Narkiewicz, A. Barański, *React. Kinet. Catal. Lett.*, Vol. 74, No. 1, 143 (2001)
- [6] M. Hagström, U. Jäglid, J. B. C. Pettersson, *Appl. Surf. Sci.*, 161 (2000) 291.
- [7] A. Kotarba, J. Dmytryka, W. Raróg-Pilecka, Z. Kowalczyk – submitted to *Appl. Surf. Sci.*
- [8] A. Kotarba, J. Dmytryk, U. Narkiewicz, A. Barański, *React. Kinet. Catal. Lett.* Vol. 74, No. 1, 143 (2001)
- [9] A. Kotarba, I. Kruk, Z. Sojka, *J. Cat.*, 210 (2002)

## ОКИСЛЕНИЕ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ В ГЛИОКСАЛЬ. ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ КАТАЛИЗАТОРА ПОД ДЕЙСТВИЕМ РЕАКЦИОННОЙ СМЕСИ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПРОМОТОРОВ

Князев А.С.\*, Водянкина О.В.\*\*

*\*Институт химии нефти СО РАН, Томск*  
*\*\*Томский государственный университет, Томск*  
*E-mail: kas854@mail.ru*

Глиоксаль (этандиаль) – высокоактивное бифункциональное органическое соединение, широко используемое в получении полимерных материалов, гетероциклических соединений и др. Процесс синтеза глиоксаля парциальным окислением этиленгликоля на металлических серебряных катализаторах реализуется в адиабатическом режиме при температуре 750-900 К и характеризуется высокой конверсией (90-93%) и селективностью по глиоксалью (60-70%).

Воздействие реакционной смеси приводит к значительному изменению состояния поверхности массивного серебряного катализатора. По мере обработки поверхности серебра в условиях реакции наблюдается образование макроканалов, зачехление поверхности продуктами углеотложения нитевидной структуры, существенно меняющие дизайн катализатора и его каталитическую активность [1]. Анализ состояния поверхности серебряных катализаторов, обработанных в условиях процесса, близких к промышленным, методами рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и растровой электронной микроскопии (РЭМ) показал наличие градиента концентрации продуктов углеотложения как по слою катализатора вдоль потока реакционной смеси, так и по объему гранулы катализатора.

Предотвратить проникновение углерод-кислородных структур в объем кристаллической решетки серебра (в последствии приводящее к образованию продуктов углеотложения) можно с помощью нанесения на поверхность катализатора тугоплавкой пленки солей. При этом большое значение имеет природа вводимого соединения, которое должно выступать в роли промотора, интенсифицирующего протекание процесса в сторону образования целевого продукта – глиоксаля. Введение неорганических промоторов на основе соединений фосфора и бора позволяет целенаправленно менять свойства катализатора, повышая его активность за счет перераспределения активных центров.

Методом РЭМ показано, что после введения в состав серебра катализатора фосфор- и борсодержащих соединений поверхность катализатора в процессе обработки

## ОР-II-8

реакционной смесью не претерпевает столь значительной перестройки, как на непромотированных образцах. Несмотря на длительную обработку в условиях высокотемпературного процесса, на поверхности промотированных образцов не наблюдается образование сквозных каналов и отложения углеродсодержащих продуктов. Это может быть связано с образованием стеклоподобных неорганических солей, покрывающих поверхность серебряного катализатора и препятствующих проникновению в приповерхностную область углерод-кислородных структур. О снижении скорости диффузии кислорода в объем кристаллической решетки серебра свидетельствуют каталитические данные по влиянию парциального давления кислорода на селективность процесса по глиоксалу, где обнаружен сдвиг максимального значения селективности в сторону более высокого содержания кислорода в реакционной смеси.

Сравнение каталитической активности промотированных и непромотированных образцов серебра показало, что введение промотора позволяет значительно увеличить как селективность по глиоксалу (на 15-20%), так и конверсию этиленгликоля (на 5-7%). Это может быть связано с формированием на поверхности промотированного катализатора большего количества активных центров, ответственных за селективное превращение этиленгликоля в глиоксаль. В работе обсуждается механизм реструктурирования поверхности промотированного катализатора. Предполагается, что уникальная способность фосфорсодержащих солей к ионной проводимости обуславливает быстрое формирование необходимой структуры активных центров поверхности.

Выражаем благодарность за съемку электронных микрофотографий к.х.н. Саланову А.Н.

Руководители: д.х.н., профессор Курина Л.Н., д.х.н. Боронин А.И.

---

<sup>1</sup> Vodyankina O.V., Kurina L.N., Boronin A.I., Salanov A.N., Koscheev S.V., Yakushko V.T. Physicochemical investigation of the copper and silver catalysts of the ethylene glycol oxidation // J. Molecular Catalysis. - 2000. - V.158. - №1. - P.381-387.

## THE STRUCTURE OF Zr(IV) COMPLEXES IN SOLUTIONS AS PRECURSORS FOR CERAMICS AND CATALYSTS SYNTHESIS

V.V. Kanazhevsky, V.P. Shmachkova\*, N.S. Kotsarenko\*, D.I. Kochubey\*

*Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russia*

*\*Boriskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia*

Compounds of zirconium are used widely for ceramics and catalysts synthesis. They are traditionally prepared from solutions of zirconium inorganic salts and alcoxides. Many of them contain a number of polynuclear complexes; the composition and structure of which depend on different factors. Those complexes may be included in the sediment during precipitation. On varying the composition of solutions one can prepare oxides with the reset properties even at the step of solutions. Thus it is important to study the structure zirconium complexes in solutions of inorganic and organic zirconium compounds as precursor of solids.

Most frequently are used for synthesis inorganic zirconium water solutions of the next salts:  $ZrOCl_2 \times 9H_2O$ ,  $Zr(SO_4)_2 \times 4H_2O$ ,  $ZrO(NO_3)_2 \times 2H_2O$ . Organic one is usually used as zirconium butoxide:  $Zr(OC_4H_9)_4$ . Poly-nuclear complexes form in mentioned solutions. Reset state of these complexes usually depends on concentration, anion nature, pH and water to zirconium ratio in organic compounds.

Using EXAFS and SAXS methods  $ZrOCl_2$ ,  $Zr(SO_4)_2$  and  $ZrO(NO_3)_2$  inorganic salts aqueous solutions, and  $Zr(OC_4H_9)_4$  butyl alcohol solution were investigated. Concentration range of inorganic solutions was  $10^{-3} - 0.5$  M Zr. Their ageing period at the room temperature was long enough (up to twelve month). Zirconium butoxide solutions were prepared by dilution zirconium butoxide solution (concentration of  $ZrO_2$  0.3 g/ml) with butyl alcohol in 3, 5 and 10 times. Ageing time under review for these solutions won't within a week. Hydrolysis were held with ratio Zr:H<sub>2</sub>O up to 1:8. All operations with organic solutions were held in inert atmosphere to avoid hydrolysis of compounds. Spectra were measured in impermeable containers. The X-ray absorption spectra at the zirconium K-edge were measured according to the standard method at the EXAFS Station of the Siberian Centre of Synchrotron Radiation (Novosibirsk). For this purpose, the sample thickness was chosen to obtain  $\Delta\mu_x = 0.8$  for zirconium. For inorganic samples, the oscillating parts of absorption spectra ( $\chi(k)$ ) were analysed as  $k^3\chi(k)$  in the wavenumber range  $k = 3-16 \text{ \AA}^{-1}$  for organic samples range was a bit shorter up to  $13 \text{ \AA}^{-1}$ . The VIPER and EXCURV92 programs were used for data processing. The particles size distribution was studied with the method of small-angle X-ray scattering (SAXS) at the KRM-1 unit using  $CuK_\alpha$  radiation.

## OP-II-9

For water solutions Zr-O distance was measured close to 2.2 Å using EXAFS. It is typical for highly symmetric zirconium surroundings like in cubic dioxide. Two pairs of distances Zr-Zr were obtained: the first – approximately at 3.6 and 5.1 Å, the second at 3.3 and 4.7 Å. Moreover, comparison of the RDF (radial distribution function) curves for fresh and aged nitrogenous half molar solution shows us intensity changing for Zr-Zr distances. Furthermore it happens in pairs of distances simultaneously. Ratio of distances in pairs equals square root from two. This facts lets us assume that main structural unit in our complexes is a square with zirconium atoms in corners. These complexes are associated in flat particles with average thickness about 10 Å in solutions. To all appearance – from considerations of the crystallography basis and molecular mechanics modelling – we consider distance Zr-Zr 3.3 Å appears in flat square sides that formed by double oxygen bridges. Besides distance 3.6 Å appears when mentioned tetramers are connected together by single oxygen bridges.

The structure of zirconium oxichloride obtained via X-ray diffuse scattering was known previously. We found that all three inorganic salt water solutions have practically equivalent structures. The differences consist in the small change of the interatomic distances. That differences connected with the ligand acidity.

Three Zr-Zr distances observed by EXAFS: 3.3, 3.6 Å with the coordination numbers 2 and 3.9 Å with the coordination number 1. Also three groups of oxygen ligand connected with zirconium ions. From these data we suppose that one of the proper complex structure of zirconium butoxide in butyl alcohol solution is a flattened pyramid with zirconium atoms in corners bridged by double non-equivalent oxygen. One of the diagonals of that square formed by single oxygen bridge. Each zirconium has about 6-8 ligand. According to the SAXS data tetramers associate to the flat particles with diameter above 200 Å and average thickness about 17 Å. These particles are included in ligand cover. To all appearances progressively more association in flat direction (without any change of thickness) take place during ageing of the samples. Hydrolysis process gained with dissociation of the particles and subsequent transformation of the tetramer to zirconium dioxide-like structure.

In the work we also discuss community and difference of the structure of zirconium complexes in butyl alcohol and water solutions.

## ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕТАЛЛ-ПРОМОТОР В РУТЕНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА АММИАКА

Ю.В. Ларичев, Б.Л. Мороз, И.П. Просвирин, С.Н. Трухан, В.И. Бухтияров

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия*

В последнее время наблюдается повышенный интерес к низкотемпературному синтезу аммиака. Одним из наиболее перспективных катализаторов являются рутений, нанесенный на окись магния и промотированный солями щелочных металлов. Из литературы известно, что активность непромотированных катализаторов Ru/носитель в синтезе аммиака в зависимости от носителя изменяется в ряду: Ru/C < TiO<sub>2</sub>, < Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, < Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, < MgO [1-3], что свидетельствует о возможной модификации оксидами электронного состояния Ru. Без промотирования солями щелочных металлов активность рутениевых катализаторов очень низкая. Эффективность промоторов возрастает от Na к Cs [4,5], то есть с усилением их основных свойств.

Целью данной работы является изучение механизма модификации электронного состояния Ru за счет его взаимодействия с промотором, а также ее влияния на каталитические свойства металла в реакции низкотемпературного синтеза аммиака.

Образцы были приготовлены пропиткой окиси магния раствором хлорида рутения в ацетоне с последующей сушкой и восстановлением в токе водорода при T=450<sup>0</sup>C. Содержание рутения в образцах составляло порядка 5% вес. В качестве предшественника промотора был использован Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Нанесение проводилось пропиткой этанольным раствором, с последующим восстановлением в токе водорода при T=450<sup>0</sup>C. Размер частиц, согласно данным ПЭМ, составляет примерно 30-40 Å и при промотировании практически не менялся.

В работе было показано, что при промотировании Ru/MgO карбонатом цезия значение энергии связи Ru3d уменьшается с 280.5 до 279.8 эВ, что обусловлено появлением отрицательного заряда на дисперсных частицах рутения при их контакте с промотором, при этом активность катализатора в синтезе аммиака резко возрастает.

По данным ВИМС, РФЭС, ПЭМ промотор распределен не равномерно по грануле носителя, а симбатно с рутением, то есть имеет корочковое распределение. Нанесение цезия на носитель без рутения приводит к более равномерному распределению промотора по грануле окиси магния. Это различие объясняется тем фактом, что частицы рутения покрыты пленкой, состоящей из соединений цезия.

## ОР-II-10

распределению промотора по грануле окиси магния. Это различие объясняется тем фактом, что частицы рутения покрыты пленкой, состоящей из соединений цезия.

Сочетание РФЭС и ТПД позволило выявить значительные изменения поведения промотора в присутствии и отсутствии частиц рутения. Проведенный анализ фотоэлектронных спектров уровня Cs3d позволяет сделать предположение о различных валентных состояниях промотора.

Из полученных данных был сделан вывод о том, что промотирование осуществляется за счет донирования электронов рутению соединениями цезия. Увеличение электронной плотности на частицах рутения ускоряет адсорбцию азота, что приводит к достаточно высокой каталитической активности образца в реакции синтеза аммиака.

### Литература.

1. Aika K. and Ozaki A. Activation of nitrogen by alkali metal-promoted transition metal. III. On the adsorption of nitrogen over the alkali metal-promoted ruthenium catalyst. *J. Catal.*, 1974, 35, 61-65.
2. Urabe K., Aika K. and Ozaki A. Activation of nitrogen by alkali metal-promoted transition metal. VI. Hydrogen effect on isotopic equilibration of nitrogen and rate-determining step of ammonia synthesis on potassium-promoted ruthenium catalysts. *J. Catal.*, 1976, 42, 197-204.
3. Aika K., Shimazaki K., Hattori Y., Ohya A., Ohshima S., Shirota K. and Ozaki A. Support and promoter effect of ruthenium catalyst. I. Characterization of alkali-promoted ruthenium/alumina catalysts for ammonia synthesis. *J. Catalysis*, 1985, 92, 296-304.
4. Ozaki A. Development of Alkali-Promoted Ruthenium as a Novel Catalyst for Ammonia Synthesis. *Acc. Chem. Res.* (1981), 14, 16.
5. Aika K., Kawahara T., Murata S., Onishi T. Promoter Effect of Alkali Metal Oxides and Alkali Earth Metal Oxides on Active Carbon-Supported Ruthenium Catalyst for Ammonia Synthesis. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 63, (1990) 1221.

## ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОМ РФЭС ПРИРОДЫ УГЛЕРОДНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ НА ПОВЕРХНОСТИ Pt(111) ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ МЕТАНА И ЭТИЛЕНА

Пажетнов Е.М., Кощев С.В. Боронин А.И.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,  
пр. Ак. Лаврентьева, 5, 630090 Новосибирск, Россия  
Факс: (3832) 343056, E-mail: gosha@catalysis.nsk.su*

Дезактивация алюмоплатиновых катализаторов вследствие закоксовывания является одной из серьезных проблем в технологии их применения для переработки углеводородного сырья [1]. Для понимания механизмов закоксовывания целесообразно изучение углеродных адсорбционных слоев на активном компоненте в виде монокристаллов платины с помощью физических методов анализа поверхности.

В данной работе методами РФЭС и ТПР исследованы формы углеродных отложений в процессе взаимодействия метана и этилена с поверхностью монокристалла Pt(111) в широком температурном интервале температур 670-1370 К и давлений углеводородов. Полученные РФЭС-спектры сопоставлены со спектрами эталонных образцов углеродных аллотропов (алмаз, графит, нанотрубки). Воздействие этилена, так же как и метана при  $T > 900$  К приводит к различного типа графитоподобным отложениям на поверхности Pt(111).

Взаимодействие метана с поверхностью Pt(111) происходит эффективно при повышенных давлениях  $> 1$  Ра и температуре  $T > 670$  К и приводит к отложению углерода в виде островков графита, которые показывают высокую активность при их сжигании в кислороде. Отжиг поверхности при  $T > 1300$  К в атмосфере метана приводит к формированию однородного слоя графита на всей поверхности монокристалла платины вследствие эффективного «зашивания» пустых мест между островками графита. В этом случае ступенчатый характер поверхности монокристаллического диска Pt(111) (1 ступень на 100 ) не проявляется.

В случае воздействия этилена существование ступеней Pt(111), напротив, играет существенную роль и приводит к тому, что после отжига поверхности Pt(111) при  $T > 1300$  К происходит искривление островков графита за счет выхода сегрегированного углерода в области ступеней. В этом случае адсорбционная пленка становится фуллеритообразной.

Таким образом, установлено, что в зависимости от типа углеводорода и условий их воздействия на поверхности Pt(111) можно получить три основных типа графитовых отложений.

[1]. Буянов Р.А. Закоксование катализаторов. - Новосибирск, Наука, 1983. - 208 с.

## МЕХАНИЗМЫ ФОРМИРОВАНИЯ АДсорбЦИОННЫХ И ОКСИДНЫХ РЕКОНСТРУКТИВНЫХ СЛОЕВ В ПРОЦЕССЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КИСЛОРОДА С Pd(110)

Титков А.И., Саланов А.Н.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090, Новосибирск, пр. Академика  
Лаврентьева, 5, Россия  
E-mail: Titkov@catalysis.nsk.su*

Палладий является одним из основных компонентов катализатора для нейтрализации выхлопных газов автомобилей, которые в настоящее время составляют одну из главных экологических проблем в мире [1]. Широкое применение палладия в нейтрализаторах обусловлено его активностью как в реакциях окисления CO и углеводородов, так и в реакции восстановления NO. Этим объясняется повышенный интерес к исследованию закономерностей хемосорбции NO, CO, H<sub>2</sub> и O<sub>2</sub> на палладии. Анализ литературных данных показывает, что при низких давлениях O<sub>2</sub> (<10<sup>-7</sup> Торр) и температурах T ≤ 600 К механизмы взаимодействия кислорода с палладием детально изучены [2,3,6], тогда как при высоких давлениях O<sub>2</sub> ≥ (0,1-10 Па) и температурах T ≥ 600 К, т.е. условиях, близких к реальным условиям работы катализаторов-нейтрализаторов выхлопных газов, взаимодействие кислорода с палладием практически не исследовано.

Целью данной работы было исследование методами термодесорбционной масс-спектрографии (ТД) и математического моделирования процессов взаимодействия кислорода с монокристаллом Pd (110) в широком интервале давлений (P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 10<sup>-6</sup>–10 Па) температур (400 – 1200 К). Работа выполнена на сверхвысоковакуумном спектрометре LEED-240 (Varian), с квадрупольным масс-спектрометром Monitor 200D (VG) для записи ТД, и каталитической камерой для обработки образцов при высоких давлениях кислорода (10<sup>-5</sup>–10<sup>5</sup> Па).

Из анализа адсорбционных и десорбционных данных, полученных в широком интервале температур (400-1200 К) и давлениях кислорода (10<sup>-6</sup>–10 Па), и литературных данных, полученных методами STM, LEED, XPS, Δφ, LEELS [2-7] установили общую схему взаимодействия O<sub>2</sub> с Pd (110). При низких температурах (≤ 550 К) и низких давлениях O<sub>2</sub> (≤10<sup>-5</sup> Па) кислород диссоциативно хемосорбируется на поверхности Pd(110) с S<sub>0</sub>=0.7-0.8, при этом формируются упорядоченные цепные структуры, состоящие из одномерных рядов атомов палладия, и кислорода, занимающего в этих цепях энергетически выгодные threefold адсорбционные места,

(1x3) и (1x2) при покрытиях 0.3 и 0.5, соответственно. При нагревании образца данные структуры разлагаются, и кислород десорбируется  $\beta_2$  пиком с  $T_p=885$  К. С увеличением экспозиции кислорода ( $> 3$  L) формируются островки поверхностного оксида PdO, которые при нагревании разлагаются с выделением  $O_2$  низкотемпературным  $\beta_1$  пиком с  $T_p=770$  К ( $E_d=217$  кДж/моль по уравнению Редхеда для первого порядка). При дальнейшем увеличении давления кислорода ( $> 10^{-2}$  Па) образуется пленка поверхностного оксида PdO, при разложении которой кислород выделяется низкотемпературным пиком  $\beta_0$  с  $T_p=730$  К ( $E_d=203$  кДж/моль). Переход в область высоких температур ( $> 550$  К) существенным образом меняет характер взаимодействия  $O_2$  с Pd(110). Наряду с процессом адсорбции – десорбции  $O_2$ , образования – разложения поверхностного оксида PdO, хемосорбированный кислород внедряется в приповерхностный слой Pd и диффундирует в объем металла. Кроме того, при нагреве до высоких температур в спектрах ТД наблюдается высокотемпературный пик  $\beta_3$  ( $T_p=1200$  К), который может быть связан с выделением кислорода, растворенного глубоко в объеме палладия. Детальный анализ полученных кривых поглощения  $O_2$  и спектров ТД позволил установить механизмы процессов, протекающих при взаимодействии  $O_2$  с Pd (110) при  $P_{O_2}=10^{-6} - 10$  Па и температурах 400-1200 К. При низких давлениях  $O_2$  ( $\leq 10^{-4}$  Па) и температурах ( $< 550$  К) формируются реконструктивные цепные структуры за счет взаимодействия адсорбированных мобильных атомов палладия с хемосорбированными атомами кислорода. С увеличением  $P_{O_2}$  ( $> 10^{-4}$  Па) постепенно формируется пленка поверхностного оксида PdO за счет реконструкции цепных структур. При высоких  $P_{O_2}$  ( $> 10^{-2}$  Па) и температурах ( $> 550$  К) поверхностный оксид разрушается и кислород внедряется глубоко в объем палладия.

- 
1. R.M. Heck, R.J. Farrauto, Catalytic Air Pollution Control : commercial technology, Van Nostrand Reinhold, 1995
  2. I.Z. Jones, R.A. Bennett, M. Bowker, Surf. Sci. 439 (1999) 235.
  3. R.A. Bennett, S. Poulston, I.Z. Jones, M. Bowker, Surf. Sci. 401 (1998) 72.
  4. V.A. Bondzie, P. Kleban, D.J. Dwyer, Surface Science 347 ( 1996) 319
  5. M. Peuckert, J. Phys.Chem. 89(1985)2481
  6. F.P. Leisenberger, G. Koller and all, Surface Science 445 (2000) 380
  7. Саланов А.Н., Дис. канд. хим. наук. –Новосибирск: Ин-т катализа, 1988

**ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ КАК МЕТОД ОЦЕНКИ  
КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ ГИДРОГЕЛЕВЫХ  
ОКСИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ  $\text{Cu}^{2+}$  В ОКИСЛЕНИИ  
ГИДРОКСИАРЕНОВ**

**Микушина Ю.В., Харчук В.Г., Петров Л.А., \*Булдакова Л.А., \*Янченко М.Ю.**

*Институт органического синтеза УрО РАН, Екатеринбург, Россия*

*\*Институт химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, Россия*

Ранее авторами показано, что присутствие гидрогелей оксидов элементов оказывает существенное влияние на ход и параметры окислительной трансформации гидроксиаренов. Гидратированные оксиды элементов представляют собой подвижные высокоорганизованные структуры, обладающие развитой системой водородных связей, полярными оксидными связями. Эти и другие особенности гидрогелей приводят к способности не только сорбировать на своей поверхности реагенты, но и изменять их свойства и реакционную способность, приводящую к изменению скорости реакции окисления и повышению ее селективности.

В работе осуществлено сопоставление начальных скоростей окисления триметилгидрохинона (модель гидроксиарена) в растворе и изменения окислительно-восстановительного потенциала иона меди при сорбции на гидрогелях ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$  и  $\text{ZrO}_2$ ). Окисление гидроксиарена проводили с участием и без участия ионов  $\text{Cu}(2+)$ , а также с введением и без введения в реакционную среду гидрогелей. Потенциалы окисления-восстановления меди для данных условий были определены вольтамперометрически с использованием угольно-пастового электрода. Для подготовки электрода образец геля высушивали до воздушно-сухого состояния при температуре не более 105 градусов, точную навеску геля вводили в состав угольно-пастового электрода и изучали процессы электрохимического окисления и восстановления ионов меди, сорбированных из раствора на гель, введенный в угольно-пастовый электрод. Полученные потенциалы также сравнивали со значениями для меди, предварительно сорбированной на гель, который затем вводили в электрод, как описано ранее. После выдержки в растворе в течение 15 минут потенциалы в том и другом случае совпали. Начальное изменение потенциала мы связываем с гидратацией образовавшегося ксерогеля. Сравнение проводили относительно потенциалов

окисления-восстановления ионов меди на угольно-пастовом электроде, в который гели не вводились. Данный метод позволяет проводить изучение изменения окислительной активности ионов меди(II) в условиях, приближенных к условиям протекания реакции окисления гидроксиарена.

Установлено, что изменение скорости реакции определяется изменением потенциала восстановления  $\text{Cu(II)} \Rightarrow \text{Cu(I)}$ . В случае, когда восстановление меди протекает не в две, а в одну стадию ( $\text{Cu(II)} \Rightarrow \text{Cu(0)}$ ), изменения в скорости реакции не наблюдается. Зафиксировано, что изменение начальной скорости окисления гидроксиарена ( $W_0$ ) прямо пропорционально изменению потенциала восстановления  $\text{Cu(II)} \Rightarrow \text{Cu(I)}$ .

Полученные данные позволяют сделать вывод о перспективности использования вольтамперометрии при изучении механизма реакций с участием катализаторов - переносчиков, особенно в условиях их адсорбции на индифферентных и неиндифферентных носителях.



## **Секция III**

**Кинетика и моделирование  
каталитических реакций и  
реакторов**

## **Section III**

**Kinetics and modeling of catalytic  
reactions and reactors**



## ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ АММИАКА НА ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Сутормина Е.Ф., Кузьмин В.А.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
Новосибирск 630090, пр. Академика Лаврентьева, 5, Россия  
E-mail: selen@ catalysis.nsk.su*

Оксиды переходных металлов обладают высокой активностью и селективностью в реакции окисления аммиака до NO. Известно, что в промышленных условиях реакция окисления аммиака на платиновых сетках, которые являются наиболее эффективными катализаторами данной реакции, протекает во внешнедиффузионном режиме [1]. Однако неясно, справедливо ли это для блочных оксидных катализаторов, активно используемых в настоящее время в промышленности в качестве второй ступени.

В данной работе исследованы катализаторы на основе оксида железа в виде фрагментов блоков диаметром 26 мм длиной 16, 33 и 49 мм, содержащие различное количество оксида алюминия в качестве структурообразующего модификатора. Эксперименты по окислению аммиака осуществляли в кварцевом реакторе при атмосферном давлении и температуре 650-950°C. Скорость газового потока составляла 0.3-0.9 м/с, концентрацию аммиака в исходной смеси варьировали от 1 до 9%. Для определения концентраций NH<sub>3</sub> и NO использован спектрофотометрический метод анализа в режиме on-line. Пробы отбирались непосредственно после блоков, отбор проб и анализ проводился при температуре 250°C, чтобы избежать дальнейшего взаимодействия между аммиаком и NO.

Показано, что добавление оксида алюминия к исходному оксиду железа несколько уменьшает селективность катализатора по NO, причем степень превращения аммиака остается постоянной. Существует максимум селективности при температуре блока около 875°C. Обнаружена зависимость степени превращения аммиака от скорости газового потока, что свидетельствует о влиянии внешней диффузии на скорость протекания реакции. Наблюдается слабая зависимость скорости реакции от температуры: рассчитанная кажущаяся энергия активации равна 1.02 ккал/моль. Вычисленный порядок реакции по аммиаку составляет 0.97. Таким образом, можно уверенно предположить, что реакция окисления аммиака на железоксидных катализаторах протекает в диффузионной области.

1.Апельбаум Л., Темкин М.И., Ж. Физ. Хим. 1948, Т.22, С.179.

**ДИНАМИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В ГЕТЕРОГЕННОМ КАТАЛИЗЕ**

**Лепехина Н.В., Плакидкин А.А.**

*Томский политехнический университет, Ленина 30, 634050, Томск, Россия*

*E-mail: vezunchick@yandex.ru*

При изучении химического взаимодействия атомов с неорганическими твердыми веществами был замечен неизвестный ранее динамический эффект [1]. Динамический эффект - это сила, которая действует в среде атомарного газа на подложку, на одну сторону которой нанесен катализатор.

Динамический эффект возникает при гетерогенной рекомбинации атомов, поэтому возникновение динамического эффекта возможно только если происходит адсорбция атомов и их последующая рекомбинация на поверхности катализатора.

Для кислотно-основного гетерогенного катализа оказался удачным подход переноса представлений о природе каталитического действия кислот в растворах на случай протекания реакций на поверхности твердых кислот [2]. Основной трудностью кислотно-основного гетерогенного катализа является определение типа, силы и числа кислотных центров. В этой связи представляет интерес использование динамического эффекта на катализаторах для определения их кислотных центров. Если динамический эффект на катализаторе наблюдается при адсорбции атомов водорода, то их более естественно отождествлять с бренстедовскими кислотными центрами, а если при адсорбции атомов азота – с льюисовскими. Определение зависимости динамического эффекта от температуры катализатора позволяет сделать вывод о силе и концентрации кислотных центров определенного вида.

Одним из достоинств предложенного метода является то, что корреляция силы кислотных центров с каталитической активностью имеют ясную химическую природу, что позволяет использовать эти корреляции для целей прогнозирования каталитического действия.

---

[1] Лисецкий В.Н. Динамический эффект при гетерогенной рекомбинации атомов. Томск.: Издательство ТГУ, 1996. 200 с.

[2] Паукштис Е.А. Инфракрасная спектроскопия в гетерогенном кислотно-основном катализе. Новосибирск.: Наука, 1992. 254 с.

## К ВОПРОСУ ИЗУЧЕНИЯ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗА ТЕХНОЛОГИЕЙ АЭРОЗОЛЬНОГО КАТАЛИЗА

М.А. Гликин<sup>1</sup>, Д.А. Кутакова<sup>2</sup>, И.М. Гликина<sup>3</sup>

<sup>1</sup>ООО Научно-технический центр «Химмодерн», Северодонецк, Украина

<sup>2</sup>Государственный научно-исследовательский и проектный институт химических технологий «Химтехнология», Северодонецк, Украина

<sup>3</sup>Восточно-Украинский национальный университет

Северодонецкий технологический институт,

93400, Луганская обл., Северодонецк, Украина

E-mail: [glikin@sdtcom.lg.ua](mailto:glikin@sdtcom.lg.ua)

Данная работа относится к технологии аэрозольного катализа – новому направлению в развитии газофазных гетерогенно-каталитических процессов. Конкретно рассматривается реакция окисления природного газа.

Для аэрозольного катализа характерна определенная каталитическая система, которая состоит из каталитически активного вещества и инертного материала, находящихся в нестационарном состоянии. Она обеспечивает равнодоступность активной поверхности, повышает активность катализатора на 4-5 порядков и уменьшает его затраты в 2-5 раз, а также устраняет внутридиффузионные стадии реакций. По данной технологии аэрозольного катализа в лаборатории и на опытных и опытно-промышленных установках осуществлены процессы: глубокого и парциального окисления органических и неорганических соединений, восстановления, винилирования, крекинга, хлорирования и дегидрохлорирования, обезвреживания промышленных отходов различного агрегатного состояния. Для того, чтобы более точно и с меньшими затратами исследовать кинетические характеристики реакций, была разработана методология и создана лабораторная безградиентная установка с виброслоем катализатора. На первом этапе показана идентичность кинетических зависимостей, полученных как на проточной, так и на безградиентной установках на примере уксусной кислоты и дихлорэтана, основной составляющей промышленного стока производства винилхлорида.

Реакция окисления природного газа лежит в основе решения энергетических проблем ряда химических производств. Исследования проводили в аэрозоле оксида железа (III). Были исследованы реакции глубокого окисления природного газа и смеси его с водородом и аммиаком.

### ОР-III-3

Получены зависимости скорости реакции от концентрации катализатора и содержания природного газа в реакционной смеси, частоты колебания реактора, содержания примесей. Ниже приведена одна из зависимостей не характерных для традиционного катализа и показывающая влияние концентрации катализатора на скорость реакции.

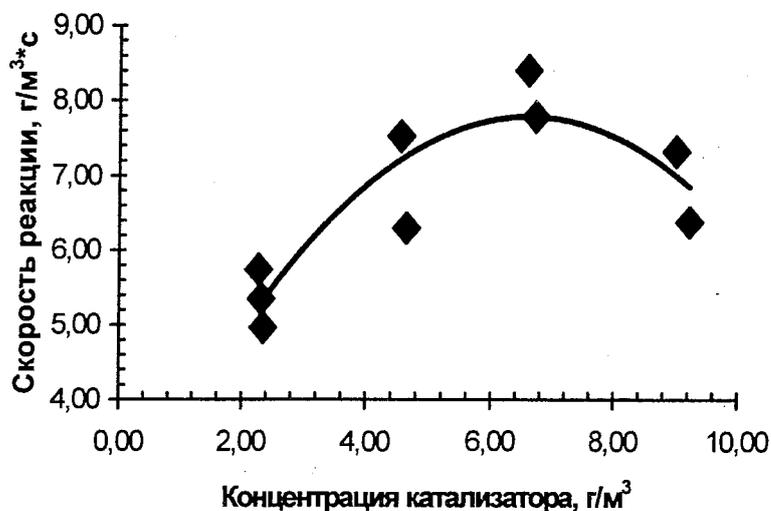


Рис. 1. Зависимость скорости реакции от концентрации катализатора для процесса окисления природного газа в безградиентном реакторе, работающем в условиях аэрозольного катализа.

На представленной зависимости можно обнаружить три области протекания данной реакции: область насыщения системы катализатором, оптимальную область реакции и ее торможение избытком катализатора.

Результаты, полученные в условиях технологии аэрозольного катализа, находятся в согласии с известными принципами катализа, но проявляются и новые свойства каталитической системы. При этом основную роль играют наноразмерные частицы катализатора и их свойства в условиях механоактивации *in situ*.

## СТАЦИОНАРНАЯ КИНЕТИКА ПЕРОКСИДАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ В ПРИСУТСТВИИ ИНДОЛИЛ-3-УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Рогожина Т.В., Рогожин В.В.\*

*Якутский медицинский институт, Якутск, Россия*

*\*Якутская государственная сельскохозяйственная академия, ул. Красильникова, 15,*

*677007, Якутск, Россия*

*E-mail: vrogozhin@mail.ru*

Пероксидазное окисление аскорбиновой кислоты изучено в работе [1]. Показано, что окисление АК зависит от числа молекул субстрата, взаимодействующих с окисленными формами пероксидазы. Если с ферментом связываются более одной молекулы субстрата, то последующее каталитическое превращение АК ускоряется.

ИУК ингибирует пероксидазу в реакциях окисления аскорбиновой кислоты. Поэтому нами был исследован характер ингибирования пероксидазы ИУК при связывании одной молекулы АК в активном центре фермента. Показано, что зависимости обратных начальных скоростей пероксидазного окисления АК имеют вид семейства прямых, пересекающихся на оси ординат, что соответствует конкурентному типу ингибирования. Данный тип ингибирования указывает на то, что ингибитор и субстрат могут связываться в одном и том же месте активного центра фермента. При этом между субстратом и ингибитором наблюдается конкуренция за центр связывания. Пероксидазное окисление АК, при связывании двух и более молекул субстрата, сопровождалось неконкурентным характером ингибирования пероксидазы ИУК. То есть ингибитор связывается вдали от участка связывания второй молекулы АК, однако его связывание на поверхности белка нарушает нормальное взаимодействие субстрата с активным центром фермента [2].

Связывание ИУК с пероксидазой в реакциях конкурентного ингибирования достаточно прочное и составляет 5,4-20,5 мкМ, что соизмеримо с величинами констант связывания аскорбиновой кислоты и *o*-дианизидина, для которых константы Михаэлиса при pH 4,5-7,0 равны 6,1-11,5 и 5,5-20 мкМ соответственно [1,3]. В реакциях неконкурентного ингибирования ИУК связывается с пероксидазой в 3,2-10,2 раза лучше, чем связывание второй молекулы АК. При этом величины констант ингибирования в реакциях неконкурентного ингибирования при pH 4,5-7,0 для ИУК равны 27,3-34,6 мкМ.

#### ОР-III-4

Таким образом, связывание ингибитора практически не зависит от рН, тогда как значения величин  $K_{m2}$  для АК изменяются в пределах от 88 до 353 мкМ [1].

Исследование зависимостей  $\lg k_{cat}/K_m$  от рН для пероксидазного окисления одной молекулы аскорбиновой кислоты и двух молекул АК не позволяет определить природу функциональных групп активного центра, принимающих в катализе АК. Аналогичная закономерность отмечается и на кривых  $\lg K_i$  от рН для констант конкурентного и неконкурентного ингибирования, причем величины констант конкурентного ингибирования практически не зависели от рН, тогда как значения констант неконкурентного ингибирования понижались в диапазоне рН 5-6 с возрастанием в кислой и нейтральной областях рН.

Таким образом, используя ИУК можно предположить место локализации участка связывания молекул АК в активном центре пероксидазы. По-видимому, таким участком является дистальная область активного центра пероксидазы. Связывание ИУК в этой области при низких концентрациях субстрата создает конкуренцию за участок связывания, проявляемую в реакциях пероксидазного окисления АК, когда в активном центре фермента связывается по крайней мере одна молекула субстрата.

При связывании двух и более молекул АК с пероксидазой наблюдается ускорение реакции окисления АК, что, возможно, вызвано кооперативными взаимодействиями между участками связывания этих двух молекул субстрата. Использование ИУК позволяет высказать предположение, что участки связывания молекул АК пространственно удалены, проявлением этого является неконкурентный характер ингибирования пероксидазы ИУК при окислении АК в присутствии второй молекулы субстрата. При этом связывание ИУК в активном центре пероксидазы создает препятствие для протекания реакции пероксидазного окисления АК. Однако ингибитор проявляет неконкурентный характер ингибирования при окислении двух и более молекул АК. Это, возможно, обусловлено отрицательным кооперативным влиянием различных участков активного центра пероксидазы.

1. Рогожин В.В., Верхотуров В.В. Биохимия.-1997.-Т.62.-С1678-1682.
2. Уайт А., Хендлер Ф., Смит Э., Хилл Р., Леман И. Основы биохимии.- М.:Мир, 1981.-Т.1.-С.264-265.
3. Лебедева О.В., Угарова Н.Н., Березин И.В. Биохмия.-1977.-Т.42.-С.1372-1379.

## ОКИСЛЕНИЕ МЕТАНА В КВАРЦЕВЫХ И КЕРАМИЧЕСКИХ ТРУБКАХ

Слептерев А.А., Цырульников П.Г., Сальников В.С.

*Омский филиал Института катализа им. Г.К. Борескова, ул. Нефтезаводская 54,  
644040 Омск, Россия  
E-mail: tsyr@mail.ru*

Значение природного газа как перспективного энергоносителя приобретает все больший интерес. В качестве примера можно назвать каталитические процессы сжигания метана в газотурбинных установках [1] и в каталитических нагревательных элементах различного назначения. Особый интерес вызывает дожигание метана в вентвыбросах из шахт при использовании реверс-процесса с утилизацией тепла [2]. При этом тепло экзотермической реакции аккумулируется в реакторе, и температуры в нем могут достигать 800°–1000°С. В таких условиях уже возможно протекание гомогенного окисления метана в промежутках между крупными зернами катализатора, в слое керамических колец Рашига и на их поверхности, а также в пустом объеме, который может быть в некоторых схемах реакторов. Для создания реакторов со слоями катализатора и инертной насадки важно получить полную кинетическую модель окисления метана с учетом как гетерогенного окисления на поверхности катализатора и на поверхности инертной насадки, так и гомогенного окисления в свободном поровом пространстве насадки.

По разработанной методике были проведены эксперименты по гомогенному окислению метана в кварцевых и керамических трубках разных диаметров, при различных временах контакта и различных температурах.

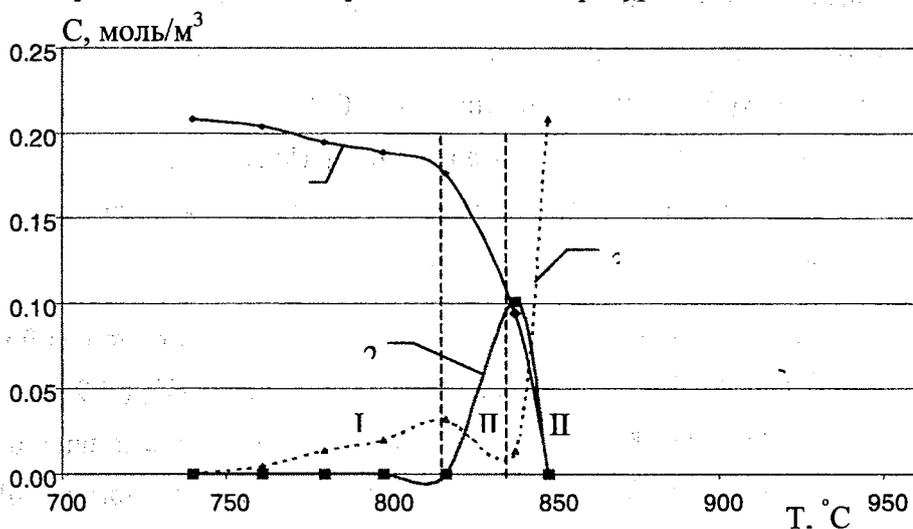
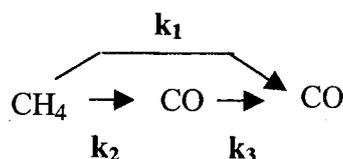


Рис. 1. Общий вид зависимостей превращения метана (1), образования оксида углерода (2) и диоксида углерода (3).

## ОР-III-5

Типичная кривая превращения метана в координатах  $C_{CH_4} - T$  представлена на рис.1, крив. 1). Наблюдается образование большого количества CO, концентрация которого проходит через максимум, приходящийся на узкую область степеней превращения метана - 70÷80% (рис.1, крив.2). Образование других продуктов неполного окисления метана (углеводороды  $C_2$ ) составляет не более 2÷3% от исходной концентрации метана и приходится на ту же температурную область, что и для начала образования CO. Кривая образования  $CO_2$  имеет максимум и минимум (рис. 1, крив. 3), при этом минимум образования  $CO_2$  почти всегда соответствует конверсии метана 40÷60%.

При выводе кинетической модели гомогенного превращения метана использовали три основные кинетические зависимости, показанные на рис. 1 – превращения  $CH_4$ , образования CO и  $CO_2$  в соответствии с общей схемой протекания реакции:



где  $k_1$  – константа скорости прямого глубокого окисления метана,  $k_2$  и  $k_3$  – константы скорости образования и расходования оксида углерода.

Было предположено, что реакции с константами  $k_1$ ,  $k_2$  первого порядка и подчиняются уравнению вида:  $k = k_0 \exp(-E/RT) C_{\text{тек}}$ . Поскольку кривая 3 имеет ярко выраженный минимум (граница области II и III на рис. 1), соответствующий наличию метана, CO и отсутствию  $CO_2$ , то на основании этого было предположено, что в данной точке протекает реакция окисления метана только в CO. С другой стороны протекание реакции окисления метана в области I при малых степенях превращения метана в  $CO_2$  и отсутствие образования CO соответствует окислению метана только в  $CO_2$ .

На основании приведенных выше предположений представляется возможным вычисление констант  $k_1$ ,  $k_2$ . Кинетика окисления CO в  $CO_2$  была изучена нами отдельно и из полученной кинетики было определено значение  $k_3$ . Полученные данные в первом приближении позволили описать кинетику гомогенного окисления метана в кварцевых и керамических трубках.

[1] Marcus F.M., Zwinkels, Sven G. Jaras, P. Govind Menon, Catalytic Materials for High – Temperature Combustion, Catal. Rev. – Sci. Eng., v.35, N3, p.p. 319 – 358, (1993).

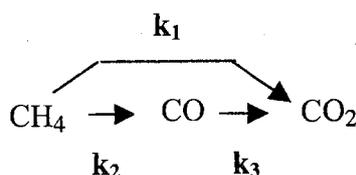
[2] A.S. Noskov, L.L. Gogin, O.P. Klenov, V.S. Lakhmostov, Catalytic heat units to process coalbed methane vented emissions, In: Coalbed methane: forecasting, monitoring, utilization. Preprint in Russian // Coalbed Methane Center. – 1995. – N 1 – 3. p.21.

## ГОМОГЕННОЕ ОКИСЛЕНИЕ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА В КЕРАМИЧЕСКИХ ТРУБКАХ

Слептерев А.А., Цырульников П.Г., Сальников В.С.

*Омский филиал Института катализа им. Г.К. Борескова,  
ул. Нефтезаводская 54, 644040 Омск, Россия  
E-mail: tsyr@mail.ru*

Для построения полной кинетической модели окисления метана на катализаторе при температурах от 800°C и выше необходимо учитывать как гетерогенное окисление на поверхности катализатора, так и гомогенное окисление в свободном поровом пространстве насадки. На основе проведенных экспериментов по исследованию кинетики окисления метана в пустых кварцевых и керамических трубках была предложена схема процесса:



Как видно, в этот механизм входит реакция окисления монооксида углерода до диоксида углерода. Поэтому для определения  $k_3$  была отдельно исследована кинетика этой реакции в керамических трубках. Эксперименты по гомогенному окислению монооксида углерода были проведены для трубок разных диаметров, при разных временах контакта и при различных температурах. Отмечено малое влияние исходной концентрации CO на значение степени превращения, что может свидетельствовать о порядке реакции близком к первому. Кроме того, степень превращения мало зависит от диаметра трубки, т.е. гетерогенная составляющая реакции мала. Для реакции первого порядка имеем:  $X = 1 - \exp(-k_3\tau)$ . Для определения  $k_3$  были определены зависимости  $X_{\text{CO}}\text{-}\tau$  для различных времен контакта  $\tau$ . Проводя сечения этих зависимостей для различных температур, получали средние значения конверсии CO от времени контакта при данной температуре. Отсюда была определена аррениусовская зависимость для скорости реакции окисления CO и затем оценены  $E_{\text{акт3}}$  и  $k_{03}$ .

Эти значения параметров затем были использованы в кинетической модели реакции гомогенного окисления метана.

## РЕШЕНИЕ ОБРАТНОЙ ЗАДАЧИ ДЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, ХАРАКТЕРИЗУЮЩИХСЯ МНОЖЕСТВЕННОСТЬЮ СТАЦИОНАРНЫХ СОСТОЯНИЙ

Патмар Э.С., Кольцов Н.И.

*Чувашский государственный университет, Чебоксары, Россия  
E-mail: koltsov@chuvsu.ru*

Одной из актуальных проблем кинетики является решение обратной задачи - нахождения механизма и параметров по известным кинетическим кривым (совокупности монопараметрических зависимостей скорости реакции от концентраций реагирующих веществ для исследуемой реакции) [1]. В случае единственного стационарного состояния (СС) данная задача решается стандартными методами оптимизации [2]. В случае множественности СС (МСС), при которой различным значениям скорости реакции соответствуют одни и те же концентрации реагирующих веществ, решение обратной задачи значительно усложняется. На сегодняшний день не существует подходов, позволяющих эффективно решать эту задачу. Для ее решения нами разработан подход, включающий следующие этапы.

1) Для исследуемой реакции строятся все возможные механизмы ее протекания. Для этого указываются основные и возможные промежуточные вещества, максимальная молекулярность стадий (как правило, она должна быть не выше трех). На основе этих данных программа "строит" все возможные стадии реакции, из которых экспериментатор исключает те стадии, которые физически не реализуемы. Далее, на основе брутто реакции и возможного числа стадий, а также их совместимости программа строит все возможные механизмы реакции [3]. Отметим, что результаты работы программы могут быть достаточно объемными. Так, для реакции каталитического окисления СО программа построила более пятнадцати различных бимолекулярных стадий и на их основе "сконструировала" до пятидесяти различных возможных механизмов реакции.

2) Производится исключение механизмов, которые не могут реализовывать структурные особенности экспериментально полученных кинетических кривых, например, кривых, обладающих различными формами проявления МСС [4]. Под структурными особенностями подразумевается число особых точек - точек максимума, ветвления и самопересечения, а также число СС. Программа определяет структурные особенности для введенных в компьютер экспериментальных кинетических кривых.

На основе этих данных выбираются механизмы, для которых могут быть реализованы кинетические кривые соответствующей структуры.

3) Для каждого из оставшихся механизмов проводится построение "общего портрета", под которым подразумевается описание всех возможных изменений кинетической кривой при монопараметрическом варьировании одного из параметров (одной из констант скоростей стадий) и фиксированных значениях других параметров. Отметим, что точное описание того, как изменяется кинетическая кривая при изменении данного параметра, существенно зависит от значений других параметров системы. Однако, влияние этого параметра (при неизвестных значениях других параметров) не произвольно, а осуществляется, как правило, единообразно (например, при изменении параметра происходит сдвиг кривой влево или вправо, вверх или вниз, может происходить увеличение или уменьшение расстояния между особыми точками и т. д.). В ходе этого анализа используется параметрическая форма задания кинетической кривой  $r(C_A)$  в виде зависимостей  $r(p)$  и  $C_A(p)$ , где  $p$  - параметр. При этом, в случае МСС, происходит переход от многозначной зависимости  $r(C_A)$  к однозначным зависимостям  $r(p)$  и  $C_A(p)$ , что упрощает анализ.

4) Проводится численный поиск параметром стационарных кинетических моделей соответствующих механизмов с применением известных методов оптимизации [2] и информации, полученной в результате вышеописанного анализа. Осуществляется выбор кинетической модели и соответствующего механизма, характеризующихся наименьшим отклонением расчетных и экспериментальных кинетических кривых.

Данный метод реализован на языке Паскаль. Метод использован для исследования механизмов реакций окисления CO и H<sub>2</sub> на платиновых металлах.

#### Литература:

1. Спивак С.И., Горский В.Г // ДАН СССР. 1981. Т. 257. №2. С. 412 - 414.
2. Бахвалов Н.С., Жидков Н.П., Кобельков Г.М. Численные методы. М.- СПб.: Физматлит, 2000. 622 с.
3. Alexeev B.V., Koltsov N.I., Keil F.J.// Hungarian Journal of Industrial Chemistry. 2001 Vol. 29. № 2. P. 81-86.
4. Koltsov N.I., Keil F.J.// Hungarian Journal of Industrial Chemistry. 2001 Vol. 29. № 1. P. 27-34.



## **Секция IV**

**Химические процессы в катализе.  
Катализ в защите окружающей  
среды**

## **Section IV**

**Chemical Processes in Catalysis.  
Environmental catalysis**

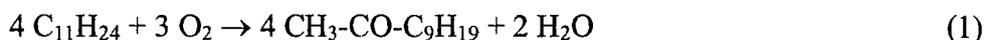


**НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ЖИДКОФАЗНОЕ  
ОКСИГЕНИРОВАНИЕ УНДЕКАНА В ПРИСУТСТВИИ  
КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ  
ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ**

**Баяхметова Б.Б., Шокорова Л.А., Жубанов К.А., Мойса Р.М.**

*НИИ Новых химических технологий и материалов, при КазНУ им. аль-Фараби,  
Алматы, ул. Карасай-батыра 95<sup>а</sup> Казахстан,  
E-mail: ludmila\_sh@nets.kz.*

Катализ комплексами металлов переменной валентности представляет собой весьма перспективный способ получения ряда кислородсодержащих соединений. Нами изучена кинетика жидкофазного окисления ундекана кислородом в растворе диметилформамида при температуре 30 – 50°C в присутствии катализаторов на основе комплексных соединений меди (II) и кобальта (II), модифицированных соединениями олова (II):



Реакция протекает без индукционного периода с селективностью по метилнонилкетону до 97%.

Подробно изучены кинетические закономерности окислительного процесса (1) в манометрической установке при давлении кислорода  $9.3 \cdot 10^4$  Па. Необходимо отметить, что кинетика окисления ундекана в представленных системах отличается от систем, изученных ранее [1]. Изменился характер кинетических зависимостей - аутокаталитический вид сменился на нисходящий. Впервые 8-10 минут кинетические зависимости имеют участки стационарных скоростей. При окислении субстрата на глубину 15-20% реакция окисления ундекана прекращается вследствие дезактивации катализатора. Происходит распад комплекса и окисление Sn(II) до Sn(IV).

На основании кинетических, спектральных и потенциометрических данных эффект Sn (II) объясняется в рамках многомаршрутного механизма реакции вытеснения донорных лигандов, таких как Cl<sup>-</sup>, в комплексах меди (II) или кобальта (II) с образованием гетероядерного комплекса [Cu(II) – Sn(II)] или [Co(II) – Sn(II)]. В результате в растворе появляется соединение, обладающее высокой каталитической активностью. Это предположение оправдано и с точки зрения имеющихся литературных сведений.

Установлено, что комплекс Cu(II)-Sn(II) активнее, чем Co(II)-Sn(II) в процессе окисления ундекана. Предложено уравнение скорости реакции (1), адекватно

## ОР-IV-1

активностью. Это предположение оправдано и с точки зрения имеющихся литературных сведений.

Установлено, что комплекс Cu(II)-Sn(II) активнее, чем Co(II)-Sn(II) в процессе окисгенирования ундекана. Предложено уравнение скорости реакции (1), адекватно описывающее процесс, включающее в себя текущие концентрации катализатора, субстрата и окислителя. Определены кинетические и термодинамические характеристики процесса.

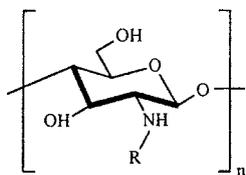
[1] Шокорова Л.А., Мойса Р.М., Жубанов К.А., Чанышева И.С., Баяхметова Б.Б., Жидкофазное низкотемпературное окисление алканов молекулярным кислородом// Вестник КазГУ, сер. хим. –2001, №2(22), с. 174-178.

## HETEROGENIZED TRANSITION METAL COMPLEXES WITH CHITOSAN AND ITS DERIVATIVES AS NEW ENVIRONMENTALLY FRIENDLY OXIDATION CATALYSTS

**N.V. Kramareva, A.V. Kucherov, E.D. Finashina,  
A.Yu. Stakheev, and L.M. Kustov**

*Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Leninsky prospect 47,  
Moscow, 119991, Russia  
E-mail: nkramareva@mail.ru*

Chitosan, i.e. N-deacetylated chitin (poly(1-4)N-acetyl- $\beta$ -D-glucosamine), is a biodegradable polysaccharide containing different functional groups. It is well known that this polymer demonstrates unique adsorption ability toward many metal cations and atoms of the Periodic Table. Thus, this system being capable of strongly binding of different ions now



attracts growing attention in view of its utilization for the removal of cations of heavy metals from dilute aqueous solutions [1-2]. Systems prepared by the immobilization of cations by the chitosan matrix can be considered as environmentally friendly catalysts. Surprisingly, few publications focused on the application of chitosan-supported metal

complexes in heterogeneous catalytic processes [3], although transition metal ions and complexes immobilized on the polymer supports combine advantages of homogeneous and heterogeneous catalysts.

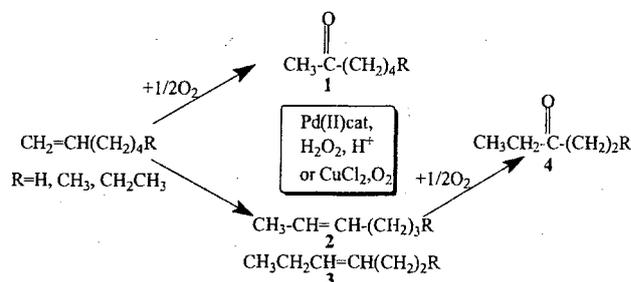
The aim of this study is to prepare various chitosan-supported catalysts (based on Cu, Co, and Pd), to study the morphology and properties of these catalysts, and to carry out the catalytic tests of the redox sites immobilized on a chitosan matrix in oxidation processes such as the oxidation of *o*- and *p*-quinones and olefins.

Heterogenized copper and cobalt-chitosan samples were investigated by ESR, FTIR and UV-VIS methods. They are active and stable catalysts for liquid-phase oxidation of *o*- and *p*-dihydroxybenzenes. There is direct evidence that the matrix of heterogenized chitosan is able to stabilize and retain isolated  $\text{Cu}^{+2}$  and  $\text{Co}^{2+}$  ions in highly unsaturated coordination state, in contrast to homogeneous systems demonstrating metal-hydroquinone complexation with a negligible yield of quinones. Intermediate quinhydrone formed at the initial stage of oxidation seems to yield a stable molecular complex with the amino groups of heterogenized metal complex. The redox transformations of the active sites upon catalysis or prolonged boiling in water are not accompanied by copper leaching from the chitosan matrix, and the catalyst reoxidation by  $\text{H}_2\text{O}_2$  leads to 100% recovery of the metal.

The homogeneous oxidation of terminal olefins into carbonyl compounds catalyzed by Pd(II) salts is well known as the Wacker process [4]. In this study, we synthesized various

## OP-IV-2

heterogenized complexes of palladium with chitosan and its derivatives as macroligands. The structures of palladium complexes were investigated by elemental analysis, SEM, FTIR, ESR, XPS, and EXAFS and we found that the palladium atom is coordinated to chitosan rings via amino and hydroxyl groups and has coordination vacancies for the catalytic activity. The complexes were used for the oxidation of terminal olefins (hexene-1, heptene-1, and octene-1) in aqueous solutions in the presence of palladium cooxidants.



Substrate Catalyst	Hexene-1				Heptene-1					
	Conversion, %	Yield, %				Conversion, %	Yield, %			
Pd impregnation	52	1	2	3	4	22	1	2	3	4
		29	11	7	5		20	1	1	-
	Selectivity, %				Selectivity, %					
	1	2	3	4	1	2	3	4		
Pd template	28	1	2	3	4					
		20	5	3	-					
	Selectivity, %				Selectivity, %					
	1	2	3	4	1	2	3	4		
		72	18	10	-					

We found that the heterogenized process has characteristics similar to the classical homogeneous Wacker-process, the selectivity and product distribution depending on the structure of a palladium complex. Thus, we achieved some success in heterogenizing the conventional homogeneous Wacker-process.

[1]. R.-S. Juang, F.-C. Wu, and R.-L. Tseng, *Wat. Res.* 33 (1999) 2403.

[2]. K. Inoue, K. Yoshizuka, and K. Ohto, *Analytica Chimica Acta* 388 (1999) 209.

[3]. G. Paradossi, E. Chiessi, F. Cavalieri, D. Moscone, and V. Crescenzi, *Polym. Gels Networks* 5 (1997) 525.

[4] I.I. Moiseev.  $\pi$ -Complexes in liquid-phase olefin oxidation. *Nauka, Moscow*, 1970 (in Russian)

## ГАЛЬВАНОКОАГУЛЯЦИОННОЕ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЕ ФЕНОЛСОДЕРЖАЩИХ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Жалсанова Д.Б., Батоева А.А., Рязанцев А.А.\*

*Байкальский институт природопользования СО РАН  
670042, Улан-Удэ, ул. Сахьяновой, 6, Россия  
E-mail: abat@binm.baikal.net*

*\*Сибирский государственный университет путей сообщения, 630047, Новосибирск,  
ул. Д. Ковальчук, 191, Россия  
E-mail: raastu@online.sinor.ru*

Работа направлена на решение научной проблемы, связанной с физико-химическим изучением сложных техногенных систем, процессов взаимодействия загрязняющих компонентов с веществами, используемыми при обработке воды, а именно механизмов химической детоксикации водных растворов фенола и его производных в процессе их гальванокоагуляционной очистки.

Фенолы относятся к категории «Экологически высоко опасных веществ» и являются высокотоксичными соединениями, оказывающими неблагоприятное воздействие на жизнедеятельность живых организмов и растений водоемов, причем оно проявляется уже при незначительных концентрациях. Поэтому представляется важным поиск эффективных методов обезвреживания водных растворов фенолов. Одним из перспективных направлений в этой области является, на наш взгляд, метод гальванокоагуляции, основанный на использовании эффекта микрогальванопары, возникающего при пропускании воды через активную загрузку – Fe-C [1]. При гальванокоагуляции в одном устройстве происходят анодное окисление железа до  $Fe^{2+}$  и  $Fe^{3+}$ , образование гетерополикатионов и сложных гидроксокомплексов в результате гидролиза при определенных значениях pH среды, сорбция загрязняющих веществ на свежесозданных гидроксо соединениях и их коагуляция. При наличии в реакционной зоне окислителей, например  $H_2O_2$ , в процессе гальванокоагуляции (ГК) протекают реакции с участием реагента Фентона ( $Fe^{2+}-H_2O_2$ ), приводящие к глубокой деструкции органических примесей.

Цель данной работы – изучение закономерностей гальванокоагуляционного обезвреживания фенолсодержащих водных растворов. Объектами исследования являлись модельные растворы фенола, гидрохинона и пирокатехина. Изучение процессов ГК проводили в аппарате с загрузкой из смеси железной стружки и кокса в присутствии пероксида водорода (ПВ) и без него.

В работе [2] нами было показано, что оптимальные условия для каталитического окисления фенола пероксидом водорода в процессе ГК в присутствии соединений

### ОР-IV-3

железа реализуются при рН 3-3.5. В этих условиях наблюдается полная деструкция фенола при 1-минутной продолжительности процесса ГК и расходе ПВ 50-70 % от стехиометрии. При более высоких значениях рН и расходе окислителя  $\leq 50$  % от стехиометрии, создаются условия для наблюдения промежуточных продуктов окисления фенола. Согласно данным ВЭЖХ сначала образуются пирокатехин и гидрохинон, а далее окисление сопровождается образованием хинонов, карбоновых кислот и продуктов полной минерализации фенола, что согласуется с литературными данными. Кроме того, промежуточные продукты окисления фенола могут сорбироваться на поверхности гидроксидов железа, образующихся в процессе ГК. Сам фенол в обработанной воде не обнаружен.

Установлено, что ортозамещенный дифенол в процессе ГК без добавления ПВ удаляется из водного раствора путем сорбции на гидроксидах железа, при этом происходит окисление пирокатехина кислородом воздуха до соответствующего хинона. Иная картина получена для растворов гидрохинона. При ГК без ПВ происходит процесс окисления гидрохинона в растворе, при этом наблюдается неполная деструкция дифенола до п-бензохинона. Данные подтверждаются результатами хроматографического анализа.

При ГК обработке модельных растворов п-бензохинона происходит эффективная сорбция последнего на образующихся гидроксидах железа. В процессе ГК с добавлением окислителя  $H_2O_2$  в спектре обработанного раствора п-бензохинона исчезает полоса поглощения в области 245-247 нм, что свидетельствует о полном разрушении хиноидной структуры в режиме окислительной деструкции.

Таким образом, результаты экспериментов по гальванокоагуляционной обработке модельных растворов пирокатехина, гидрохинона и п-бензохинона свидетельствуют о том, что данный метод позволяет полностью удалять фенолы из водных растворов по сорбционно-каталитическому механизму.

#### Литература:

1. Патент РФ № 2057080. Способ очистки сточной воды и устройство для его осуществления / А.А. Рязанцев, А.А. Батоева. – Оpubл. 27.03.96. Бюл. № 9.
2. Жалсанова Д.Б., Батоева А.А., Рязанцев А.А., Ханхасаева С.Ц. Окислительная деструкция органических загрязнителей сточных вод методом гальванокоагуляции // Химия в интересах устойчивого развития, 1998. – т.6, № 5-6. – с. 409-415.

## ЭТЕРИФИКАЦИЯ Н-БУТИЛОВОГО СПИРТА УКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ В ПРИСУТСТВИИ $H_3PW_{12}O_{40}$ , ЗАКРЕПЛЕННОЙ НА МЕЗОПОРИСТЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Тимофеева М.Н., Матросова М.М., Ильинич Г.Н., Решетенко Т.В., Авдеева Л.Б.,  
Квон Р.И., Чувилин А.Л., Буднева А.А., Паукштис Е.А., Лихолобов В.А.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, просп. Акад. Лаврентьева 5,  
Новосибирск, 630090, Россия  
E-mail: timofeeva@catalysis.nsk.su*

Гетерополикислоты (ГПК), являющиеся сильными брэнстедовскими кислотами, находят широкое применение как гомогенные и гетерогенные кислотные катализаторы. В последнее время значительно возрос интерес к нанесенным ГПК, поскольку их активность нередко не уступает активности массивных ГПК [1]. Многие пористые материалы широко используются в качестве подложек для ГПК ( $SiO_2$ , активированные угли (АУ),  $MgF_2$ ,  $Al_2O_3$ ). При нанесении ГПК на носитель кислотные центры ГПК ослабляются в ряду носителей:  $SiO_2 > Al_2O_3 > АУ$ . В случае ГПК/АУ ослабление кислотных центров на поверхности угля, вероятнее всего, связано с сильным взаимодействием молекул ГПК с поверхностными группами угля. На это указывает необратимая адсорбция ГПК на угли в количестве ~5-10% (в расчете на носитель). Несмотря на пониженную кислотность протонных центров, в ряде реакций ГПК/АУ являются достаточно активными катализаторами [2].

В настоящее время известно огромное количество углеродных материалов (УМ) различной структуры, среди которых особое место занимают каталитический волокнистый углерод (КВУ), получаемый разложением углеводородов в присутствии катализаторов на основе переходных металлов подгруппы железа. Варьируя параметры синтеза можно целенаправленно изменять структурные и текстурные характеристики КВУ [3]. Большой интерес для создания нового класса катализаторов представляет фиксация на поверхности пористых УМ гетероатомов азота, приводящая к образованию С-N структур пиридинового и пирролового типа, ароматических аминов ( $C-NH_2$ ) и других N-содержащих групп [4]. Благодаря мезопористой структуре КВУ и модифицированный атомами азота КВУ (N-КВУ) рассматриваются как перспективный материал для использования в адсорбционно-каталитических превращениях объемных субстратов.

В работе была изучена адсорбция  $H_3PW_{12}O_{40}$  (ГПК) мезопористыми углеродными носителями (КВУ, N-КВУ) из метанольных растворов. Установлено, что

## ОР-IV-4

до 10% масс. ГПК адсорбируется на поверхность КВУ необратимо. Такой характер адсорбции указывает на сильное взаимодействие адсорбата (молекул ГПК) с поверхностными группами угля (карбонowymi, лактоновыми и т.д.) с образованием межмолекулярной водородной связи с  $\pi$ -электронным взаимодействием. Показано, что на адсорбцию ГПК на поверхность N-КВУ, оказывают влияние поверхностные N-содержащие центры. Изучены кислотно-каталитические свойства систем ГПК/N-КВУ в реакции этерификации *n*-бутилового спирта уксусной кислотой ( $[\text{BuOH}]/[\text{HOAc}] = 1/15$  моль/моль,  $80^\circ\text{C}$ ). Показано, что при нанесении ГПК сила протонных центров, определенная как величина протонного сродства (РА), понижается. Каталитическая активность ГПК/N-КВУ зависит от природы N-содержащих групп на поверхности носителя и понижается с увеличением концентрации пиридиноподобных групп.

1. *Кожевников И.В.* // Успехи химии. 1993. **62**. № 5. 510.
2. *Wu Yue, YeXingkai, Yang Xiangguang, Wang Xinping, Chu Wenling, Hu Yucui.* // Ind. Eng. Chem. Res. 1996. **35**. 2546.
3. *L.B. Avdeeva, T.V. Reshetenko, Z.R. Ismagilov, V.A. Likhobolov.* // Appl. Catal. A. 2002. **228**. 53.
4. *Kvon R.I., Il'inich G.N., Chuvilin A.L., Likhobolov V.A.* // J. Mol. Catal. A: Chemical. - 2000. - V. 158. - P.413-416.

## КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЕ ЖИДКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ОТХОДОВ ПРЕДПРИЯТИЙ АТОМНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

**Карпенко В.И., Шевелев А.М.\*, Пестряков А.Н., Островский Ю.В.\*\***

*Томский политехнический университет, Томск*

*\*Северский государственный технологический институт, Северск*

*\*\*ВНИИПИЭТ, Новосибирск*

*E-mail: karpenko\_vita@mail.ru*

Переработка облученного ядерного топлива приводит к накоплению значительного количества радиоактивных отходов различного происхождения.

Жидкие радиоактивные отходы, содержащие органические вещества, имеют сложный физико-химический состав. Наиболее трудно перерабатываемые – это экстрагенты и их разбавители, загрязненные ураном, плутонием и продуктами их деления. На большинстве предприятий атомной отрасли из-за отсутствия технологии переработки эти отходы либо накапливаются в емкостях, либо закачиваются в глубинные скважины, либо сжигаются в открытом пламени. Все три способа признаны мировой общественностью, небезопасными, представляющими потенциальную угрозу окружающей среде.

Целью данной работы является:

Разработка каталитической технологии для утилизации жидких органических отходов, содержащих фосфорорганические соединения и загрязненных радиоактивными нуклидами, путем полного окисления органической фазы до безвредных соединений и сорбции радиоактивных компонентов на зерне катализатора.

Из-за невозможности прямого каталитического пиролиза экстракционной смеси, в следствии сильного отравления катализатора оксидами фосфора, можно обозначить два направления достижения поставленной цели: подбор наиболее стойкого к отравлению фосфором катализатора и разработка технологического процесса, при котором катализатор не участвует в окислении фосфорсодержащей органики.

Для выбора и исследование эффективности работы катализаторов, а также для выбора оптимальных режимов работы промышленных каталитических реакторов нами были получены и исследованы катализаторы различного типа и состава. Исследуемые катализаторы относятся к нанесенным катализаторам. Их отличительная особенность в том, что активная фаза нанесена на носитель: инертную подложку –  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$ , цеолиты различных типов. В работе, так же, были рассчитаны энергии активации

## ОР-IV-5

каталитических реакций для исследуемых катализаторов и проанализирована возможное воздействие радиоактивного излучения на процесс каталитического окисления.

В работе также представлена разработанная каталитическая технология пиролиза экстракционных смесей.

Технологический процесс проводится в три стадии:

- разделение экстракционной смеси на две фазы: разбавитель и трибутилфосфат;
- окисление разбавителя в псевдооживленном слое катализатора, с включением оксидов радиоактивных металлов в кристаллическую решетку катализатора;
- пиролиз трибутилфосфата на инертных частицах, с использованием тепла от окисления разбавителя из каталитического реактора.

## ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПЛАТИНОСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ КОНВЕРСИИ Н-ПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Напалков А.С., Джавадян Ю.В., Назмутдинов Д.Г.

*Кафедра химической технологии переработки нефти и газа, Самарский  
государственный технический университет, Самара, Россия  
E-mail: chtogr@sstu.edu.ru*

Процессы изомеризации нормальных парафиновых углеводородов занимают заметное место в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. В нефтехимии изомеризация используется для получения изобутана и изопентана – сырья для синтеза изопренового каучука, для процесса алкилирования и как полупродукт при получении метилтретбутилового эфира – высокооктановой добавки к товарным бензинам. В нефтепереработке применяются процессы изомеризации легкой бензиновой фракции, депарафинизации дизельной фракции с целью снижения температуры застывания, изомеризации твердых углеводородов с целью получения масел.

С целью создания высокоактивной каталитической композиции для изомеризации нормальных парафиновых углеводородов была синтезирована серия катализаторов, представляющих собой цеолитсодержащий оксидноалюминиевый носитель, пропитанный раствором соединения платины.

В качестве носителя использовали алюминатный гидроксид непрерывного осаждения производства Новокуйбышевского завода катализаторов и сверхчистые гели гидроксида алюминия производства фирмы SASOL. Эти гидрогели получены гидролизом алкоголята алюминия, который, в свою очередь, был получен из высокочистого металлического алюминия.

Цеолитсодержащие оксидноалюминиевые носители были приготовлены методом соэкструзии. Экспериментально были выбраны условия пропитки носителей раствором платинохлористоводородной кислоты в присутствии конкурента, позволяющие получать равномерное распределение платины по грануле носителя.

Экспериментально показано, что катализаторы на основе сверхчистого геля гидроксида алюминия марки SB обладают более высокой изомеризирующей активностью. Если для синтеза носителя использовать смесь гидрогелей – SB и BT – это позволяет проводить изомеризацию при более низкой температуре.

Наряду с целевой реакцией изомеризации парафиновых углеводородов в интервале температур 260 – 320°C протекают побочные реакции гидрокрекинга, а

## ОР-IV-6

иногда – ароматизации. Были предприняты попытки снижения крекирующей активности. Показано, что добавки некоторых элементов снижают выход продуктов крекинга.

Синтезированные катализаторы были испытаны на микроимпульсной установке в процессе изомеризации н-гексана с анализом продуктов реакции на хроматографе. Лучшие образцы были испытаны на лабораторной проточной установке под давлением водорода в процессах изомеризации легкой бензиновой фракции. Было получено заметное повышение октанового числа испытанной фракции при незначительном газообразовании. В депарафинизации гидроочищенной дизельной фракции наблюдалось снижение температуры застывания на 10 – 17°С при выходе стабильного изомеризата на уровне 85 – 90%.

## ГЕТЕРОГЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ КОМПЛЕКСНОЙ ОЧИСТКИ ДЫМОВЫХ ГАЗОВ

Иванова Ю.В.

*Саратовский государственный университет, Саратов, Россия*

*E-mail: IvanovaUW@info.sgu.ru*

В ряду важнейших задач, решаемых химической промышленностью, особое место занимает интенсификация производства при обеспечении экологической безопасности. Эта задача не может быть решена без разработки и внедрения принципиально новых материалов и технологий.

В настоящее время подавляющее большинство химико-технологических процессов непосредственно связано с использованием в той или иной мере гетерогенного катализа.

В данной работе исследованы медь- и никельсодержащие катализаторы с различной концентрацией активного компонента (таблица).

**Таблица.** Состав и свойства исследованных катализаторов

№	Катализатор	Состав катализатора, % мас.	Метод приготовления катализатора
11	Cu, Ni/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cu - 3.0 Ni - 2.0	Пропитка $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> раствором ацетата меди и нитрата никеля
22	Cu, Ni/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cu - 2.0 Ni - 3.0	

Катализаторы получены методом пропитки носителя  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> из смеси водных растворов ацетата меди и нитрата никеля. Носитель пропитывался в растворе активного компонента в течение 50 часов при температуре 20°C и высушивался при T=100°C в течение 1 часа.

Эксперименты по селективному восстановлению оксидов азота и окислению оксида углерода (II) в присутствии алюмоникельмедных катализаторов показали, что образец (2), содержащий 2% Cu и 3% Ni, менее активен в окислительно-восстановительной детоксикации газовых выбросов, чем образец (1), содержащий 3% Cu и 2% Ni.

Катализатор 2% Cu, 3% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> проявляет невысокую активность по конверсии NO<sub>x</sub> и CO в области температур T=200-300°C. Лишь при T > 300°C степень превращения вредных компонентов превышает 50%.

## ОР-IV-7

Алюмоникельмедный катализатор, содержащий 3% Cu, 2% Ni/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, обладает активностью в процессе комплексной очистки газов и при температуре T=300°C степень конверсии NO<sub>x</sub> достигает 100%.

Влияние предварительной активации катализатора на его свойства исследовано в условиях восстановительной и окислительной обработки контактов перед опытом. Установлено, что активация в токе водорода способствует формированию на поверхности катализатора центров, более активных в осуществлении реакции совместного обезвреживания оксидов углерода и азота. Окислительная активация в токе воздуха приводит к снижению степени очистки газов от NO. Следовательно, в процессе комплексной очистки отработавших газов автотранспорта от CO и NO<sub>x</sub> активными являются контакты, имеющие на поверхности металлические частицы меди и никеля.

В работе проведено исследование влияния состава очищаемого газа на активность каталитической системы. Кроме оксида углерода (II) и оксида азота (NO) в реакционную смесь вводился метан. Выбор метана обусловлен возможным образованием его в процессах горения любого вида топлива и химической инертностью молекулы CH<sub>4</sub>, требующей для глубокого окисления высокоактивных катализаторов.

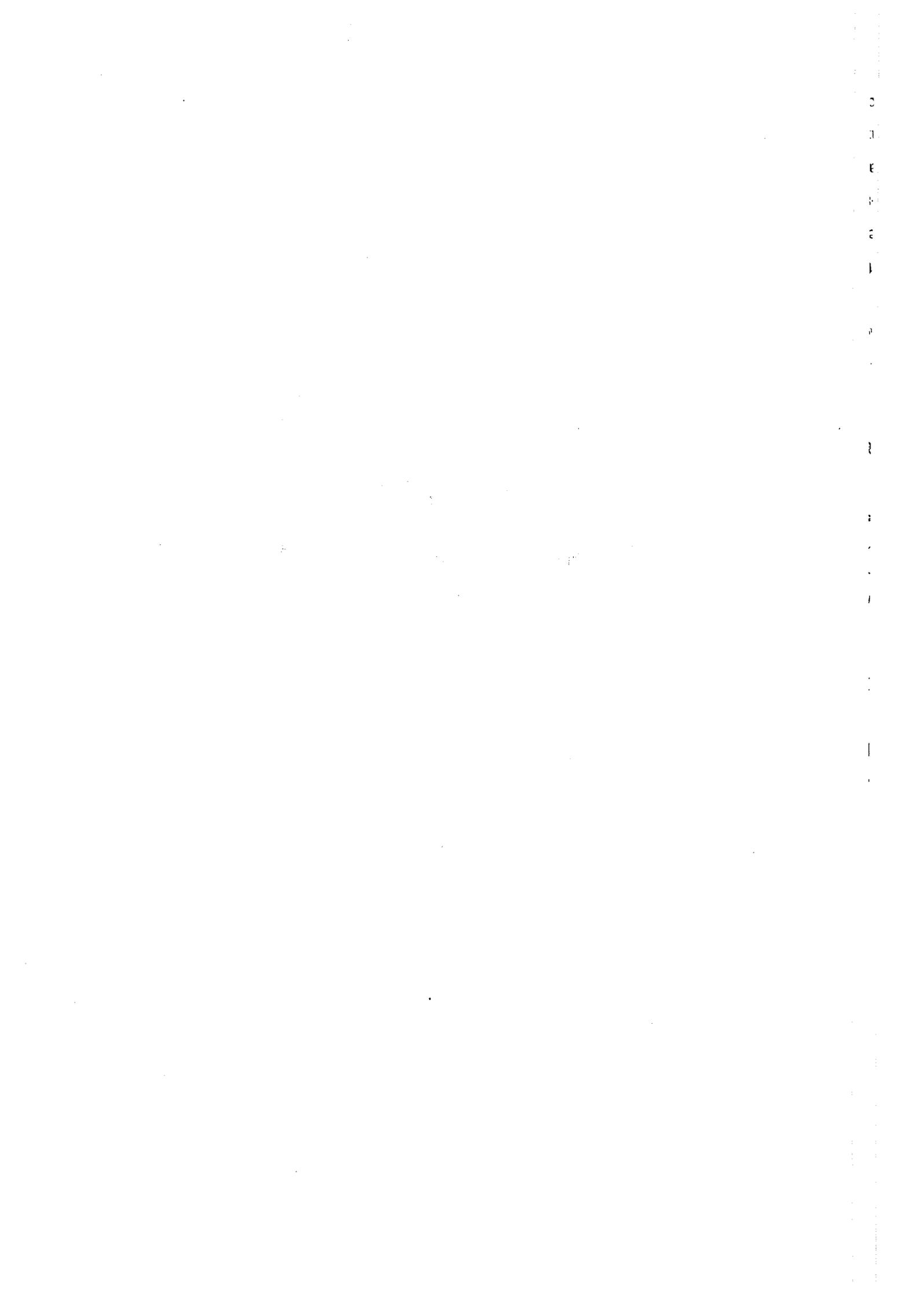
Установлено, что введение в состав исходной смеси метана приводит к снижению активности катализатора, о чем свидетельствует уменьшение степени превращения оксидов азота и углерода в интервале температур T=100-300°C. Полученные результаты свидетельствуют, что метан является слабым восстановителем оксидов азота, что и приводит к снижению активности катализатора в процессе комплексной очистки газов.

### **Выводы:**

1. Изучена каталитическая активность биметаллических алюмоникельмедных гетрогенных систем различного состава. Показано преимущество применения катализатора с большим содержанием меди при очистке газов от оксидов азота и углерода.

2. Установлено, что восстановительная активация катализаторов предпочтительнее окислительной, так как на поверхности катализаторов активными являются металлические центры Cu и Ni в реакции окисления монооксида углерода до углекислого газа и восстановления оксидов азота до молекулярного азота.

**POSTERS**  
**СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ**



## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ АЦЕТОНА ДЕГИДРИРОВАНИЕМ ИЗОПРОПИЛОВОГО СПИРТА

Агамалиева Ф.М., Аджамов А.К.

*Азербайджанская государственная нефтяная академия,  
Баку, Азербайджанская Республика  
E-mail: AgamalievaFarida@mail.ru*

Ацетон широко используется в различных отраслях промышленности. Существуют различные методы его получения, в том числе – дегидрированием изопрпилового спирта на различных катализаторах [1]. Данный способ актуален для условий Азербайджанской республики, располагающей значительными ресурсами изопрпилового спирта. Достоинство этого метода, по сравнению с кумольным, заключается в возможности получения ацетона более высокой степени чистоты.

Выполнен анализ работ, посвященных данному способу получения ацетона и установлено, что основными недостатками их являются высокая температура процесса (500-550°C) и низкая конверсия изопрпилового спирта [2].

Термодинамическими исследованиями установлено, что при выборе соответствующих условий ацетон может быть получен при значительно более низких температурах, что упростит и удешевит процесс. Важное значение имеет также выбор оптимального катализатора. При этом выход ацетона может достигать 90%.

На основании предварительных исследований установлено, что процесс дегидрирования изопрпилового спирта целесообразно осуществлять на  $Me/Me_xO_y$  катализаторе. Подобран соответствующий катализатор промышленного образца.

Выполнены экспериментальные исследования для установления влияния режимных факторов (температуры и времени контакта) на выходные показатели процесса дегидрирования изопрпилового спирта. Температура варьировалась в диапазоне (100-300°C), а время контакта (0,5–2с). Опыты проводились при атмосферном давлении. Полученные жидкие и газообразные продукты подвергались хроматографическому анализу на хроматографе Crom-5.

Было установлено, что в исследуемой области выход ацетона изменяется в пределах 52-75%. При этом селективность изменяется в пределах 55-85%, а величина конверсии достигает 95-98%. Среди попутных продуктов наблюдается непредельный кетон, простой эфир. В газовой фазе в небольших количествах присутствуют водород, этилен и пропилен.

## PP-1

На основании проведенных исследований можно констатировать, что максимальному значению выхода ацетона соответствуют области значений времени контакта (0,75-1,5с) и температуры (200-275°C).

Таким образом, методом парофазного дегидрирования изопропилового спирта на промышленном катализаторе можно получить ацетон высокой степени чистоты при величине конверсии исходного продукта не менее 95-98%.

[1] Патент США №4600529, 15.07.1986

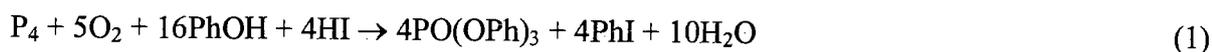
[2] Жоров Ю.М. Термодинамика химических процессов. Нефтехимический синтез, переработка нефти, угля и природного газа. М.: Химия, 1985.-264с.

## ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ P-O СОЧЕТАНИЕ БЕЛОГО ФОСФОРА С ФЕНОЛОМ В ПРИСУТСТВИИ ИОД-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ

**М.Б. Алиев, Ф.Х. Фаизова, Р.Р. Абдреимова**

*Институт Органического Катализа и Электрохимии им. Д.В. Сокольского  
Алма-Ата, Казахстан  
E-mail: [abdreimioce@nursat.kz](mailto:abdreimioce@nursat.kz)*

Недавно нами было установлено, что в растворах смешанных  $\text{FeCl}_3\text{-I}_2$  или  $\text{NaNO}_2\text{-I}_2$  систем протекает реакция окислительного P-O сочетания белого фосфора ( $\text{P}_4$ ) с фенолом с образованием трифенилфосфата:



В зависимости от условий реакции, в продуктах был обнаружен также трифенил-фосфит  $\text{P(OPh)}_3$  (до 10%). При оптимальных условиях реакции суммарный выход  $\text{PO(OPh)}_3$  и  $\text{P(OPh)}_3$  (в расчете на введенный  $\text{P}_4$  и поглощенный  $\text{O}_2$ ) близок к 100%. Кинетику реакции (1) изучали волнометрическим и потенциометрическим методами с периодическим отбором проб на хроматографический анализ фосфорорганических продуктов. Трифенилфосфат был выделен путем высоковакуумной перегонки и полностью охарактеризован с помощью ЯМР-спектроскопии.

Нами было детально изучено влияние температуры, природы катализатора, растворителя, различных добавок и концентраций реагентов на скорость реакции (1) и выход продуктов. Установлено, что система  $\text{NaNO}_2\text{-I}_2$  характеризуется большей каталитической активностью, чем  $\text{FeCl}_3\text{-I}_2$ . Кроме целевой реакции окислительного ароксирования  $\text{P}_4$ , в присутствии обеих каталитических систем протекает также побочная реакция иодирования фенола. Добавка пиридина ускоряет, а кислоты (уксусной) - замедляет реакцию (1). Примеси воды приводят к снижению выхода фосфор-органических соединений за счет образования фосфорной и фосфористой кислот. Лучшими растворителями являются толуол и тетрахлорид углерода, а в среде диоксана, ацетонитрила и диметилсульфоксида реакция (1) значительно замедляется. Оптимальные температурные условия процесса создаются при  $60^\circ\text{C}$ .

Полученные экспериментальные данные позволили предположить, что катализ реакции (1) смешанными системами  $\text{NaNO}_2\text{-I}_2$  и  $\text{FeCl}_3\text{-I}_2$  осуществляется за счет



## SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND REACTIVITY OF THE TITANIUM HYDROPEROXO COMPLEX, $(\text{Bu}_4\text{N})_4\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{TiOOH}$ , A MODEL COMPOUND FOR TITANIUM-SILICATE CATALYSTS

**T.A. Arapova, R.I. Maksimovskaya, A.V. Golovin, O.A. Kholdeeva**

*Boriskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk 630090, Russia*

*E-mail: LE arapova@ngs.ru*

The selective catalytic oxidation of organic compounds with the environmentally attractive oxidant, aqueous  $\text{H}_2\text{O}_2$ , is a challenging goal of fine chemistry. Last years, microporous and mesoporous titanium-silicates have attracted much attention as catalysts for selective oxidation of bulky organic substrates, however, the mechanism of their catalytic action and the nature of the active oxidizing species still remain a matter of discussion [1]. All isolated titanium peroxo complexes appeared to be inactive towards organic substrates. Hydroperoxo titanium species were proposed as the active intermediates operating with titanium-silicates, however, none of titanium hydroperoxo complexes has yet been isolated and characterized. Polyoxometalates (POMs) are believed to be viewed as discrete fragments of a closed packed array of metal oxide lattice. Recently, Keggin type Ti-POMs have been used as tractable homogeneous model catalysts for studying mechanism of thioether oxidation with aqueous  $\text{H}_2\text{O}_2$  [2]. Here we report the preparation and characterization of the first isolated titanium hydroperoxo complex  $(\text{Bu}_4\text{N})_4\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{TiOOH}$  (**1**) as well as its interaction with 2,3,6-trimethylphenol (TMP). Previously, it was shown that TMP can be selectively oxidized to 2,3,5-trimethyl-*p*-benzoquinone (TMBQ, Vitamin E precursor) with aqueous  $\text{H}_2\text{O}_2$  in the presence of mesoporous titanium-silicates [3].

Hydroperoxo complex **1** was prepared by interaction of the  $\mu$ -oxo dimeric heteropolytungstate  $(\text{Bu}_4\text{N})_8\{\text{PtW}_{11}\text{O}_{39}\}_2\text{O}$  with an excess of 30% aqueous  $\text{H}_2\text{O}_2$  in MeCN. The compound purity was confirmed by using IR, cyclic voltammetry, and  $^{31}\text{P}$  NMR. Iodometric titration indicated the presence of one peroxo oxygen per molecule of **1**, while potentiometric titration with methanolic TBAOH revealed one acid proton.  $^{183}\text{W}$  NMR spectrum of **1** consists of six lines indicating the  $C_s$  symmetry of the  $\text{PW}_{11}\text{O}_{39}\text{TiOOH}$  anion. Characteristic feature of the IR spectrum of **1** is the presence of two bands observed at 690 and 630  $\text{cm}^{-1}$ , which are lacking in the spectrum of the initial Ti-POM. According to literature, these two bands may be attributed to symmetric and asymmetric metal-peroxide stretches and thus evidence in favor of the side-on ( $\eta^2$ ) bonding mode of the peroxo ligand. Importantly, the IR spectra of **1** are identical in both solid KBr and in MeCN that confirmed the reservation of the  $\eta_2$ -structure in solution.

### PP-3

Importantly, the IR spectra of **1** are identical in both solid KBr and in MeCN that confirmed the reservation of the  $\eta_2$ -structure in solution.

By contrast to the known titanium peroxo complexes, **1** readily reacts with TMP to give TMBQ and/or 2,2',3,3',5,5'-hexamethyl-4,4'-biphenol (BP) depending on TMP/**1** ratio. When a 2-fold excess of TMP was used, the main reaction product was BP (90%), while employment of a 2-fold excess of **1**, led to TMBQ in a high yield (95%). This agrees with the reaction stoichiometry 2:1 and 1:2 for the TMP oxidation to BP and TMBQ, respectively, and evidences in favor of a homolytic oxidation mechanism that implicates the formation of phenoxyl radicals  $\text{ArO}^\bullet$ , which coupling gives BP, while further interaction with **1** leads to TMBQ. Previously, it was found that the TMBQ yield in the  $\text{H}_2\text{O}_2$ -based oxidation over mesoporous titanium-silicates increases with increasing catalyst amount and lowering TMP concentration [3]. The same products nature and effect of the TMP/**1** (TMP/Ti,Si-catalyst) ratio on the product distribution allowed us to view **1** as a good model compound for studying mechanism of the  $\text{H}_2\text{O}_2$ -based TMP oxidation.

The kinetic study revealed that the stoichiometric reaction between **1** and TMP is first order in **1** and fractional (1-0) order in TMP. The kinetic data are consistent with a mechanism that involves the formation of an  $\eta^1$ -intermediate, containing both the hydroperoxo moiety and the substrate. The lack of  $k_{\text{H}}/k_{\text{D}}$  kinetic isotope effect found for the TMP oxidation indicates that the rate limiting step of the reaction is not a hydrogen atom abstraction. An inner sphere electron transfer seems to proceed within the above intermediate, yielding  $\text{ArO}^\bullet$  radicals, further transformations of which give the reaction products. Since the reaction is not sensitive to oxygen, air and radical scavengers, a non chain radical mechanism is to be suggested.

In summary, the preparation and characterization of **1** and its use as the model compound allowed to get insight into the mechanism of the practically important reaction, the TMP oxidation with  $\text{H}_2\text{O}_2$  over titanium-containing catalysts.

**Acknowledgment.** The Russian Foundation for Basic Research (grant 01-03-32852) funded the research. We thank Dr. Gennadii M. Maksimov for the synthesis of  $\text{H}_5\text{PW}_{11}\text{TiO}_{40}$  heteropoly acid. Mrs. Kapitolina F. obzherina for IR measurements.

### REFERENCES

1. Notari, B. *Adv. Catal.* **1996**, *41*, 253-334; (d) Neumann, R. *Prog. Inorg. Chem.* **1998**, *47*, 317.
2. Kholdeeva O.A.; Maksimov G.M.; Maksimovskaya R.I.; Kovaleva L.A.; Fedotov M.A.; Grigoriev V.A.; and Hill C.L. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 3828.
3. Trukhan N.N.; Romannikov V.N.; Paukshtis E.A.; Shmakov A.N.; Kholdeeva O.A. *J. Catal.* **2001**, *202*, 110.

## ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ 3-ЦИАНПИРИДИНА

Астафьева З.М.

*Институт фитохимии Министерства образования и науки Республики Казахстан,  
Караганда, 470032, ул. М. Газалиева, 4, Казахстан  
E-mail: arglabin@mail.krg.kz*

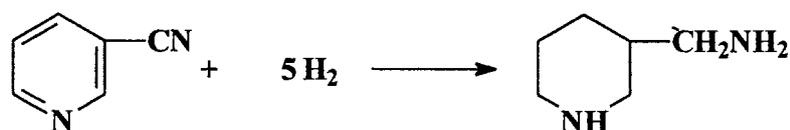
Интерес исследователей к химическим свойствам нитрилов определяется тем, что из них можно получать соединения самых различных классов. Одним из основных направлений превращения циангруппы при восстановлении является образование первичных аминов. Однако, судя по литературным данным, далеко не всегда удается получить эти соединения с хорошими выходами. Последнее обстоятельство связано с тем, что помимо основной реакции, приводящей к получению первичных аминов, протекают многочисленные побочные процессы, продуктами которых являются вторичные и третичные амины.

В ряде работ реакция каталитического гидрирования циангруппы при пиридиновом цикле используется как одна из промежуточных ступеней при синтезе различных физиологически активных соединений, в том числе, пиридоксина (витамина В<sub>6</sub>) и различных его аналогов [1,2].

Нами изучено электрокаталитическое восстановление 3-цианпиридина до 3-пиридилметиламина, из которого, в свою очередь, можно получить 3-пиридилкарбинол - соединение, проявляющее способность понижать артериальное давление.

Исследования проводились в электрокаталитической ячейке с разделением катодного и анодного пространства ионообменной мембраной МА-40 [3]. В качестве катализатора использовали никель Ренея.

Электрокаталитическое восстановление 3-цианпиридина на скелетном никелевом катализаторе протекает с образованием пиперидил-3-метиламина:

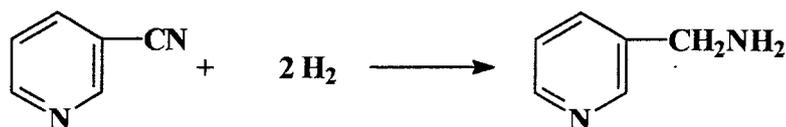


С целью осуществления селективного гидрирования 3-цианпиридина по тройной связи циангруппы, был использован известный прием частичного

## РР-4

С целью осуществления селективного гидрирования 3-цианпиридина по тройной связи циангруппы, был использован известный прием частичного “отравления” каталитического контакта: свежеприготовленный катализатор промывался пиридином и в таком виде загружался в электрокаталитическую ячейку.

Эксперименты показали, что на “отравленном” катализаторе количество поглощенного водорода не превышает теоретически рассчитанную величину, соответствующую поглощению двух молей водорода, необходимых для превращения циангруппы в аминную, и, следовательно, процесс протекает по схеме:



Были определены оптимальные условия электрокаталитического восстановления 3-цианпиридина до 3-(аминометил)пиридина в изученных нами пределах: плотность тока - 40 А/дм<sup>2</sup>; концентрация щелочи - 1%; температура ячейки - 30°C и соотношение исходного вещества к катализатору - 0,4. Выход конечного продукта 3-(аминометил)пиридина при этом составил 98%. Из реакционной смеси он был выделен экстракцией эфиром и последующей ректификацией и имел следующие константы: т.пл. 73-74°C/1 мм рт.ст.,  $n_D^{20}$  1,5510. Строение и чистота полученного продукта подтверждены методами ИК-спектроскопии и ГЖХ (хроматограф “Хром-5”, колонка Chromaton-N AW с 5% SE-30 и условия:  $T_k=165^\circ\text{C}$ ,  $T_d=180^\circ\text{C}$ ,  $T_n=200^\circ\text{C}$ ,  $V_r=30$  мл/мин).

---

[1] Harris S.A., Follers K. // J. Am. Chem. Soc. 1939. V.61. № 5. P. 1245.

[2] Harris S.A., Follers K. // Ibid. 1939. V.61. № 12. P. 3307.

[3] Кирилос И.В. Электрокаталитическое гидрирование. - Алма-Ата: Наука. -1981. 134 с.

## ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ПИРИДИНОВЫХ АЛКАЛОИДОВ

Астафьева З.М., Мусина Л.А.

*Институт фитохимии Министерства образования и науки Республики Казахстан,  
Караганда, 470032, ул. М. Газалиева, 4, Казахстан  
E-mail: arglabin@mail.krg.kz*

Трансформированные алкалоиды представляют значительный интерес в качестве синтонов при получении лекарственных средств различного назначения.

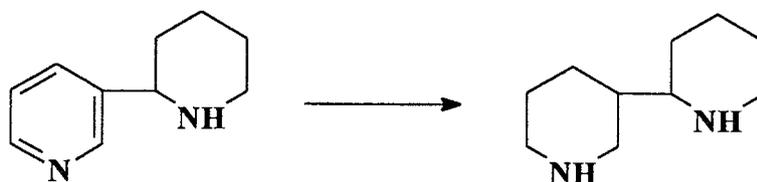
Нами изучено электрокаталитическое восстановление алкалоидов пиридинового ряда анабазина и никотина, выделенных из доступного растительного сырья - ежевника безлистного (*Anabasis aphylla* L.) и табака.

Известно, что гидрирование пиридиновых оснований легко протекает на катализаторах из благородных металлов, но эти процессы требуют высоких температур и давлений водорода [1,2].

Электрокаталитическое гидрирование пиридина на скелетном никеле показывает высокую эффективность и значительные преимущества этого метода по сравнению с каталитическим гидрированием и электрохимическим восстановлением [3].

Нами сделано предположение, что этот процесс можно использовать для получения гидрированных пиридиновых алкалоидов в условиях близких к восстановлению пиридиновых оснований.

При восстановлении таких алкалоидов, анабазин трансформируется в 2,3'-бипиперидил:



а из никотина образуется 2(пиперидил-3')-N-метилпирролидин (гексагидроникотин):



## PP-5

Электрокаталитическое восстановление анабазина и никотина проводилось в электролитической ячейке [4] на скелетном никелевом катализаторе.

Конформационным анализом установлено, что молекулы анабазина и никотина могут существовать в виде двух устойчивых конформеров. Вероятно поэтому, электрокаталитическое восстановление анабазина и никотина протекает с более низкими скоростями, по сравнению с пиридином.

Определены оптимальные условия электрокаталитического восстановления алкалоидов анабазина и никотина на скелетном никелевом катализаторе в изученных нами пределах. Выходы конечных продуктов гидрирования - 2,3'-бипиперидила и гексагидроникотина - составляют 58-60%.

Продукты гидрирования - 2,3'-бипиперидил и гексагидроникотин выделялись из реакционной смеси экстракцией органическими растворителями и последующей колоночной хроматографией на  $\text{SiO}_2$ . Строение полученных соединений подтверждено данными ИК- и ПМР-спектроскопии.

---

[1] Сокольский Д.В., Дембицкий А.А., Уалиханова А. ЖПХ.-1985. Т. 58. №2. С. 322-325.

[2] Уалиханова А., Дембицкий А.А., Сокольский Д.В., Салтыков Д.П., Майлыбаев Б.Т. Изв. АН Каз. ССР. Сер. хим. -1989. -№5. -С.55-58.

[3] Закарин С.З., Кирилос И.В., Томилов А.П. и др. /Способ получения пиперидина // А.с. №1631965 СССР. Б.И. -1991. -№8.

[4] Кирилос И.В. Электрокаталитическое гидрирование. -Алма-Ата: -Наука. -1981. 134 с.

## ИЗОМЕРИЗАЦИЯ Н-ГЕКСАНА НА ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ Pd-КАТАЛИЗАТОРАХ

Аутанов А.М., Шаймерденова М.К., Закарина Н.А.

*Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского,  
Алматы, Казахстан  
E-mail: orgcat@nursat.kz*

Бифункциональные цеолитсодержащие катализаторы используются в процессах изомеризации н-алканов нефти для получения высокооктановых компонентов моторных топлив. Интерес к реакции изомеризации парафинов усилился в последние годы в связи с возможностью повышения октановых показателей прямогонных бензиновых фракций и улучшения экологических характеристик топлива. В настоящей работе исследована активность и селективность действия Pd-катализаторов, в реакции изомеризации н-гексана в зависимости от природы цеолита (ZSM-5,  $\beta$ , морденит) и предшественника активного металла на матрицах из  $Al_2O_3$  и природных глин.

Реакцию проводили в проточной установке при 250-450°C и атмосферном давлении водорода, мольном соотношении  $H_2:H-C_6H_{14}=3,5$  и объемной скорости по н-гексану  $0,82ч^{-1}$ . В качестве катализаторов использовались Pd и Pd-Pt-катализаторы, полученные из соответствующих солей и кислот, а также моно и би-металлических зелей Pd и модифицированные цеолитами ZSM-5,  $\beta$ , морденит. Носителем служила  $\gamma-Al_2O_3$  с добавками активированной глины - монтморилонита. Анализ продуктов осуществляли хроматографически. Количество цеолитов в катализаторах составляло 15%.

Показано, что активность и селективность Pd-катализаторов зависит от природы модифицирующего цеолита, дисперсности металлической фазы и распределения кислотных центров. По уменьшению конверсии н-гексана катализаторы полученные путем пропитки матрицы раствором  $PdCl_2$  можно расположить в ряд  $Pd/ZSM-5 > Pd/морденит > Pd/\beta$ . Направление процесса превращения н-гексана на изученных катализаторах определяется кислотными и структурными свойствами изученных цеолитов. На Pd/катализаторе, модифицированном морденитом, процесс протекает по изомеризационному направлению, в то время как на ZSM-5 и цеолите  $\beta$ , возрастает удельный вес процессов гидрокрекинга с образованием большого количества газообразных  $C_1 - C_5$ -углеводородов. Так, на Pd-катализаторе, промотированном цеолитом  $\beta$ , конверсия н-гексана при 350°C составляет 18,4% при селективности по изогексанам 33,4%, а селективность по всем изомерам, начиная с  $C_4$ ,

## PP-6

равна 79,3%. В продуктах реакции наряду с изогексанами были обнаружены большие количества изобутана и 2-метилбутана. Процессы гидрокрекинга значительно усиливаются с повышением температуры до 450°C.

При использовании гидрозолей Pd для пропитки матрицы, содержащей морденит и цеолит  $\beta$ , имеет место снижение активности катализатора с одновременным ростом селективности по изогексанам, в то время как на Pd-катализаторе, промотированном ZSM-5 конверсия н-гексана растет особенно при 250 и 350°C. Однако ряд по уменьшению активности для катализаторов, промотированных различными цеолитами сохраняется. Обнаружено, что с ростом конверсии н-гексана растет доля процессов димеризации-гидрокрекинга с образованием C<sub>4</sub>-C<sub>5</sub> - углеводородов нормального и изостроения.

Введение Pt в Pd-катализаторы с цеолитом ZSM-5, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и монтмориллонитом приводит к увеличению конверсии н-гексана и росту селективности по изомерам независимо от того, из каких соединений вводились Pd и Pt (из PdCl<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> или из биметаллических золей). Сопоставление биметаллических Pd-Pt-катализаторов на матрице одинакового состава, содержащий ZSM-5, показывает, что катализаторы из биметаллических золей более активны в изомеризации н-гексана, чем полученные пропиткой носителя растворами PdCl<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>. На наиболее оптимальном Pd-Pt-катализаторе степень превращения н-гексана составляет 88,3% при селективности по изомерам 97,3%.

Следует также отметить, что изомеризующая способность катализаторов, содержащих монтмориллонит, выше по сравнению с соответствующими катализаторами без глины.

Методом электронной микроскопии определено распределение частиц палладия по размерам в зависимости от метода получения. Найдено однородное распределение частиц палладия по размерам при использовании гидрозолей Pd и их равномерное распределение по поверхности матрицы.

Проведено сопоставление кислотных свойств изученных катализаторов по термодесорбции NH<sub>3</sub> с изомеризующей и гидрокрекирующей активностью. Полученные результаты коррелируют с ранее полученными и известными из данных литературы.

## КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ СТОЧНЫХ ВОД НА Fe-ПИЛЛАР – МОНТМОРИЛЛОНИТАХ

Бадмаева С.В.

*БИП СО РАН, Улан – Удэ, ул. Сахьянова, 8,  
E-mail: shan@binm.baikal.net*

Глины, фиксированные оксидами переходных металлов, являются новым классом материалов молекулярно-ситового типа с развитой системой пор. Они обладают большой удельной площадью поверхности, термической стабильностью и высокой каталитической активностью [1]. В данной работе получен Fe-пиллар монтмориллонит (Fe-ММ) на основе Мухорталинской глины и полигидроксикомплексов железа. Активность полученного катализатора изучена в реакции окислительной деструкции органического красителя кислотного хром темно-синего (КХТС), являющегося одним из токсичных примесей сточных вод текстильной промышленности.

Получение Fe-пиллар-ММ осуществляли следующим образом: пилларирующий раствор был приготовлен введением в 1М раствор FeCl<sub>3</sub> раствора NaOH с концентрацией 1М (соотношение [OH<sup>-</sup>]/[Fe<sup>3+</sup>] равнялось 1.5). Далее раствор выдерживали в течение суток при комнатной температуре для образования полиядерных гидроксоаквакомплексов железа [Fe<sub>x</sub>(OH)<sub>y</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6-y</sub>]<sup>(3x-y)+</sup>. Суспензию глины подвергали обработке ультразвуком и смешивали с пиллариющим раствором. Концентрация вводимого в глину железа составила 2.5 ммоль/г глины. После отмывания образцы высушивали при комнатной температуре и прокаливали при 500°C в течение двух часов.

Структурные характеристики полученного катализатора Fe-ММ определяли методом низкотемпературной адсорбции азота. Величина монослоя составила 22.8176 см<sup>3</sup>/г; объем микропор 0.0028 см<sup>3</sup>/г; объем пор 0.2089 см<sup>3</sup>/г; средний диаметр пор 84.1339 Å и удельная поверхность равнялась 114 м<sup>2</sup>/г. Содержание железа в образце составило 34,75 мг/г.

Синтезированный Fe-ММ был использован в качестве катализатора окисления красителя КХТС пероксидом водорода (ПВ) в водной фазе. Кинетику окисления красителя изучали по изменению интенсивности окраски раствора красителя во времени, которую измеряли на спектрофотометре Agilent 8453 UV visibl (2001).

## РР-7

Активность катализатора определялась при концентрации КХТС  $0.96 \cdot 10^{-4}$  -  $9.64 \cdot 10^{-4}$  М; концентрации ПВ  $1.72 \cdot 10^{-3}$  - 2.0 М; рН 2.0 – 5.0. Согласно экспериментальным данным (рис 1,2) скорость реакции возрастает при увеличении концентраций красителя, ПВ, катализатора и уменьшении рН.

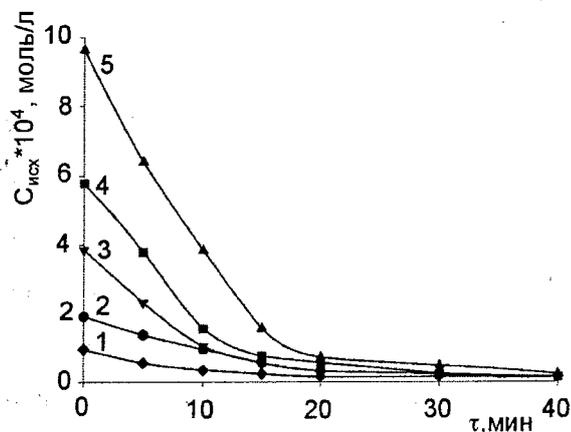


Рис. 1. Кинетика окисления КХТС при различных начальных концентрациях красителя:  $[Fe^{3+}]/MM = 3,36 \cdot 10^{-3}$  М;  $[H_2O_2] = 2,0$  М; рН=2;  $t = 39,5^\circ C$

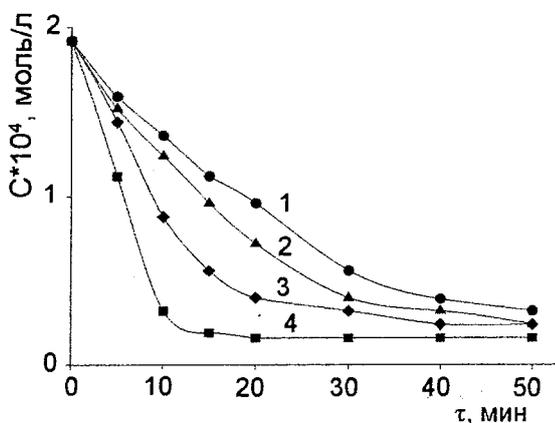


Рис. 2. Кинетика окисления КХТС при различных концентрациях Fe-MM  $\cdot 10^{-3}$ : 1-0,34; 2-0,67; 3-1,68; 4-3,36;  $[H_2O_2] = 0,05$  М;  $[KXTC] = 1,92 \cdot 10^{-4}$  М; рН=2;  $t = 39,5^\circ C$

Кинетические порядки реакции составили: по КХТС – 0.5; по катализатору - 0.6; по ионам  $H^+$  - 0.83. Порядок реакции по ПВ при малых начальных концентрациях, соизмеримых с концентрациями КХТС, составил 0.5. При высоких значениях  $[H_2O_2]$  порядок по ПВ близок к нулю, что обусловлено конкурентным взаимодействием ОН радикалов с молекулами ПВ. Полученные порядки реакции по исходным реагентам согласуются с радикально-цепным механизмом окисления КХТС, предложенным в [2] для гомогенной реакции окисления красителя под действием ионов  $Fe^{3+}$ . Максимальная эффективность окислительной деструкции КХТС составила 99%.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (№ 01-05-97254)

### Литература:

1. J.T. Klopogge. // J. Of Porous Materials, 1998. №5. P.5-41.
2. А.Я. Сычев, В.Г. Исак. Гомогенный катализ соединениями железа. Кишинев: «Штиинца», 1988. 215 с.

## КИСЛОТНОЕ ДЕКАРБОКСИЛИРОВАНИЕ 2-,4- ДИНИТРОФЕНИЛУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ

Байдакова Л.К. \*, Азев В.Н. \*\*, Семенов Б.Б.,  
Родионов И.Л. \*, Смушкевич Ю.И.

*Российский химико-технологический университет им. Д.И.Менделеева,  
125047 Москва, Россия*

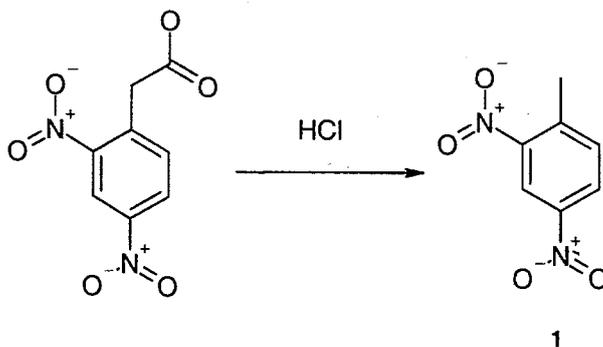
\* Факс: +7 095 200 4204; E-mail: SMU@mustr.edu.ru, semenovb@mail.ru  
\* Филиал института биоорганической химии им. академиков Шемякина М.М. и  
Овчинникова Ю.А. РАН, ул. Академическая 6, 142290,

*Пушино Московской области, Россия  
E-mail: rodionov@fibkh.serpukhov.su*

\*\*Тафтский университет, 02155 Медфорд, Тэлбот авеню, 62, США  
E-mail: vazev02@tufts.edu

Методам “двойного” использования высоконитрованных соединений в настоящее время придается большое значение. Ввиду этого нам показалось интересным расширить их синтетический потенциал. В качестве модельного соединения нами была использована 2-,4- динитрофенилуксусная кислота (2-,4-ДФУК), которая может быть легко получена из доступного сырья.

Из литературы известно декарбоксилирование при щелочном катализе полинитро карбоновых кислот<sup>1</sup>, однако использование в качестве катализатора, в реакции декарбоксилирования 2-,4-ДФУК, минеральных кислот до настоящего времени не было известно. Ввиду этого нами найдены условия кислотного катализа декарбоксилирования 2-,4-динитрофенилуксусной кислоты, при использовании в качестве катализатора соляной кислоты. При проведении реакции из ДФУК нами был выделен 2-,4-динитротолуол **1** с выходом 70%.



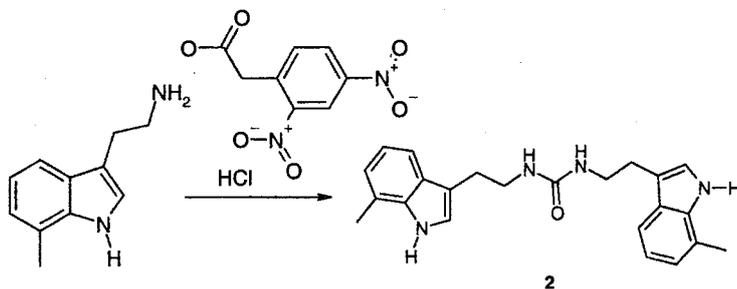
Мочевины, в том числе и симметричные, являются широко известным классом биологически активных соединений<sup>2</sup>.

## PP-8

В литературе описано карбонилирование аминов свободным  $\text{CO}_2$ , с образованием соответствующих симметричных мочеви<sup>3</sup>. Реакция протекает при использовании в качестве катализатора: пиридина, дициклогексилкарбодиимида и дифенилфосфита. Основываясь на этом, мы предположили, что донором углекислого газа в этой реакции могут являться легко декарбоксилирующиеся соединения, такие как 2,4-динитрофенилуксусная кислота.

В качестве аминной компоненты нами был выбран 7-метилтриптамин ввиду его основности и ацидофобности. Нами найдены условия, в которых происходит образование  $N,N'$ -бис[2-(7-метил-1*H*-индол-3-ил)этил]мочевины на основе 7-метилтриптамина, 2,4-динитрофенилуксусной кислоты и гидрохлорида 1-этил-3-(3-диметиламинопропил)-карбодиимида.

При проведении реакции выход соединения **2** составил 63%.



Механизм реакции, по-видимому, включает образование  $N$ -[2-(7-метил-1*H*-индол-3-ил)этил] карбаминовой кислоты с последующей дегидратацией в соответствующий изоцианат, который, в свою очередь, образует  $N,N'$ -бис[2-(7-метил-1*H*-индол-3-ил)этил]мочевину **2** со второй молекулой амина.

Таким образом нами осуществлены ранее не описанные в литературе реакции декарбоксилирования полинитрокарбоновых кислот при кислотном катализе, и образования  $N,N'$ -бис[2-(7-метил-1*H*-индол-3-ил)этил]мочевины **2** при использовании в качестве 'донора' углекислого газа 2,4-динитрофенилуксусной кислоты в присутствии гидрохлорида 1-этил-3-(3-диметиламинопропил)-карбодиимида. Строение полученных соединений подтверждено данными ЯМР  $^1\text{H}$ , масс-спектрометрии и элементного анализа.

### Список литературы:

1. Е.Ю. Орлова, Химия и технология бризантных взрывчатых веществ, Химия, 1973.
2. Von A. Kleemann, J. Engel, Pharmazeutische Wirkstoffe, New York, 1982, 1039.
3. Yamazaki, Higashi, Iguchi. Tetrahedron Lett., 1974, 1191.

## ОСОБЕННОСТИ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЭТАНА НА ХРОМФОСФАТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Баренблат И.А., Голуб Н.П., Гомонай В.И., Гомонай П.В., Секереш К.Ю.

*Ужгородский национальный университет, Украина  
E-mail: homonaj@univ.uzhgorod.ua*

Разработка селективных и активных катализаторов для превращения природного газа в альдегиды, спирты и другие ценные химические вещества представляет большой практический и теоретический интерес. В данной работе был синтезирован  $\text{CrPO}_4$  и изучен в качестве катализатора в реакции окисления этана.

Образцы готовились из нитрата хрома путем осаждения раствором аммиака в виде гидроксида. После отмывки гидроксида от ионов  $\text{NO}_3^-$  и  $\text{NH}_4^+$ , осадок был обработан концентрированной ортофосфорной кислотой с получением фосфата хрома.  $\text{CrPO}_4$  высушивался, термически обрабатывался при 873 К в течении 6 ч и изучался с помощью различных методов исследования (рентгено-фазового, термогравиметрического, ИК-спектрального, химических методов анализа). Изучалось также распределение кислотных центров поверхности по силе.

Каталитические свойства изучались в реакторе с неподвижным слоем, а также в импульсном реакторе (этан подавался импульсами по  $1 \text{ см}^3$ ) с использованием хроматографического анализа. Предварительно катализатор подвергался окислению потоком кислорода в гелии на протяжении 3 часов при 773 К.

Основными продуктами реакции в области температур 650 - 830 К были этиловый спирт, уксусная кислота, этилен, CO и  $\text{CO}_2$ . Самый высокий выход этилового спирта был достигнут при 773 К, время контактирования = 1,5 с и соотношении концентрации исходных веществ  $\text{O}_2:\text{C}_2\text{H}_6 = 1:1$ . Селективность по продуктам такова: этилену - 14,0%, метану - 4,6%, CO - 7,5%,  $\text{CO}_2$  - 2,6%, а жидкая фаза содержала 94% этилового спирта (в пересчете на прореагировавший этан выход составлял ~5%). Уксусная кислота была обнаружена только в тех экспериментах, когда конверсия кислорода превышала 10%.

Используя нестационарный метод проведения реакции (импульсный реактор), удалось получить данные, открывающие некоторые особенности механизма.

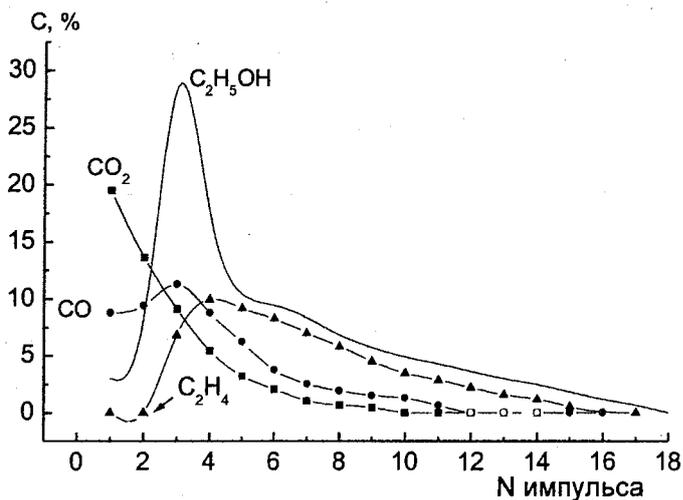


Рис. 1. Ход кинетических кривых превращения этана в зависимости от номера импульса на окисленной поверхности SrPO<sub>4</sub> при 773 К

Как следует из рис.1, оксиды углерода CO и CO<sub>2</sub>, образующиеся в первых импульсах, вероятнее всего являются продуктами взаимодействия этана с наиболее активной формой кислорода (вероятно O<sup>2-</sup>), адсорбированной на поверхности катализатора. После связывания этого кислорода первыми импульсами этана, основными продуктами реакции становятся C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH и C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (в 3-м и 4-ом импульсах).

Можно предположить, что в последующих импульсах этан взаимодействует с менее активной формой кислорода (вероятно O).

Вероятнее всего, именно эта форма кислорода способствует селективному окислению этана в этиловый спирт.

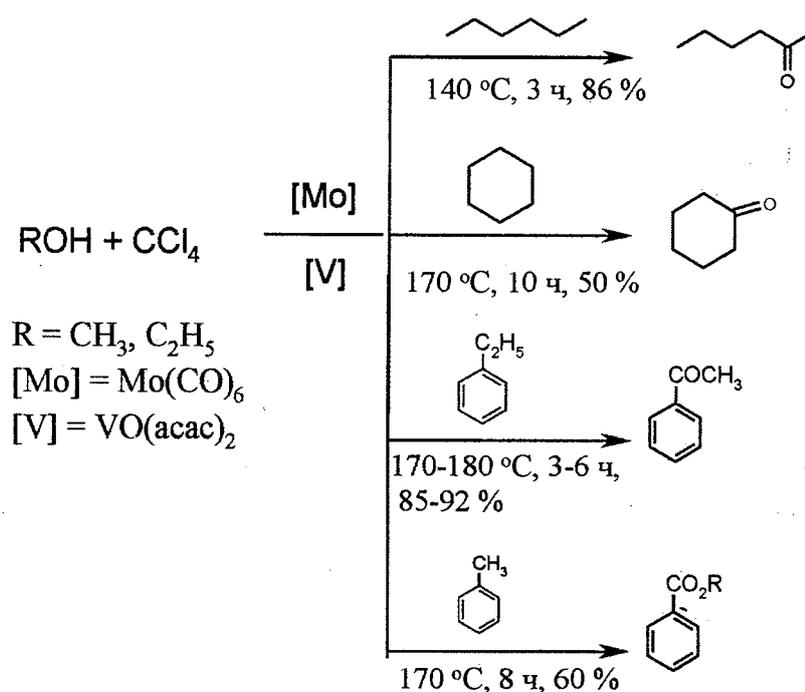
# КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГЕНЕРИРОВАНИЕ АЛКИЛГИПОХЛОРИТОВ ИЗ $CCl_4$ И СПИРТОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ КОМПЛЕКСОВ Mo И V И ПОСЛЕДУЮЩЕЕ ОКИСЛЕНИЕ АЛКАНОВ С ИХ УЧАСТИЕМ

Р.Ю. Бурангулова, Ю.Ю. Лаврентьева, Р.И. Хуснутдинов,  
Н.А. Щаднева, У.М. Джемилев

Институт нефтехимии и катализа АН РБ и УНЦ РАН,  
450075 Уфа, просп. Октября, 141, Россия Факс: (3472) 312750  
E-mail: ink@anrb.ru

Осуществлено окисление алканов, циклоалканов и алкилароматических соединений с помощью алкилгипохлоритов (ROCl), генерируемых *in situ* из  $CCl_4$  и спиртов (ROH) под действием комплексов молибдена и ванадия:  $Mo(CO)_6$  и  $VO(acac)_2$ .

Результат реакции окисления зависит от природы спирта (ROH), исходного алкана, концентрации  $CCl_4$  и ROH, а также от условий. Так, в случае гексана, циклогексана основными продуктами реакции являются – гексанон-2 и циклогексанон; этилбензол гладко окисляется до ацетофенона. Окисление толуола проходит более глубоко и приводит к образованию бензойной кислоты, которая этерифицируется избытком спирта, в частности метанола, использование которого является наиболее предпочтительным вследствие высокой скорости окисления MeOH в метилгипохлорит.



В полиметилбензолах независимо от количества заместителей окисляется лишь одна  $CH_3$  – группа.

## СИНТЕЗ, МОДИФИЦИРОВАНИЕ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМНОГО ЦЕОЛИТА

Величкина Л.М.

*Институт химии нефти СО РАН, Томск, Россия*

*E-mail: dmpr@ipc.tsc.ru*

Важной областью научных исследований является поиск катализаторов селективного превращения различных углеводородных смесей в товарные продукты. С этой целью в лабораторных условиях были синтезированы высококремнеземные (ВКЦ) цеолиты типа пентасил с использованием в качестве структурообразующих добавок гексаметилендиамина, бикарбоната аммония и без органической добавки. Методами РФА и ИКС установлена структура полученных цеолитов и их принадлежность к ZSM-5. На основе ВКЦ получены цеолитсодержащие катализаторы (ЦСК), содержащие в своем составе элементы различных металлов: железо, платина, цинк, никель. Железо (III) было введено в каркас цеолита на стадии гидротермального синтеза в виде водорастворимых солей, а ультрадисперсные порошки (УДП) платины, цинка и никеля – путем сухого механического смешения. Кроме химического модифицирования применялись предварительные обработки ЦСК: механохимическая активация в мельницах различного типа, термопаровая обработка и обе эти обработки в совокупности. Кислотные свойства цеолитных образцов определялись методом температурно-программированной десорбции аммиака. Каталитическую активность образцов определяли в процессе облагораживания прямогонной бензиновой фракции сборной Западно-Сибирской нефти.

Показано, что предварительные обработки и введение железа на стадии гидротермального синтеза ведут к уменьшению степени кристалличности, удельной поверхности и кислотности ЦСК. На таких образцах отмечается снижение ароматизирующей и увеличение изомеризирующей активности в реакции превращения прямогонного бензина, увеличивается выход целевого продукта.

При добавлении УДП металлов происходит перераспределение кислотных центров по силе и концентрации, а также образуются новые кислотные центры с большей энергией удерживания аммиака. Изменение кислотных характеристик сказывается на каталитических свойствах образцов: в составе продуктов реакции возрастает доля ароматических углеводородов, увеличиваются октановые числа получаемых бензинов.

Автору приятно выразить свою благодарность Фонду содействия отечественной науке.

## ИССЛЕДОВАНИЕ МАССООБМЕНА НА ПЛАТИНОВЫХ СЕТКАХ В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ ВОДОРОДА И АММИАКА

**Востриков З.Ю., Сутормина Е.Ф., Кузьмин В.А.**

*Институт катализа им. Г.К. Борескова, пр. ак. Лаврентьева 5,  
Новосибирск, 630090, Россия  
E-mail: ICR@catalysis.nsk*

Тканые платиноидные сетки долгое время использовались в промышленности в качестве катализаторов окисления аммиака. Однако в настоящий момент все большее распространение получают вязаные сетки, так как они по основным эксплуатационным показателям превосходят тканые: меньшее вложение и безвозвратные потери платины, более равномерный износ сеток по высоте пакета. Задачей данной работы явилось сравнение коэффициентов массопереноса и температуры разогрева платиновой нити для вязаных и тканых сеток в данных реакциях окисления аммиака и водорода.

Эксперименты по окислению водорода осуществляли в кварцевом реакторе диаметром 9 и 20 мм при атмосферном давлении и температуре 350-1000°C. Скорость газового потока составляла 0,7-5 м/с, концентрация водорода в исходной смеси – 1-7%. Концентрацию продуктов реакции определяли хроматографически. Реакцию окисления аммиака проводили в кварцевом реакторе диаметром 26 мм при атмосферном давлении и температуре 750-950°C. Скорость газового потока составляла 0.2-1 м/с, концентрацию аммиака в исходной смеси варьировали от 1 до 9%. Для определения концентраций  $\text{NH}_3$  и  $\text{NO}$  использован спектрофотометрический метод анализа.

В работе определены коэффициенты массопереноса водорода и аммиака для различных сеток. Показано, что коэффициент массопереноса практически не зависит от типа сетки. Обнаружено, что при концентрации аммиака меньше 3% работа платиноидной сетки не описывается внешнедиффузионным режимом. Полученные данные сопоставлены с литературными [1], показано соответствие между экспериментальными данными по степени превращения аммиака и водорода и теоретическими, полученными с использованием уравнений диффузионной кинетики.

Определена температура платиновой проволоки во внешнедиффузионном режиме работы. Показано хорошее совпадение экспериментальных данных с рассчитанными значениями температур, полученных с учетом числа Льюиса, термодиффузии и излучения [2]

---

1. Апельбаум Л., Темкин М.И., Ж. физ. хим. 1948, Т.22, С.179.

2. Бубен И.Я. Сборник работ по физической химии, М.: Изд-во АН СССР, 1947, С.148.

## THE STUDY OF HYDROGENOLYSIS OF POLYCHLORINATED ORGANIC COMPOUNDS BY THE MODIFIED Pd SUPPORTED CATALYSTS

A.G. Gentsler, E.S. Tayban, I.V. Stoyanova, V.I. Simagina

*Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, pr. acad. Lavrentieva, 5, 630090, Novosibirsk, Russia  
E-mail: annagesib@online.nsk.su*

Halogenated organic compounds have been used on a large scale in the chemical, petrochemical and electronic industries. The disposal of organic wastes containing halogen has become a major environmental problem, because most of them are toxic and thermally stable, accumulate in surroundings for the long periods of time. Catalytic hydrodehalogenation, also called hydrogenolysis, with heterogeneous catalysts is recognized as a facile and efficient procedure.

However, the practical application of catalysts to the dehalogenation of organic halides is always accompanied by the problem of the deactivation of the catalysts. The inhibitory effect of hydrogen halides on hydrogenolytic processes has been ascribed to their adsorption on the catalyst surface and consequent blocking of its active sites. The addition of a second metal in the catalysts, supports modification or a change of an active components dispersion can lead to increase stability and activity and change catalytic properties.

Thus, the goal of this research work is the development and receiving of nanodispersed bimetallic supported catalysts, which has high activity, stability and selectivity in the reaction of hydrogenolysis halogenated organic compounds in gas and liquid phases.

The reaction products were analyzed by gas chromatography and IR - Fourier spectroscopy. Catalysts were studied by small angle X-ray scattering, transmission electron microscopy and X-ray analysis.

Nanodispersed bimetallic supported palladium-based catalysts, which contain Pd with Pt, Fe, Ni or Co were prepared by application of metals from their solution with following low-temperature reduction by  $\text{NaBH}_4$ . We used a carbonaceous material, called "Sibunit", as the support.

Stability of the catalysts was investigated in the reactions of the gas phase hydrodechlorination of carbon tetrachloride at  $250^\circ\text{C}$ . It was shown, that chloroform, methane and his homologues  $\text{C}_2 - \text{C}_5$ , ethylene and propylene were obtained in this reaction. It was determined, that catalysts 1%  $\text{Pd}_{50}\text{Pt}_{50}/\text{C}$  and 1%  $\text{Pd}_{20}\text{Co}_{80}/\text{C}$  extended percentage of  $\text{C}_2 - \text{C}_5$

hydrocarbons in reaction mixture. The row of stability of the catalysts in this reaction were represented:  $1\% \text{Pd}_{90}\text{Pt}_{10}/\text{C} > 1\% \text{Pd}_{50}\text{Pt}_{50}/\text{C} > 1\% \text{Pd}_{20}\text{Co}_{80}/\text{C} > 1\% \text{Pd}/\text{C}$ .

Activity of the catalysts was investigated in the reactions of the liquid phase hydrodechlorination of chlorobenzene and hexachlorobenzene at  $55^{\circ}\text{C}$ , hydrogen pressure 1 atm and magnitude relation metal/bond C-Cl = 1/1000 for Pd – Pt catalysts and 1/100 for Pd – Co and Pd – Fe catalysts. This reactions were carried out in the presence of  $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$  and 50% solution KOH. As the solvent we used mixture of toluene and isopropyl alcohol. It was shown, that in the presence of Pd – Pt catalysts reactions proceeded to full conversion of chlorobenzene and hexachlorobenzene to benzene. The row of stability of the catalysts in these reactions were represented:  $1\% \text{Pd}_{90}\text{Pt}_{10}/\text{C} > 1\% \text{Pd}_{80}\text{Pt}_{20}/\text{C} \gg 1\% \text{Pd}/\text{C} > 1\% \text{Pd}_{50}\text{Co}_{50}/\text{C} > 1\% \text{Pd}_{20}\text{Fe}_{80}/\text{C}$ .

## ОСОБЕННОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОКСИДНОГО БЛОЧНОГО КАТАЛИЗАТОРА РЕГУЛЯРНОЙ (СОТОВОЙ) СТРУКТУРЫ В ПРОЦЕССЕ ОКИСЛЕНИЯ АММИАКА

Головня Е.В., Телятникова Т.В.

*ООО «АЛВИГО-М», Москва*

*E-mail: catalin@online.ru*

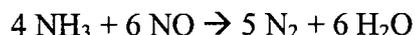
В процессе каталитического окисления аммиака кислородом или кислородсодержащими газами протекает большое количество реакций как последовательно, так и параллельно, часть из которых может идти только на поверхности катализатора, часть – на поверхности и в свободном объеме катализатора, а также возможно одновременное протекание вышеуказанных типов реакций.

При использовании в качестве катализатора платиноидных сеток и оксидного катализатора в виде таблеток или гранул в составе двухступенчатой системы вопрос о месте протекания той или иной реакции не имеет решающего значения из-за небольших свободных объемов сетки и каталитической системы в целом. С переходом на использование в качестве второй ступени оксидного катализатора регулярной структуры этот вопрос становится более актуальным в связи с изменением динамики процесса – перераспределением газового потока, увеличением свободного объема каталитической системы.

С целью выяснения особенностей каталитического окисления  $\text{NH}_3$  на оксидном катализаторе регулярной (сотовой) структуры в лабораторных условиях на установке проточного типа с применением общепринятых методов анализа (определение содержания  $\text{NO}_x$  объемно-весовым методом при помощи шаров Гайяра и проскока аммиака по методу Кьельдаля) были проведены исследования различных каталитических систем. В качестве оксидного катализатора использовались образцы сотового катализатора типа ИК-42-1 на основе  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  с размером единичной ячейки  $5 \times 5$  мм и толщиной стенки  $\delta = 2$  мм. В лабораторную установку загружались фрагменты блока с сохранением единичной ячейки.

Анализ полученных данных позволяет сделать следующий вывод:

Существует оптимальная величина концентрации аммиака, поступающего на оксидный катализатор после первой ступени, изменение которой ведет к снижению выхода  $\text{NO}$  на неплатиновом катализаторе либо за счет недостатка относительного времени контакта (при малом содержании аммиака в газовой смеси), либо за счет побочной реакции:



в случае повышения концентрации  $\text{NH}_3$  сверх оптимальной.

Таким образом, проведенные исследования дают возможность определить оптимальный состав двухступенчатой системы для промышленных агрегатов в производствах азотной кислоты.

## КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ ЭТАНА НА СЛОЖНЫХ КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩИХ СИСТЕМАХ

Голуб Н.П., Баренблат И.А., Гомонай В.И., Гомонай П.В., Секереш К.Ю.

*Ужгородский национальный университет, Ужгород, Украина  
E-mail: homonaj@univ.uzhgorod.ua*

Создание активных каталитических систем с заранее заданными химическим и фазовым составом, а также с высокой селективностью по отношению к продуктам парциального окисления, является актуальной проблемой. Целью данной работы было синтезировать и изучить физико-химические и каталитические свойства сложных катализаторов на основе фосфата магния и фосфата кобальта в реакции окисления этана.

Сложные магнийкобальтфосфатные системы получали методом соосаждения из соответствующих нитратных солей [1]. Отмытые и высушенные при комнатной температуре на воздухе образцы подвергали термообработке при температурах 373–973 К с целью установления их термической и химической устойчивости.

Были синтезированы соединения  $\text{Co}_2\text{Mg}(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Co}_{2,3}\text{Mg}_{0,7}(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Co}_{2,5}\text{Mg}_{0,5}(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Co}_{2,7}\text{Mg}_{0,3}(\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Co}_3(\text{PO}_4)_2$ , физико-химические свойства которых изучали с использованием РФА, ДТА, ИК-спектроскопии, а также с помощью химических методов анализа. Кроме этого, определяли величину удельной поверхности, основность и кислотность поверхности и распределение активных центров при соответствующих температурах термообработки.

Каталитические свойства катализаторов исследовали в реакции окисления этана на проточной установке, дополненной охлаждающим устройством [2]. Размер гранул катализатора составлял 1-3 мм. Анализ исходных газовых смесей и продуктов реакции осуществляли параллельно хроматографическим и химическими методами. Влияние температуры на кинетику превращения  $\text{C}_2\text{H}_6$  исследовали в интервале 623-823 К. Время контактирования изменяли в пределах 0,3-2,25 с. Состав исходной газовой смеси составлял 20 % этана и 80 % воздуха ( $[\text{C}_2\text{H}_6] : [\text{O}_2] = 1:1$ ).

Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что продуктами окисления этана на полученных фосфатах являются этилен, моно- и диоксиды углерода. Однако состав катализатора существенно влияет на них. Фосфат магния, который характеризуется основными свойствами, направляет процесс превращения этана преимущественно в  $\text{CO}_2$ , а выходы продуктов неполного окисления ( $\text{C}_2\text{H}_4$  и  $\text{CO}$ ) в данном случае значительно меньше. Введение в состав магнийфосфатного катализатора

## PP-15

определенных количеств фосфата кобальта способствует изменению природы активных поверхностных центров в сложных системах. Постепенное увеличение содержания кобальта в образцах изменяет направление каталитического процесса преимущественно в сторону

образования этилена, концентрация которого возрастает от 2 до 12 об. % (рис. 1.). Значительно меньшее влияние содержание кобальта в катализаторе оказывает на образование CO: концентрация его возрастает от 2 до 4% об. Обратная картина наблюдается по отношению к образованию CO<sub>2</sub>: с увеличением содержания кобальта в катализаторе

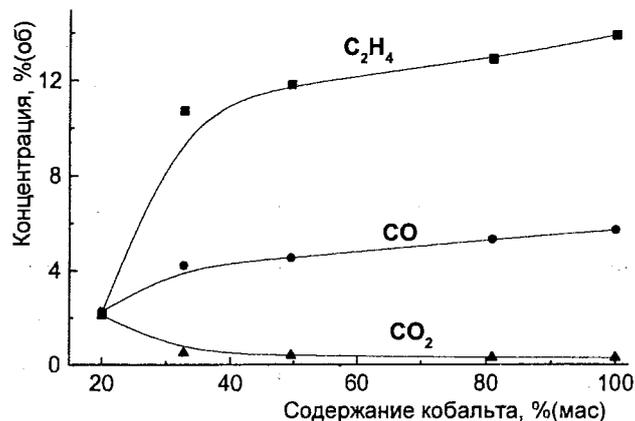
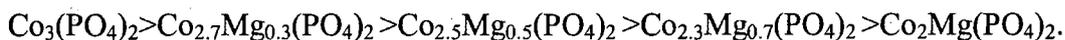


Рис.1. Зависимость концентрации продуктов окисления этана от массовой доли кобальта в катализаторе (T=673K; [C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>:O<sub>2</sub>]=1).

превращение этана в CO<sub>2</sub> снижается практически до нуля (на Co<sub>2,7</sub>Mg<sub>0,3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> и Co<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> катализаторах CO<sub>2</sub> образуется в следовых количествах).

Каталитическая активность кобальтсодержащих катализаторов по отношению к образованию C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> и CO уменьшается в следующей последовательности:



Такой ход изменения каталитической активности можно объяснить за счет возрастания общей кислотности поверхности по мере увеличения содержания кобальта. Кислотность поверхности образцов возрастает симбатно с активностью, и на Co<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, который имеет максимальную кислотность поверхности (0,23 ммоль/г) в данной серии катализаторов, можно получать 12,4 об.% этилена.

Из полученных данных следует, что магнийкобальтфосфатные катализаторы могут быть эффективно использованы в химической промышленности, в частности, для получения синтетических бензинов путём превращения этана в этилен.

Анализ полученных экспериментальных данных показывает, как и предвиделось, что в процессе окисления этана важную роль играет кислотность поверхности катализатора. Введение небольшого количества ионов Co<sup>2+</sup> благоприятствует переходу основного катализатора Mg<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> в класс кислотных катализаторов.

Полученные данные согласуются с предположением о возможности прогнозирования активных катализаторов парциального окисления метана, пропана и

н-бутана и, в частности, подтверждено одно из ее положений о роли кислотных центров поверхности катализаторов [3].

Очевидно, что даже для процессов окисления углеводородов, механизм протекания которых раньше рассматривался как ряд последовательных окислительно-восстановительных стадий [4-5], на самом деле содержит ряд стадий, в которых главную роль играют кислотные свойства поверхности катализатора. Это преимущественно стадии взаимодействия поверхностных активных групп (P-OH) с углеводородом, которые ведут к образованию продуктов парциального окисления.

### Литература

1. N. Golub, V. Gomonay, P. Gomonay and K. Szekeresh. Synthesis and Modification of Catalysts of the Partial Oxidation of n-Alkanes // Adsorption Science & Technology, 1999, vol.17, N 5, p. 403-406.
2. Gomonay V., Barenblatt I., Golub N., Szekeresh K. The mechanism formation of ethylene and monooxide of carboneum at heterogenous oxidation of ethane // VI Ukrainian-Polish Symposium «Theoretical and experimental studies of interfacial phenomena and their technological applications». Odessa, 9-13 September 2001. Collection of abstracts, p.73-75.
3. V. Gomonaj, N. Golub, P. Gomonaj. Mechanism of Ethane transformation on acid catalysts // IV Polish-Ukrainian Symposium on Theoretical and Experimental Studies of Interfacial Phenomena and their Technological Applications. Scientific Materials. - Lublin, Poland, September, 1-3, 1999, P57.
4. Боресков Г.К. Влияние ближайшего окружения катионов в оксидных катализаторах на их каталитические свойства // Механизм катализа. Часть I. Природа каталитического действия. - Новосибирск: "Наука".- 1984.- с. 8 - 10.
5. Голодец Г.И. Гетерогенно-каталитическое окисление органических веществ // Киев, "Наукова думка".-1978, 376с.

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КОМПЛЕКСОВ СОЕДИНЕНИЙ ПЛАТИНЫ (IV) С МАКРОЦИКЛИЧЕСКИМИ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИМИ ПОЛИЭФИРАМИ

Гусева Е.В., Хасаншин Р.А, Бусыгина Т.Е., Половняк В.К.

*Казанский государственный технологический университет, Казань, Россия*

*E-mail: hasanshin.rustem@mail.ru*

Химия комплексообразования макроциклических полиэфиров (краун-эфиров) с различными лигандобразующими соединениями достаточно хорошо изучена. Тем не менее, сведения о комплексах различных соединений Pt(IV) с кислородсодержащими краун-эфирами весьма отрывочны.

Нами проведено исследование процесса комплексообразования различных соединений Pt(IV), таких как  $K_2PtCl_6$ ,  $H_2PtCl_6$  (безв.),  $PtCl_4$  (безв.) с макроциклическими полиэфирами - 18-краун-6 и дибензо-18-краун-6 в различных по своей природе растворителях: 1,2-дихлорэтаноле, ацетонитриле, этаноле, хлороформе и нитрометане. В каждом случае были выделены кристаллические соединения, охарактеризованные по данным элементного анализа, ИК спектроскопии, дифференциально-термического и термогравиметрического анализов и подтверждена их комплексная природа.

При комплексообразовании 18-краун-6 и дибензо-18-краун-6 с  $K_2PtCl_6$  координация осуществляется по классическому механизму за счёт ион-дипольного взаимодействия. Катион  $K^+$  внедряется в полость макроцикла, а кислотный анион  $(PtCl_6)^{2-}$  формирует внешнюю сферу лигандного окружения. Выделенные комплексы имеют строение, отвечающее соотношению краун-эфир:  $K^+ = 1:1$ . При использовании ацетонитрила в качестве растворителя, наблюдается образование устойчивого комплекса в составе которого имеются также молекулы  $CH_3CN$ . Протонодонорный растворитель, такой как этанол, вносит свои коррективы в схему комплексообразования: образуются комплексы содержащие в своём составе как Pt(II), так и Pt(IV).

Комплексообразование 18-краун-6 и дибензо-18-краун-6 с  $H_2PtCl_6$  (безв.) протекает значительно сложнее вследствие кислотной природы этого соединения. В результате реакции в апротонных растворителях (1,2-дихлорэтан, ацетонитрил) происходит равновесный процесс частичного раскрытия макроциклов. При этом в зависимости от выбранного растворителя образуются и выделены в кристаллическом виде соединения различного состава. Анализируя данные ИК спектроскопии, можно

сделать предположение, что при проведении реакции в ацетонитриле образуются кристаллические соединения, содержащие в своём составе молекулы аммиака, воды и ионов оксония. Проведение реакции в более инертном 1,2-дихлорэтаноле приводит к образованию соединений, содержащих в своём составе Pt(II) и Pt(IV), а также молекулы воды и этилена. Характер дериватограмм дополнительно подтверждает результаты спектроскопических исследований полученных соединений.

Изучение реакции между краун-эфирами и тетрахлоридом платины ( $PtCl_4$ ), являющейся достаточно сильной кислотой Льюиса, возможно лишь в растворителях, индифферентных по отношению к нему. Нами исследовалась реакция комплексообразования в среде нитрометана. Показано, что процесс образования комплексов протекает достаточно сложно с образованием большого числа трудноразделимых продуктов.

Параллельно нами также изучались каталитические свойства полученных соединений в некоторых органических реакциях.

Таким образом, можно сказать, что реакции комплексообразования различных по природе соединений Pt(IV) с краун-эфирами являются достаточно сложным и многообразным процессом и определяются многими факторами, в частности, сильное влияние оказывает природа используемого растворителя.

## КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РИФОРМИНГА НА ОСНОВЕ ДВУХУРОВНЕВОГО АГРЕГИРОВАНИЯ

А.А. Джунусова, Н.М. Островский\*

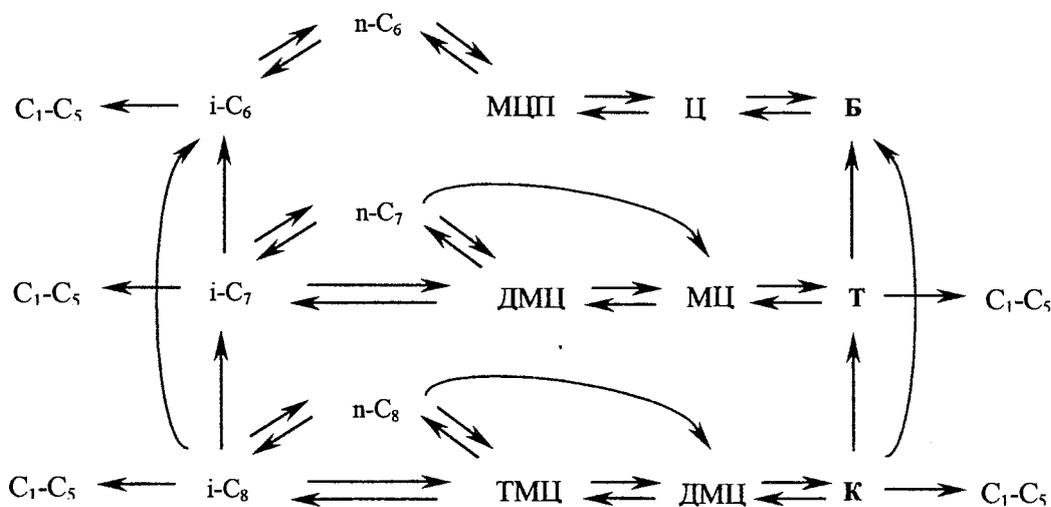
*Омский государственный университет, химический факультет, кафедра АХН,  
пр. Мира, 55<sup>А</sup>, Омск-77, Россия  
E-mail: aikend@mail.ru*

\*Омский филиал Института катализа СО РАН, ул. Нефтезаводская-54, Омск, Россия

На современном уровне развития науки и техники расчет технологий производства бензинов невозможен без использования методов компьютерного моделирования. Риформинг относится к наукоемким для моделирования процессам по причине многокомпонентности и нестационарности процесса. Существует большое количество простых и детальных моделей. Для создания компьютерного помощника технолога (КПТ) необходима их комбинация, что позволило бы соединить подробность модели при “настройке” КПТ и простоту его использования для конкретного катализатора и сырья.

Наибольшей надежностью обладают модели, выведенные на основе механизма и кинетики превращения углеводородов на поверхности катализатора. Поэтому в основу положены модели и методы агрегирования, разработанные ранее [1], для реакций, равновесных составов и дезактивации катализатора в процессе риформинга.

В качестве сравнительно подробной схемы превращений компонентов обоснована трехуровневая схема 1, опробованная на примере превращения фракции 62-105°С:



**Схема 1.** C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub> – газ; n-C<sub>6</sub>, n-C<sub>7</sub>, n-C<sub>8</sub> – нормальные парафины; i-C<sub>6</sub>, i-C<sub>7</sub>, i-C<sub>8</sub> – изопарафины; МЦП, ДМЦП, ТМЦП – N<sub>5</sub>-нафтены; ЦГ, МЦГ, ДМЦГ – N<sub>6</sub>-нафтены;

Б, Т, К – бензол, толуол, ксилолы.

Кинетика реакций представлена уравнениями скоростей первого порядка:

$$r_j = k_j Y_i \varphi_j \eta_j a_j, w_i = \sum v_{ij} r_j \quad (1)$$

где  $k_j$ ,  $r_j$  – константа и скорость реакции;  $w_i$  – скорость образования компонента;  $Y_i$  – его мольная доля;  $\varphi_j$  – параметр обратимости реакции;  $\eta_j$  – степень использования внутренней поверхности зерна;  $a_j$  – относительная активность.

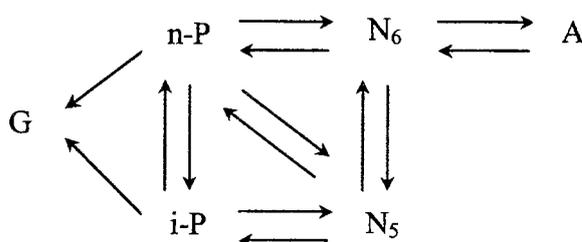
Уравнения материального и теплового балансов в слое катализатора:

$$\alpha dY_i / d\xi = \tau (w_i - Y_i r_v), d\alpha / d\xi = \tau r_v \quad (2)$$

$$dT / d\xi = \tau / C_p \sum r_j Q_j, \quad (3)$$

где  $\alpha$ ,  $r_v$  – степень и скорость изменения числа молей;  $\xi$  – безразмерная длина слоя;  $T$  – температура;  $\tau$  – время контакта;  $C_p$  – теплоемкость реагирующей смеси;  $Q_j$  – тепловой эффект реакции.

Для технологических расчетов, в большинстве случаев, достаточна значительно более простая (агрегированная) схема 2:



**Схема 2.** G – газ; n-P – нормальные парафины; i-P – изопарафины;  $N_5$  – пятичленные нафтены;  $N_6$  – шестичленные нафтены; A – ”ароматика”

Уравнения скоростей агрегированных реакций имеют вид:

$$r_j^* = k_{jk} S_j Y_i^* \varphi_j \eta_j a_j, \quad S_j = \sum z_i q_{ij}, \quad (4)$$

где  $k_{jk}$  – константа скорости для ключевого компонента схемы 1;  $Y_i^* = Y_i$  – мольная доля агрегированного компонента;  $z_i = Y_i / Y_i^*$  – доля компонента исходной схемы 1 в агрегированном компоненте схемы 2;  $q_{ij} = k_j / k_{jk}$  – относительные константы исходной схемы.

Погрешность агрегирования состоит в том, что коэффициенты  $S_j$  должны оставаться постоянными при превращениях по схеме 2. Для этого значения  $q_{ij}$  рассчитываются по схеме 1 при средней температуре в реакторе, а  $z_i$  при средних составах. В дальнейшем технологические расчеты проводятся по схеме 2. При замене

## РР-17

катализатора или существенном изменении сырья могут понадобиться уточнения  $S_j$ , которые необходимо делать с использованием полной схемы 1. Обычно это происходит один раз в 2-3 года, поэтому может выполняться силами разработчиков программы.

Компьютерный помощник технолога позволяет анализировать и прогнозировать работу реактора риформинга при изменении технологических параметров процесса (число слоев катализатора и их объемы, объемная скорость подачи сырья, кратность циркуляции ВСТ, температура на входе в слои), а также при изменении состава сырья (в пределах схемы 2).

1. Островский Н.М. Кинетика дезактивации катализаторов. Математические модели и их применение. Москва, Наука, 2001, 334 с.

## СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ИСПЫТАНИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ И ПЕРСПЕКТИВНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРООЧИСТКИ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА

Еремина Ю.В., Коновалов В.В., Шовкун Д.А.

*Кафедра химической технологии переработки нефти и газа, Самарский государственный технический университет, Самара  
E-mail: chtogr@sstu.edu.ru*

В последнее время возрастает интерес к разработке новых активных катализаторов гидроочистки дизельного топлива. Это связано с увеличением объема переработки сернистых и высокосернистых нефтей. Важной задачей нефтепереработки является организация производства экологически чистого дизельного топлива. Для решения этой задачи необходимо создание отечественных катализаторов, активных не только в гидродесульфировании, но и в гидрировании.

С целью определения наиболее активного катализатора гидроочистки 6 образцов отечественных промышленных катализаторов и образец перспективного катализатора были испытаны в одинаковых условиях на лабораторной проточной установке под давлением водорода в процессе гидроочистки дизельной фракции. Данные, полученные в результате испытаний, представлены в таблице.

В качестве сырья использовалась дизельная фракция установки ЛК-6у Ачинского НПЗ, которая имела следующие характеристики:  $\rho = 0,8579$ ;  $n_D^{20} = 1,4765$ ; содержание серы - 0,465% мас. и ароматических соединений - 27,40% мас.

В реактор загружали 10 см<sup>3</sup> катализатора с размером частиц 1-2 мм. Перед испытанием катализаторы подвергали сульфидированию сероводородом. Испытания проводились при следующих рабочих параметрах: давление - 4,0МПа; объемная скорость подачи сырья- 2,0 ч<sup>-1</sup>; кратность циркуляции Н<sub>2</sub>: сырье - 400 нл/л; температура - 340, 360, 380<sup>0</sup>С.

Для исходного сырья и гидрогенизаторов определяли содержание серы ламповым методом, содержание ароматических углеводородов сульфированием, плотность и коэффициент рефракции.

Как видно из данных таблицы, лучшие результаты в реакциях гидрирования и обессеривания показали образцы 2, 6 и 7.

Образец 6 представляет собой катализатор ГР-24М, разработанный кафедрой ХТПНГ и эксплуатирующийся в промышленности с 1987 года, а образец

**PP-18**

7 – перспективный катализатор, предназначенный для гидроочистки дизельных и масляных фракций и вакуумного газойля.

Таблица. Результаты испытания серии катализаторов.

№ катализатора	Температура, °С	Содержание серы, % мас.	$\rho_4^{20}$	$n_D^{20}$	Содержание сульфидируемых, % мас.	Содержание кокса, % мас.
1	340	0,133	0,8537	1,4716	25,40	9,72
	360	0,083	0,8504	1,4717	23,38	
	380	0,063	0,8472	1,4715	22,60	
2	340	0,073	0,8512	1,4725	22,12	3,80
	360	0,045	0,8506	1,4716	22,33	
	380	0,041	0,8501	1,4715	19,27	
3	340	0,108	0,8529	1,4724	21,12	6,10
	360	0,087	0,8516	1,4723	18,22	
	380	0,034	0,8507	1,4719	17,57	
4	340	0,183	0,8548	1,4746	23,65	6,20
	360	0,147	0,8538	1,4742	24,00	
	380	0,077	0,8515	1,4737	23,96	
5	340	0,166	0,8532	1,4730	20,03	6,70
	360	0,112	0,8516	1,4728	23,65	
	380	0,090	0,8514	1,4725	15,51	
6	340	0,091	0,8530	1,4719	15,79	3,29
	360	0,048	0,8508	1,4716	14,94	
	380	0,035	0,8479	1,4716	13,67	
7	340	0,076	0,8538	1,4755	16,06	-
	360	0,029	0,8510	1,4750	16,63	
	380	0,019	0,8484	1,4745	16,37	

Данные о содержании кокса на отработанных катализаторах позволяют сделать предположение о возможной продолжительности работы катализаторов. Минимальное количество кокса может говорить о высокой стабильности катализатора и длительном сроке его службы.

## КОНСТРУИРОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРОЛИЗА РНК

Ждан Н.С., Кузнецова И.Л., Сильников В.Н., Зенкова М.А.

*Новосибирский Институт Биоорганической Химии СО РАН,  
630090, Новосибирск, пр. Лаврентьева, 8;  
E-mail: NSZhdan1@yandex.ru*

В течение последних десятилетий проводятся обширные исследования в области определения строения и механизма функционирования высокоспецифичных и эффективных природных катализаторов - ферментов [1]. Особый интерес представляют ферменты, гидролизующие Р-О связи в нуклеиновых кислотах. Создание низкомолекулярных соединений, расщепляющих нуклеиновые кислоты в физиологических условиях, откроет новые перспективы в создании препаратов, подавляющих вирусные и бактериальные инфекции.

Одним из подходов к созданию таких катализаторов является структурно-функциональное моделирование каталитических центров природных ферментов. Состав аминокислот, непосредственно расположенных в каталитических центрах, является высоко консервативным. При этом расстояния между функциональными группами боковых радикалов аминокислот, играющих ключевую роль в катализе, имеют близкие значения.

Ранее нами были синтезированы искусственные рибонуклеазы на основе остатков гистидина/гистамина, встречающихся практически во всех каталитических центрах ферментов [2]. Все полученные катализаторы с высокой эффективностью гидролизуют Р-О связи природных и синтетических РНК-субстратов. В синтетических рибонуклеазах расстояние между  $\text{NH}_{\text{m}}$  гистидина/гистамина и амидной группой составляет 5.15 ангстрем, что хорошо согласуется с литературными данными о расстояниях между группами, играющими роль основания (кислоты) и группами, отвечающими за стабилизацию переходного состояния пентакоординированного фосфора в активных центрах различных гидролаз. Несмотря на то, что искусственные РНКазы обладают высокой каталитической активностью, по эффективности расщепления субстратов они уступают природным ферментам. В настоящей работе для повышения эффективности в структуру искусственных катализаторов вводились остатки других аминокислот, наиболее часто встречающихся в каталитических центрах

## РР-19

ферментов и повышающих электрофильность атома фосфора: лизин, аргинин, аспарагин и треонин.

Методами стандартной пептидной химии были синтезированы рибонуклеазы-трипептиды LH1-LH6, содержащие гистидин/гистамин, лизин, аргинин, аспарагин и треонин в различных сочетаниях. Гидролитическую активность полученных соединений исследовали на синтетическом 21-звенном рибоолигонуклеотиде (Рис. 1), (табл. 1).

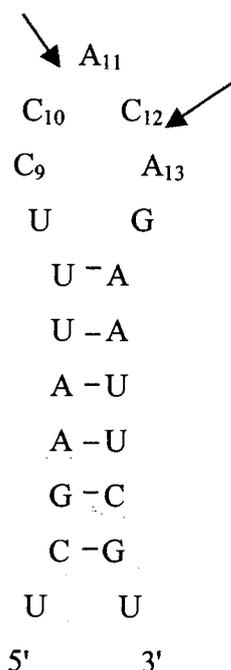


Таблица 1. Расщепление различными рибонуклеазами серии LH1-LH6\*.

Соед-е/ буфер	LH1	LH2	LH3	LH4	LH5	LH6
Im	29.5	13.5	21.0	4.0	4.0	10.0
Tris-HCl	0.35	3.25	14.5	2.75	5.5	10.0

\* указан суммарный процент деполимеризации РНК-субстрата по двум сайтам при рН 7.0, 8 ч, 37°C, концентрация соединений LH1-LH6  $10^{-4}$  М

Рис. 1. Специфичность соединений серии LH1-LH6 в экспериментах с 21-звенным рибоолигонуклеотидом

Как видно из рисунка, все синтезированные рибонуклеазы расщепляют CpA последовательность в одноцепочечном районе, что согласуется с предыдущими нашими данными [2]. С наибольшей эффективностью полученные соединения расщепляют в имидазольном буфере, причем лучше всего – соединения LH1 (Lys-His-Arg-OMe), LH3 (Arg-Lys-His) и LH6 (Lys-Thr-His). Механизм действия уточняется.

Работа поддержана грантом № 219 РАН и грантом Минобразования РФ 2000.5.91.

[1] Kovall R.A., Matthews B.W. // Curr. Opin. Chem. Biol. 1999. V. 3. P. 578-583.

[2] Ждан Н.С., Кузнецова И.Л., Власов А.В., Сильников В.Н., Зенкова М.А., Власов В.В. // Биоорг. химия. 1999. Т. 25. С. 723-732.

## ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ АКТИВНОГО КОМПОНЕНТА КАТАЛИЗАТОРА $V_2O_5/SiO_2$ НА ЕГО СОРБЦИОННУЮ ЁМКОСТЬ ОТНОСИТЕЛЬНО ХЛОРБЕНЗОЛА

Жилкина Е.А., Аснин Л.Д., Федоров А.А., Чекрышкин Ю.С., Якушев Р.М.

*Институт технической химии УрО РАН, 614990, Пермь, ул. Ленина, 13, Россия  
E-mail: cheminst@mpm.ru*

Изучено влияние содержания  $V_2O_5$  на носителе – силохром С-120 в диапазоне от 7 до 51% на удельную поверхность ( $S_{уд}$ ) ванадий-кремниевого катализатора и его сорбционную ёмкость по хлорбензолу при температурах 50 и 100°C. Установлено, что  $S_{уд}$  монотонно уменьшается с увеличением загрузки активного компонента от 106.6 до 56.3 м<sup>2</sup>/г. Зависимость удельной сорбционной ёмкости ( $СЁ$ ) катализатора от содержания  $V_2O_5$  имеет более сложный характер: возрастание в интервале 0-13%, убывание с минимумом около 25%, снова возрастание с выходом на постоянное плато около 45%. Предположено, что наличие участка убывания  $СЁ$  обусловлено экранированием оксидом ванадия пористости носителя, а последующее возрастание  $СЁ$  – формированием собственной пористой структуры  $V_2O_5$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 02-03-96405Урал.

## ЭФФЕКТ СИНЕРГИЗМА И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ СЕЛЕКТИВНОГО КАТАЛИТИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДОВ АЗОТА ПРОПАНОМ НА ПРОМЫШЛЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ НТК-10-1, СТК И ИХ МЕХАНИЧЕСКОЙ СМЕСИ

Закорчевная Ю.П., Закирова А.Г., Букурова Ю.Н., Третьяков В.Ф.

ИНХС РАН, 119991, ГСП-1, Москва, Ленинский проспект, д. 29, Россия  
E-mail: tretjakov@ips.ac.ru

В последние десятилетия много внимания уделяется разработке и поиску катализаторов для реакции селективного восстановления оксидов азота углеводородами в избытке кислорода (НС-СКВ NO<sub>x</sub>). Одним из перспективных направлений гетерогенного катализа является скрининг свойств существующих катализаторов в реакциях, в которых они ранее не исследовались и являются для них новыми. Ранее [1-2] было показано, что промышленные катализаторы СТК и НТК-10-1, применяемые в процессах нефтепереработки и нефтехимии, проявляют активность в реакциях СКВ NO<sub>x</sub> углеводородами, а на их механической смеси обнаружен эффект синергизма, заключающийся в сверхаддитивном увеличении каталитической активности по сравнению с индивидуальными катализаторами, входящими в их состав. Установление природы синергизма требует знания детального механизма процесса на каждом катализаторе, составляющем механическую смесь.

В работе приведены результаты исследования одного из компонентов бинарной смеси - катализатора НТК-10-1, выполненного методами рентгенофазового анализа (РФА), термопрограммированного восстановления (ТПВ), рентгеноспектрального анализа и ИК-спектроскопии *in situ*.

По данным рентгенофазового и рентгеноспектрального анализа катализатор НТК-10-1 представляет собой смесь различных оксидов ZnO, CuO, NiO, ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, и CaCO<sub>3</sub>. Поверхность катализатора достаточно легко теряет кислород даже в окислительных условиях изучаемого процесса. Наиболее легко и полно восстанавливается оксид меди: степень восстановления CuO → Cu<sup>0</sup> составляет 34-36%. Гораздо в меньшей степени (до 2,7%) восстанавливается NiO.

На поверхности катализатора НТК-10-1 при адсорбции NO образуются два поверхностных комплекса: нитритный и нитратный, которым в спектре ТПД соответствуют два пика десорбции. Низкотемпературный пик соответствует десорбции нитритного комплекса. Сопоставление термодесорбционных и спектральных данных

показывает, что высокотемпературный пик десорбции связан с разложением нитратных комплексов, концентрация которых проходит через максимум. Нитратный комплекс на поверхности образуется при протекании поверхностной реакции взаимодействия нитритов с поверхностным кислородом катализатора. Пропан восстанавливает поверхность катализатора при температурах выше 200°C, в этом процессе существенную роль играет окислитель (O<sub>2</sub> или NO), снижающий температуру процесса. Индивидуальной адсорбции кислорода на поверхности катализатора НТК-10-1 не наблюдается.

Количественные спектрокинетические измерения показали, что нитратный комплекс является промежуточным в процессе при температурах выше 150°C. Следующей стадией процесса является образование нитроорганического соединения, способного в окислительной среде давать не только продукты реакции, но и доокисляться с выделением оксидов азота в газовую фазу. В процессе доокисления оксид азота не участвует. Только в условиях реакции, т.е. в присутствии NO и кислорода, обнаружено появление комплекса, включающего в свой состав окисленный фрагмент пропана.

При температурах ниже 150°C, когда на поверхности практически отсутствует нитратный комплекс, реакция протекает через образование и расходование нитритного комплекса. Именно этот процесс объясняет неожиданно высокую активность катализатора при низких температурах.

С позиций синергизма катализатор НТК-10-1 хорошо активизирует NO<sub>x</sub>, но плохо пропан. Для создания эффективных каталитических композиций в состав механических смесей необходимо вводить другой компонент - поставщик дополнительного количества активированного углеводорода.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ. Проект № 02-03-33161.

---

[1] Третьяков В.Ф., Бурдейная Т.Н., Матьшак В.А., Ухарский А.А., Мокрушин О.С., Глебов Л.С. //Кинетика и катализ. 2000. Т. 41. № 2. С. 261-266.

[2] Бурдейная Т.Н., Матьшак В.А., Третьяков В.Ф., Мокрушин О.С., Глебов Л.С. //Кинетика и катализ. 2000. Т. 41 № 3. С. 415-420.

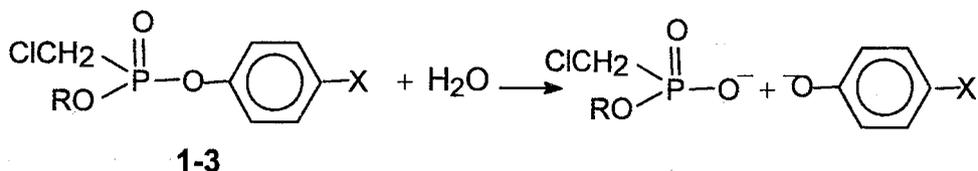
## КАТАЛИЗ РЕАКЦИЙ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ В СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ ПАВ И ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ

**Ибрагимова А.Р.<sup>а</sup>, Кудрявцев Д.Б.<sup>б</sup>, Захаров А.В.<sup>б</sup>**

<sup>а</sup>*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова  
Казанского научного центра РАН, Казань  
E-mail: lucia@iorg.knc.ru*

<sup>б</sup>*Казанский государственный технологический университет, Казань*

Поликомпонентные супрамолекулярные системы на основе ПАВ и полиэлектролитов являются катализаторами нового поколения, в которых реализуется комплексный механизм действия, включающий элементы гомогенного, мицеллярного и полимерного катализа. Стимулом к развитию данного направления является широкий спектр практически полезных свойств полимер – коллоидных растворов и возможность их целенаправленного регулирования путем варьирования композиции системы. В данной работе представлены результаты по исследованию процесса ассоциации и каталитических свойств систем додецилсульфат натрия (ДСН) – полиэтиленимин (ПЭИ) – вода и ДСН – Вгij35 – вода в реакции гидролиза эфиров кислот фосфора:



R=Et, X=NO<sub>2</sub> (1); R=He, X=NO<sub>2</sub> (2); R=Et, X = Br (3).

Методами кондуктометрии и тензиометрии найдены концентрационные границы формирования совместных структур в системе ДСН-ПЭИ-вода и показано расширение области с ростом концентрации полимера. Анализ тензиометрических данных для системы ДСН- Вгij35 – вода в рамках теории регулярных растворов позволил сделать вывод об образовании смешанных наноагрегатов с участием обоих мономеров, рассчитанный параметр взаимодействия  $\beta \approx 3.5$ . Спектрофотометрически показано ускорение гидролиза в системе ДСН – ПЭИ – вода, наблюдаемая константа скорости уменьшается в ряду 1>2>3. Каталитический эффект для этих субстратов составляет 21, 13 и 18 раз, соответственно. В системе ДСН- Вгij35 – вода отмечено ингибирование щелочного гидролиза 1 вплоть до полного подавления реакции при определенной концентрации ПАВ и их соотношении. Полученные кинетические данные проанализированы в рамках псевдофазной модели мицеллярного катализа, определены вклады факторов концентрирования и мицеллярного микроокружения.

# МАКСИМАЛЬНЫЕ СЕМЕЙСТВА ПЕРИОДИЧЕСКИХ РЕШЕНИЙ КИНЕТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ВОДОРОДА

**Иванова Е.А., Чумакова Н.А.\***

*Новосибирский государственный университет,*

*ул. Пирогова, 2, Новосибирск 630090, Россия*

*E-mail: ivanovaelena@gorodok.net*

*\* Институт Катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,*

*пр. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090, Россия*

*E-mail: chum@catalysis.nsk.su*

Динамика гетерогенной каталитической реакции окисления водорода на металлических катализаторах описывается следующей системой дифференциальных уравнений с параметром  $x_3$  [1]:

$$\begin{aligned} \dot{x}_1 &= k_1(1-x_1-x_2)^2 - k_{-1}x_1^2 - 2k_{30}\exp(-\mu_3x_2)x_1^2x_2, \\ \dot{x}_2 &= k_2(1-x_1-x_2)^2 - k_{40}\exp(-\mu_4x_2 - \mu_5x_3)x_2 - k_{30}\exp(-\mu_3x_2)x_1^2x_2, \end{aligned} \quad (1)$$

где  $x_1$  и  $x_2$  – безразмерные концентрации водорода и кислорода, адсорбированных на поверхности катализатора,  $x_1 \geq 0$ ,  $x_2 \geq 0$ ,  $x_1 + x_2 \leq 1$ ;  $x_3 \in [0,1]$  – безразмерная концентрация кислорода, растворенного в приповерхностном слое катализатора,  $k_{\pm}$  определяются константами скоростей отдельных стадий. В модели учитывается, что энергии активации стадий образования воды линейно зависят от состояния поверхности катализатора и от концентрации  $x_3$ . Это упрощенная модель кинетической системы, решения которой имеют сложную динамику [1,2].

Численное исследование однопараметрического семейства динамических систем (1) с параметром  $x_3$  при  $k_1=0.2$ ,  $k_{-1}=0.01$ ,  $k_{30}=100$ ,  $k_{40}=2$ ,  $\mu_3=30$ ,  $\mu_4=12$ ,  $\mu_5=-10$  показало, что при каждом значении  $k_2$  из интервала  $[8,22]$  существует максимальное семейство устойчивых периодических решений для значений  $x_3$  из интервала  $(x_{3min}, x_{3max})$ . Для определения максимального семейства периодических решений мы применяли метод продолжения по параметру, основанный на понятии *функции последования* [3].

На рис.1,а показано максимальное семейство устойчивых периодических решений системы (1) для  $k_2=8$ , при этом  $x_{3min}=0.2953105$ ,  $x_{3max}=0.3822545167$ . Внутри него располагается семейство неустойчивых периодических решений ( $x_{3min} < x_3^*$ ,  $x_3^*=0.38182$ , см. рис.1,б). При  $x_{3max}$  устойчивое и неустойчивое периодические решения сливаются, образуя полуустойчивый цикл. При  $x_{3min}$  и  $x_3^*$  в системе происходят

## РР-23

бифуркации Хопфа рождения периодического решения, а с увеличением значения  $x_3$  колебания изменяются от гармонических к релаксационным. При этом возникают решения-утки, которые впервые обнаружены в системе (1) в [2].

При увеличении  $k_2$  максимальное семейство устойчивых периодических решений распадается, образуются два семейства:  $x_3 \in (x_{3min 1}, x_{3max 1})$  и  $x_3 \in (x_{3min 2}, x_{3max 2})$ ,  $x_{3max 1} \leq x_{3min 2} \leq x_3^*$ . При  $x_{3max 1}$  и  $x_{3min 2}$  происходит бифуркация рождения периодического решения из петли сепаратрисы седла. В окрестности бифуркационного значения период решения неограниченно возрастает, а амплитуда практически не меняется [3]. Для уточнения бифуркационного значения параметра, при котором существует петля сепаратрисы седла, разработана программа на языке Visual Fortran 5.0.

При дальнейшем увеличении  $k_2$  расстояние между семействами периодических решений увеличивается, и при  $k_2=18$  бифуркационные значения параметров следующие:  $x_{3min 1}=0.376$ ,  $x_{3max 1}=0.44300427$  и  $x_{3min 2}=0.4631788$ ,  $x_{3max 2}=0.46400886$ . Кроме того,  $x_3^*=0.463779$  и  $x_{3max 1} < x_3^* < x_{3min 2}$ .

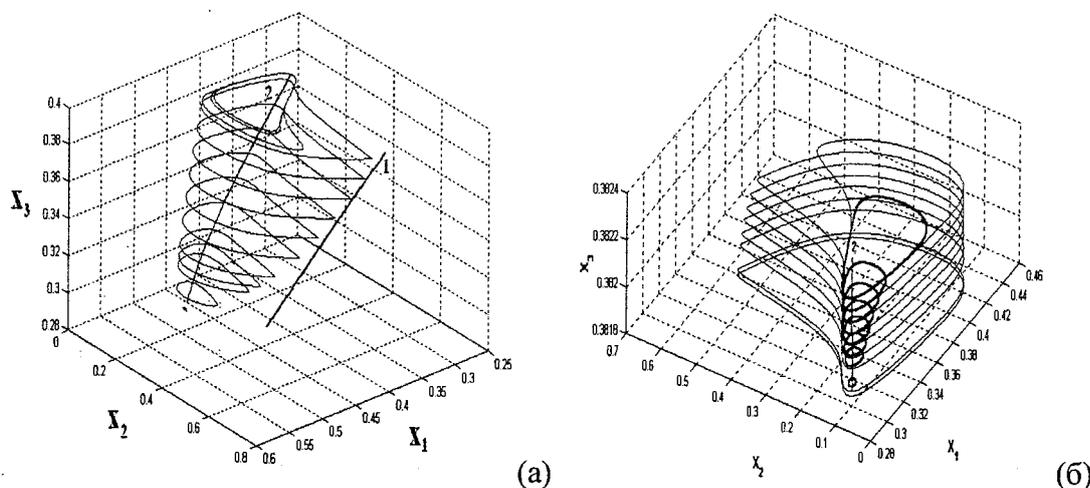


Рис. 1. Максимальные семейства периодических решений при  $k_2=8$ . 1 – ветвь неустойчивых состояний равновесия (седла), 2 – ветвь стационарных состояний (фокусов).

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта INTAS 99-01881.

[1] Г.А. Чумаков, М.Г. Слинько. *Кинетическая турбулентность (хаос) скорости взаимодействия водорода с кислородом на металлических катализаторах*. – Докл. АН СССР, 1982, т.266, № 5, с.1194-1198.

[2] G.A. Chumakov, N.A. Chumakova. *Relaxation Oscillations in a Kinetic Model of Catalytic Hydrogen Oxidation Involving a Chase on Canards*. – Chem. Eng. J.: Chem. React. Eng. (2002) (in press)

[3] А.А. Андронов, Е.А. Леонтович, И.И. Гордон, А.Г. Майер. *Теория бифуркаций динамических систем на плоскости*. – Москва: Наука, 1967.

## КОНСТРУИРОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ Fe (II)-ПРОИЗВОДНЫЕ Py-Asc.-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ДЛЯ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ 1,3-ДИМЕТИЛАДАМАНТАНА

**Кириллов И.А., Васильева В.В., Зайцев В.П., Крупнов Ф.А.**

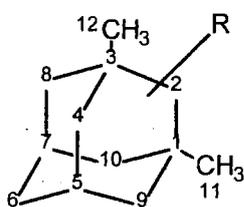
*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН Москва  
Ленинский пр-т 29, Россия  
E-mail: nekhaev@ips.ac.ru*

В настоящее время интенсивно развивается новое научное направление — изучение биомиметически работающих каталитических систем. В рамках данного направления весьма актуальным является поиск новых подходов конструирования каталитических систем функционализации насыщенных углеводородов, в частности полизамещенных производных адамантана, обладающих биологической активностью.

В настоящей работе изучена активность варианта модифицированной ЖИФ-системы в окислении 1,3-диметиладамантана (ДМА).

Окисление ДМА проводили в растворе пиридина или ацетонитрила при температуре 20°C системой FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O/производные Py/аскорбиновая кислота/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. В качестве производных Py использовали: пиридин, 4-диметиламинопиридин, пиколиновую кислоту. Мольное соотношение катализатор: углеводород: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> - 5: 27: 55. Идентификацию продуктов превращения проводили методом хромато-масс-спектрометрии на приборе высокого разрешения Finnigan MAT95XL.

В продуктах реакции найдены:



Моноспитры R = OH в положениях 4,5,6,8,9,10,11.  
Кетон R = O в положении 6, а также продукты алкилирования пиридина 2-Py в положение 5 и 4-Py в положение 5 и продукты алкилирования ацетонитрила.

При оптимальном соотношении FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O/Py/4-ДМАП равном 1: 3: 4,5 суммарный выход продуктов окисления ДМА составил 70%, а среди спиртов присутствуют третичный, вторичные и первичный. В остальных случаях продуктами окисления в основном являются кетон, третичный и вторичные спирты.

Установлено, что в исследованной каталитической системе при соотношении FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O/Py/пиколиновая кислота 1: 2: 2 и при отсутствии 4-диметиламинопиридина наблюдается алкилирование ацетонитрила, а при большом избытке пиридина и в отсутствие 4-диметиламинопиридина и ацетонитрила наблюдается алкилирование пиридина.

## THE GENESIS OF A SINGLE PHASE (MoVW)<sub>5</sub>O<sub>14</sub>-TYPE SOLID PRECURSOR FORMATION IN AQUEOUS SOLUTION

**S. Knobl, V.F. Anufrienko\*, G.A. Zenkovets\*, T.V. Larina\*, N.T. Vasenin\*,  
D. Niemeyer, R. Schlögl**

*Abteilung Anorganische Chemie, Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft,  
Faradayweg 4-6, 14195 Berlin, Germany*

*\*Boriskov Institute of Catalysis SB RAS, pr. Lavrentieva, 5, 630090 Novosibirsk, Russia*

### Motivation

Molybdenum, vanadium and tungsten containing suboxides are widely used as partial oxidation catalysts [1], e.g. the partial oxidation of acrolein to acrylic acid is performed on such a system. Recently (MoVW)<sub>5</sub>O<sub>14</sub> was synthesised as a single phase. Compounds with identical XRD patterns however, show different catalytic activity. This is due to different "real structures" of the active catalyst. The aim of this work is to propose a reaction mechanism in solution leading to a precursor. Due to its molecular structure this precursor is vital to give the Mo<sub>5</sub>O<sub>14</sub> type structure single phase after calcination [2]. Further, the generation of defects in the solid, which might be important for the catalytic process could be monitored and finally controlled.

### Experimental

A detailed calcination procedure is described in the literature [2]. Respective amounts of AHM, AMT and vanadyl oxalate are dissolved, mixed and spray-dried. This is followed by the calcination procedure. The structural changes in solution are followed by UV/Vis and ESR spectroscopy.

### Results

A significant increase in the absorption is monitored in the region between 30000 cm<sup>-1</sup> and 50000 cm<sup>-1</sup> when the pH is lowered from pH = 5.5 to pH = 3. This change in the metal ligand charge transfer region is caused by a protonation of oxygen atoms. The addition of AMT enhances this effect.

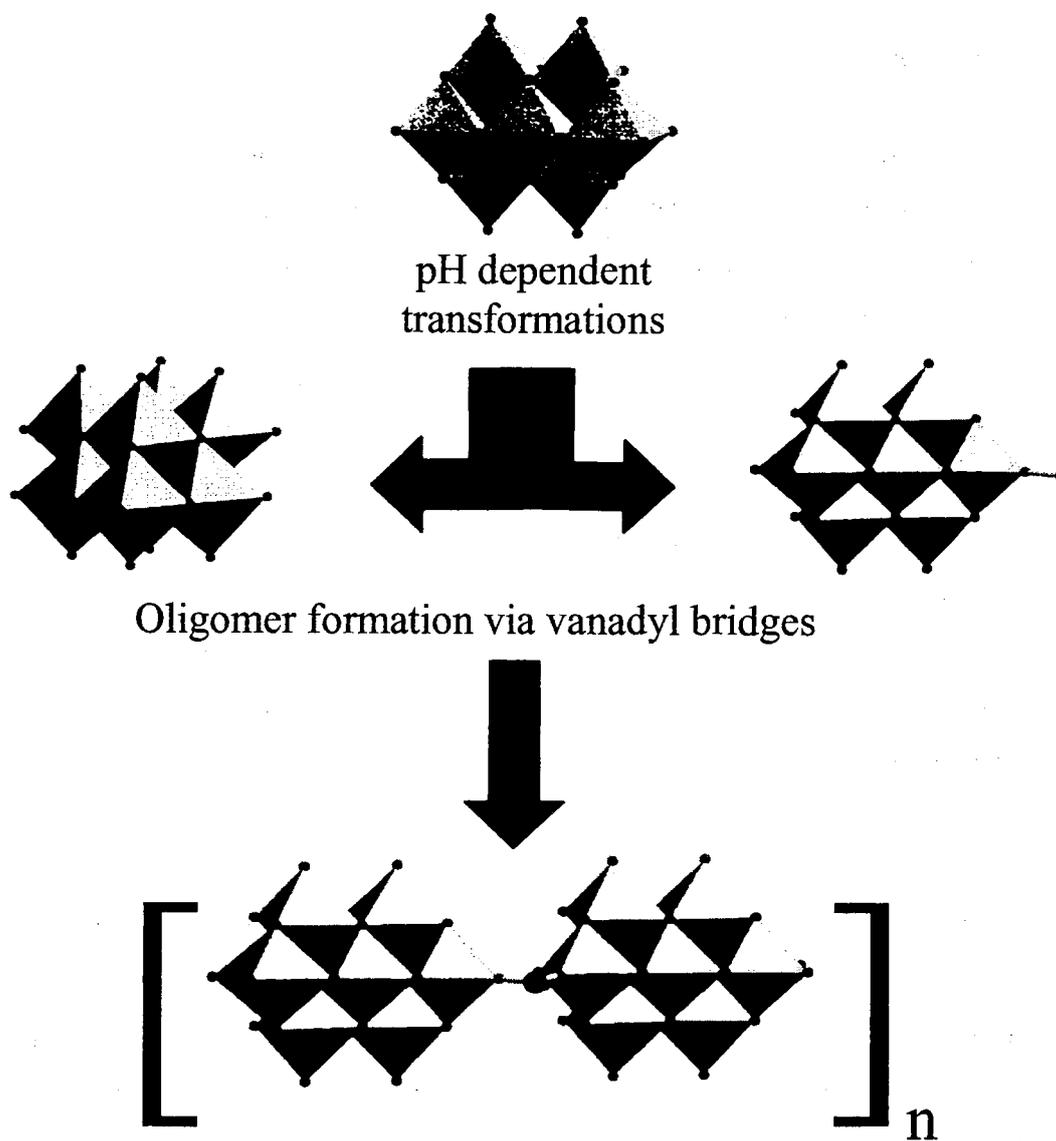
Additionally, a band in the region between 18000 cm<sup>-1</sup> and 19000 cm<sup>-1</sup> emerges when vanadyl oxalate is added stepwise. The blue shift of this band at higher vanadyl concentrations can be explained by an increasing degree of polymerisation. The band position speaks for a intervalence charge transfer transition.

This result is corroborated by EPR experiments. The higher the vanadyl concentration the less isolated vanadyl species are present. Further, EPR shows that oligomeric or polymeric units are present.

**Literature**

[1] Hibst, H., Unverricht, S. (BASF), DE 19815281 A 1.

[2] Knobl, S., Zenkovets, G. A., Kryukova, G. N., Ovsitser, O., Niemeyer, D., Mestl, G., Schlögl, R., J. Catal, accepted.



**ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ,  
ОБУСЛОВЛЕННЫЕ ИЗМЕНЕНИЕМ ФОРМЫ И МОРФОЛОГИИ  
ПОВЕРХНОСТИ НАНЕСЁННЫХ НАНОЧАСТИЦ:  
МОНТЕ КАРЛО МОДЕЛЬ**

**Ковалев Е.В., Елохин В.И., Мышлявцев А.В.**

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия*

Большинство реальных катализаторов представляют собой активные мелкодисперсные частицы размером от нескольких нанометров до микронов. Различия между нанесенными и массивными катализаторами достаточно очевидны. По отношению к кинетике гетерогенно-каталитических реакций эти отличия могут быть разделены на три основных категории: (а) - одновременное участие в реакции нескольких граней, а также возможное изменение формы, размера нанесенных частиц катализатора и морфологии их поверхности; (б) - явление спилловера, которое заключается в том, что адсорбция одного или нескольких реагентов может происходить и на носитель с последующей диффузией к каталитическим частицам; (в) - химическая модификация частиц катализатора за счёт их взаимодействия с носителем.

Теоретические методы для описания и анализа такого рода неидеальных каталитических систем в настоящее время разработаны недостаточно. Фактически единственным эффективным методом математического моделирования нанесенных катализаторов является метод Монте Карло. Однако модели, в которых учитывалось бы изменение формы и морфологии каталитических частиц вследствие взаимодействия с реакционной средой, в настоящее время отсутствуют.

Задачей работы было выявление взаимного влияния формы и морфологии поверхности нанесенной каталитической частицы нанометрового размера и кинетики протекающей на ней реакции. Анализ проводился с помощью статистической решеточной модели, имитирующей физико-химические процессы на нанесенных каталитических частицах. В качестве модели активной частицы металла был выбран кристалл Коссея, расположенный на инертном носителе. Морфология поверхности частицы определяется высотой столбцов атомов металла и изменяется вследствие диффузии поверхностных атомов. В зависимости от температуры и относительных энергий взаимодействия «металл-металл» и «металл-носитель» наблюдались различные равновесные формы нанесенной частицы. Частичное "оплывание" исходной

кубической формы кристалла в полусферу характерно для средней области температур. В этом случае поверхность малой активной частицы наиболее шероховата.

Модельная реакция  $A+B_2$  изучалась с учетом изменения формы и морфологии поверхности частицы, а также явления спилловера адсорбированных атомов Аадс по поверхности носителя. Зависимости покрытий Аадс и Вадс от  $Y_A = P_A/(P_A+P_{B_2})$ , где  $P_i$  - парциальные давления реагентов в газовой фазе, сравнивались с известной моделью Ziff-Gulari-Barshad - Монте Карло моделью реакции на гладкой однородной поверхности. Введение в модель диффузии молекул Аадс приводит к исчезновению области полного покрытия по Вадс, наблюдаемой в ZGB-модели, и к сдвигу точки кинетического фазового перехода первого рода – скачкообразного изменения покрытий поверхности адсорбатами - в сторону меньших величин  $Y_A$  (в отличие от ZGB-модели с учетом диффузии Аадс). Это связано с тем, что диффузия молекул Аадс по носителю к активному компоненту создает дополнительный (диффузионный) канал подачи вещества А, что эквивалентно увеличению парциального давления вещества А в газовой фазе. В этом случае реакция протекает по двум каналам. При малых значениях мольной доли  $Y_A$  имеет место преимущественно диффузионный канал, и адсорбированные на частице молекулы типа Вадс формируют островок с плотным ядром. При более высоких значениях  $Y_A$  также имеет место и второй - адсорбционный канал. Это ведёт к разрыхлению плотного ядра островка, сформированного молекулами Вадс. Кинетические фазовые переходы, наблюдающиеся на гладкой поверхности, на шероховатой поверхности активной нанесенной частицы отсутствуют. Таким образом, кинетика реакции на активной частице нанометрового размера качественно и количественно отличается от характеристик протекания реакции на плоской бесконечной поверхности.

Изучено влияние мономолекулярной и бимолекулярной диссоциативной адсорбции на форму равновесной частицы активного компонента и морфологию её поверхности. Изотермы адсорбции на активной частице равновесной огрубленной формы лежат выше изотермы адсорбции Ленгмюра, что объясняется наличием притяжения между адсорбатом и металлом. С ростом энергии взаимодействия адсорбат-металл заметно увеличивается шероховатость поверхности нанесенной частицы металла, изменяется и форма активной частицы.

## CATALYTIC DNA AND RNA FOR TARGETING MDR1 mRNA

**M. Kuznetsova, A. Fokina\*, M. Repkova, A. Venyaminova, V. Vlassov**

*Novosibirsk Institute of Bioorganic Chemistry  
SB RAS, 8, Ac. Lavrentiev Ave, Novosibirsk, 630090, Russia;  
E-mail: kuzn@niboch.nsc.ru;*

*\*Novosibirsk State University, 2, Pirogova St., Novosibirsk, 630090, Russia*

Small catalytic nucleic acids which possess the properties of RNA sequence specific recognition and site-specific cleavage of RNA provide powerful tools for inhibition of gene expression at the level of mRNA. The goal of the present study was to design NA enzymes for the cleavage of the mRNA of multi-drug resistance gene MDR1.

Hammerhead ribozyme and DNAzymes 10-23 complementary to three different sites of the 5'-end fragment of MDR1 mRNA in the translation initiation region and in the coding region were synthesized. It was shown that the presence of the "inverted" thymidine introduced at the 3'-end of the synthesized DNAzyme *via* 3'-3'-phosphodiester linkage significantly enhances its resistance towards serum nucleases (data not shown). All synthesized NA enzymes effectively cleave the synthetic fragments of MDR1 mRNA in a catalytic manner. The kinetic parameters obtained (Table 1) are in agreement with the published data concerning the cleavage of short RNA substrates.

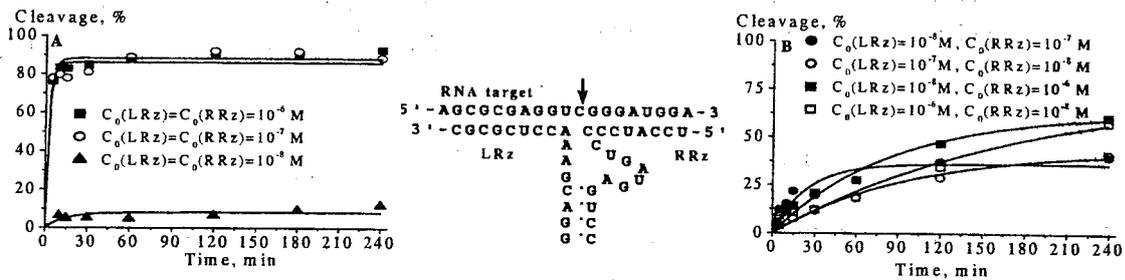
**Table 1.** Kinetic parameters of RNA cleavage by NA enzymes

MDR1 mRNA site	NA enzyme	$K_m$ , nM	$k_{cat}$ , min <sup>-1</sup>	$k_{cat}/K_m$ , min <sup>-1</sup> · $\mu$ M <sup>-1</sup>
120-137	Dz-120	95,0±6,4	0,021±0,001	0,22
120-137	Dz-120-invT	23,8±7,4	0,025±0,002	1,1
319-333	Dz-319-invT	111,8±25,0	0,091±0,014	0,81
127-145	Dz-127	67,0±26,6	0,60±0,06	8,9
127-145	Dz-127-invT	24,0±1,3	0,24±0,01	10,0
127-145	Rz-127	85,8±11,4	0,21±0,02	2,4

The concentration of substrate varied from  $0.5 \cdot 10^{-7}$  to  $5.0 \cdot 10^{-7}$  M; 50 mM Tris-HCl (pH 7.5), 10 mM MgCl<sub>2</sub>, 37°C.

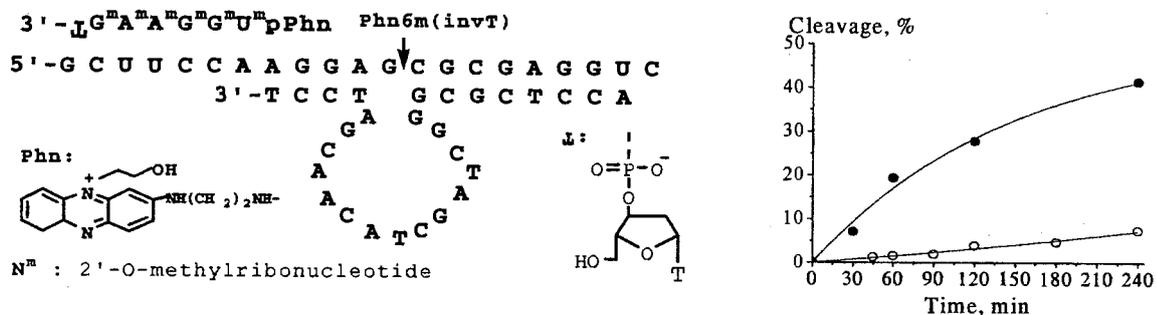
We synthesized a binary ribozyme consisted of two partially complementary oligoribonucleotides capable of forming catalytically active hammerhead structure after assembling on the RNA target.

With using the excess or equimolar ratio of binary ribozyme and substrate the efficiency of the cleavage of MDR1 mRNA synthetic fragment (nucleotides 127-145) is as high as in the case of its full-length analog (Fig. 1A). In a catalytic mode, at  $1 \cdot 10^{-8}$  M concentration of both ribozyme strands, the efficiency of cleavage was dramatically reduced, and the limiting extent of cleavage did not exceed 10%. However, suffice it to raise the concentration of only one of the strands to increase the cleavage efficiency by several times (Fig. 1 B), thus the limiting extent of cleavage becomes comparable with that of the full-length hammerhead ribozyme.



**Figure 1.** The cleavage of MDR1 mRNA synthetic fragment (nucleotides 127-145) by the binary ribozyme at the equal concentrations of the ribozyme strands (A) or at the excess of the one of the strands (B). RNA concentration in the reaction mixture was  $1.0 \cdot 10^{-7}$  M; 50 mM Tris-HCl (pH 7.5), 10 mM  $MgCl_2$ ,  $37^\circ C$

The DNAzyme system containing 10-23 DNAzyme with tetranucleotide 3'-arm was designed (Fig. 2). Oligo(2'-O-methylribonucleotides) (4-, 5- or 6-mer) and their derivatives bearing "inverted" thymidine at the 3'-end and/or the intercalating N-(2-hydroxyethyl)phenazinium (Phn) residue at the 5'-end were used as effectors that bound to the substrate contiguously with the 3'-end of the DNAzyme. The influence of the type, length, and concentration of an effector on the cleavage of RNA by the shortened 10-23 DNAzyme was evaluated.



**Figure 2.** The cleavage of MDR1 mRNA synthetic fragment (nucleotides 117-137) by the shortened DNAzyme 10-23 in the absence (○) and in the presence (●) of effector Phn6m(invT). The concentrations of RNA substrate, DNAzyme and effector were  $1.0 \cdot 10^{-7}$  M,  $1.0 \cdot 10^{-8}$  M, and  $3.2 \cdot 10^{-6}$  M, respectively; 50 mM Tris-HCl (pH 7.5), 10 mM  $MgCl_2$ ,  $37^\circ C$

It was shown that the increase of the length and concentration of effectors resulted in the enhancement of cleavage efficiency. Maximum efficiency of cleavage was observed in the case of the hexamer Phn6m(invT) (Fig. 2). The use of such two-component DNAzymes for the cleavage of the extended structured mRNA would be, probably, even more favorable.

The results obtained indicate that the synthesized NA enzymes can be considered as promising agents for inhibition of MDR1 gene expression.

This work was supported by the Russian State Program "Gene Targeted Biologically Active Compounds as Antiviral and Anticancer Drugs", CRDF (project No. REC-008), RFBR (project No. 02-04-48586) and the Seventh Competition of Young Scientists of RAS.

## РАЗРАБОТКА КОМПЬЮТЕРНОЙ СИСТЕМЫ РАСЧЕТА И ПРОГНОЗИРОВАНИЯ РЕЖИМОВ ЭКСПЛУАТАЦИИ УСТАНОВОК РИФОРМИНГА

Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Галушин С.А.

*Химико-технологический факультет, Томский политехнический университет  
634006 Томск пр. Ленина 30  
E-mail: bird@tpu.ru*

Разработана компьютерная система расчета и прогнозирования режимов эксплуатации установок риформинга. В основе разработанной системы лежат физико-химические основы протекания процессов на платиновых катализаторах, что наделяет полученную систему высокой прогнозирующей способностью. Данная модель учитывает покомпонентный состав сырья, с необходимой степенью агрегирования, и реакции, которые протекают с участием этих компонентов, а технологические параметры ведения процесса. Также учитываются процессы старения и отравления катализатора каталитическими ядами и его закоксовывание, на основании чего разработана нестационарная модель процесса.

Разработанная система реализована в виде компьютерной программы. Эта программа имеет удобную модульную структуру. Включает в себя следующие основные функциональные блоки:

- Блок ввода данных;
- Блок расчета на модели;
- Блок выдачи текущих рекомендаций;
- Блок накопления информации по работе установки.

Программа включает в себя данные по 17 установкам каталитического риформинга и основным современным катализаторам как отечественным, так и зарубежным.

Таким образом, разработанная компьютерная система решать целый ряд важных технологических задач:

- определение текущей активности катализатора и поддержание её на оптимальном уровне;
- прогнозирование длительности межрегенерационного цикла;
- подбор катализатора с учетом технологического оформления и сырья на установке;
- расчет оптимального содержания хлора на катализаторе при регенерации и эксплуатации;
- снижение коксообразования на катализаторе;
- оценка уровня эксплуатации установки, с возможностью выявления неполадок.

Данная программа имеет большое практическое применение и внедрена на многих Российских НПЗ (Омский, Новокуйбышевский, Киришский, Ангарский, Ачинский).

## СЕЛЕКТИВНОЕ ОКИСЛЕНИЕ СО НА ПЛАТИНО- И ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ

**И.Н. Кротова, Л.А. Березина, Т.Н. Бурдейная, В.Ф. Третьяков**

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева, Москва, Россия*

*E-mail: ira\_krotova@hotmail.com*

В рамках решения задачи удаления из газовой смеси монооксида углерода, являющегося неблагоприятным компонентом для работы топливных элементов, оптимальным способом является селективное окисление СО. Для осуществления этого процесса необходим катализатор, обеспечивающий селективное протекание реакции окисления СО и работающий при температурах не выше 150°C. В настоящее время широкое внимание уделяется катализаторам, содержащим благородные металлы, которые являются достаточно активными в реакции селективного окисления СО [1-3].

Нами были исследованы платино- и золотосодержащие катализаторы: 2%Pt/SiO<sub>2</sub>, 2%Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Mg в реакции селективного окисления СО в интервале температур 80-150°C. Установлено, что увеличение температуры и давления и снижение объёмной скорости газовой смеси с 25000ч<sup>-1</sup> до 3600ч<sup>-1</sup> ведёт к повышению степени превращения СО на исследуемых катализаторах. Сравнение их активности показывает, что в присутствии золотосодержащего катализатора реакция селективного окисления СО начиналась при температурах ниже 100°C, тогда как на катализаторе, содержащем платину, превращение СО в СО<sub>2</sub> наблюдалось лишь при температурах, превышающих 100°C. Кроме того, катализатор Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Mg проявил высокую селективность в ходе реакции окисления СО. Контроль содержания водорода в исходной газовой смеси и продуктах реакции показал отсутствие изменения количества водорода.

Таким образом, полученные экспериментальные результаты показывают, что золотосодержащий катализатор проявляет более высокую активность и селективность в реакции селективного окисления СО по сравнению с платиносодержащим, что делает его более перспективным в данном процессе.

### **Литература:**

- [1] Low-temperature oxidation of CO over gold supported on TiO<sub>2</sub>, α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ M. Haruta, S. Tsubota, T. Kobayashi, H. Kageyama // J.Catal. – 1993. – V. 114. – N 1. – P. 175-192.
- [2] Kinetics of the selective CO oxidation in H<sub>2</sub>-rich gas on Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ M.J. Kachlich, H.A. Gasteiger, R.J. Behm // J.Catal. – 1997. – V. 171. – N 1. – P.93-105.
- [3] Effects of pretreatment conditions on CO oxidation over supported Au catalysts / E. D. Park, J. S. Lee // J.Catal. – 1999. – V. 186. – N 1. – P.1-11.

## ЭЛЕКТРОГИДРАВЛИЧЕСКОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ НА АКТИВНОСТЬ КАТАЛИЗАТОРОВ СЕЛЕКТИВНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДОВ АЗОТА

Кротова И.Н., Бурдейная Т.Н., Третьяков В.Ф.

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия  
E-mail: ira\_krotova@hotmail.com*

В связи с повышением требований к охране окружающей среды весьма актуальна задача очистки газовых выбросов от токсичных примесей, из которых наиболее распространены CO, CO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>. Одним из основных источников поступления данных примесей в воздушный бассейн является автотранспорт, доля которого в загрязнении окружающей среды составляет в средних по размеру городах от 30 до 40%, а в крупных – до 60% [1].

Из используемых способов очистки газовых выбросов наиболее широко применяемыми являются каталитические методы. Поэтому разработка новых каталитических систем является весьма актуальной задачей.

В настоящее время используются различные методы повышения активности катализаторов (механохимическая активация, облучение, ультразвуковое и СВЧ воздействие, обработка в низкотемпературной плазме, в зоне тлеющего разряда) [2].

Нами был использован метод электрогидроудара (ЭГУ) для активации катализаторов с целью применения их в реакции селективного каталитического восстановления (СКВ) оксидов азота углеводородами. Изучена активность промышленных катализаторов НТК и Ni-Cr, подвергнутых воздействию ЭГУ, в реакции СКВ NO<sub>x</sub> пропаном и деканом.

Показано, что предварительная обработка ЭГУ промышленного катализатора НТК приводит к увеличению конверсии оксидов азота в реакции СКВ NO<sub>x</sub> пропаном с 18% до 65%. При использовании в качестве восстановителя декана в присутствии Ni-Cr катализатора конверсия NO<sub>x</sub> составляет 10% до обработки контакта ЭГУ и 60% после обработки. Установлено, что увеличение приложенного к электродам напряжения и длительности разряда приводит к росту каталитической активности.

Предварительные исследования показали, что воздействие ЭГУ приводит к изменению исходной каталитической системы и способствует формированию системы, обеспечивающей увеличение активности в рассматриваемой реакции.

---

[1] Терентьев Г.А., Тюков В.М., Смаль Ф.В. Моторные топлива из альтернативных сырьевых ресурсов. М.: Химия, 1989. – 272 с.

[2] Каталитический риформинг углеводородов / Под ред. проф. Р.И. Кузьминой. – Саратов: Изд-во СЮИ МВД России, 2002. – 252 с.

## КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ПРИРОДНЫХ Cu- И Ni-СОДЕРЖАЩИХ ЦЕОЛИТОВ В ПРОЦЕССАХ ГЛУБОКОГО ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ

**Кряжов А.Н., Смоленцева Е.В., Казанцева Л.К.\*, Карпенко В.И.\*\*,  
Пестряков А.Н., Ожерельев О.А.\*\***

*Томский политехнический университет, Томск 634034, Россия*

*E-mail: anp@tspace.ru*

*\*Институт минералогии и петрографии СО РАН, Новосибирск, Россия*

*\*\*Северский государственный технологический институт, Северск, Россия*

В настоящее время адсорбция и катализ стали главной областью потребления цеолитов. Высокая каталитическая активность, регулярная структура и способность к ионному обмену делают цеолиты уникальными объектами для изучения гетерогенного катализа. После введения в структуру каталитически активных металлов путем ионного обмена эти кристаллические алюмосиликаты становятся значительно более эффективными катализаторами, чем исходные образцы. Еще одно преимущество этих материалов в том, что природные цеолиты легко доступны и достаточно дешевы, что делает их использование экономически целесообразным.

Целью настоящей работы является получение и исследование нанесенных на природные цеолиты медных и никелевых катализаторов для глубокого окисления органических отходов. Использовались цеолиты Холинского, Шивиртуйского, Дзевинского и Хонгурунского месторождений с фракционным составом 2-5 мм. Содержание активного металла в образцах составляло 1-5 мас. %. Исследование каталитических свойств полученных образцов проводилось на проточной каталитической установке с хроматографическим анализом («Кристалл»). Рентгеноструктурный анализ проводили на дифрактометре ДРОН-3, микрофотографии получены на сканирующем электронном микроскопе JEOL JSM-35C.

В результате проделанных экспериментов было показано, что данные катализаторы при окислении смесей предельных углеводородов (РЭД-2) проявляют высокую каталитическую активность. 100%-ная конверсия углеводородов достигалась в температурном интервале 150-250°C в зависимости от состава катализатора и условий процесса. Ni-содержащие образцы в целом показали более высокую каталитическую активность по сравнению с Cu-содержащими цеолитами. Катализаторы не теряли своей каталитической активности и механической прочности при длительной работе.

## РР-31

Сравнительные исследования в аналогичных условиях показали, что промышленный медьсодержащий катализатор ИКТ-9 имеет приблизительно такие же каталитические характеристики, но содержание активного компонента (и, соответственно, его стоимость) в промышленном катализаторе значительно выше.

Недостатками природных цеолитов является непостоянство состава и разрушение структуры при высокотемпературной обработке. Исследование химического и фазового состава образцов показало, что содержание цеолитов (клиноптилолит, морденит, шабазит) в природном туфе составляет 60-90% в зависимости от месторождения. После длительной прокалки при 300°C цеолитная структура всех исследуемых образцов сохранялась практически полностью. Термообработка при 500°C приводит к разрушению структуры цеолита на 20-60%. Наибольшую термостабильность имеют клиноптилолитовые образцы Холинского месторождения, наименьшую – гейландит месторождения Хонгуруу.

Таким образом, исследования показали эффективность катализаторов на основе природных цеолитов в процессах глубокого окисления углеводородов при рабочих температурах до 300°C.

## KINETICS OF CYCLOALKANE TRANSFORMATION OVER IONIC LIQUIDS

Ksenofontov V.A.<sup>1)</sup>, Pryakhin A.N.<sup>2)</sup>, Kustov L.M.<sup>1)</sup>

<sup>1)</sup>Zelinsky Institute of Organic Chemistry, RAS, Leninsky prosp. 47, Moscow, 119992,  
*E-mail: vlad17@zmail.ru*

<sup>2)</sup>Moscow State University, Chemistry Department, Vorob'evy Gory 1, Moscow, 119899

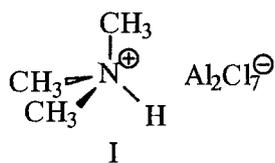
### Introduction

Ionic liquids (or molten salts) are presently considered as an alternative to conventional heterogeneous and homogeneous catalysts, especially to AlCl<sub>3</sub> and other aggressive Friedel-Crafts catalysts.

Fast progress in this intriguing area calls for a systematic search for new types of ionic liquids, as well as for the extension of the fields of their application as potential catalysts and catalytic media. In particular, activation of paraffin molecules in skeletal isomerization, alkylation and disproportionation reactions seems to be a promising area.

The goal of the present work was the study of the kinetics of transformation OF cycloalkanes over ionic liquids.

### Experimental



Ionic liquid consisted of trimethylammonium hydrochloride and AlCl<sub>3</sub> was prepared for this investigation. Typically the reactions were performed in a three-neck flask with a reflux condenser and a magnetic stirrer. A mixture of hydrocarbon and of the ionic liquid was

loaded in the reaction vessel, the system was purged with He and stirring was started. The reaction was carried out at 60°C. The two-phase mixture was separated with a separation funnel and the reaction products were analyzed by GC.

### Results and discussion

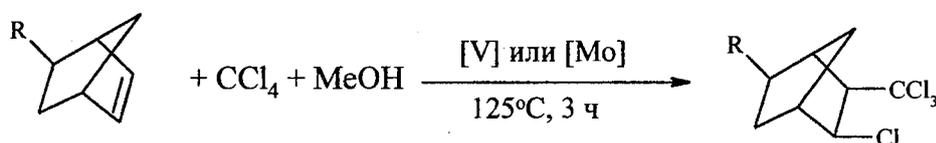
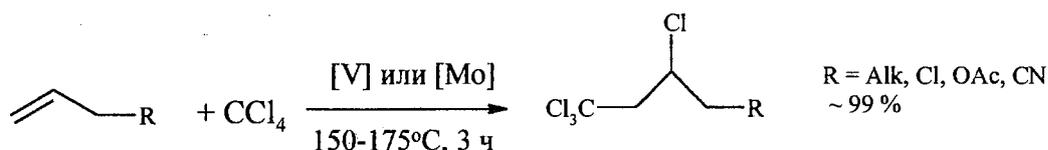
For kinetic studying of alkane and cycloalkane transformation the following experiments were carried out: reaction with individual hydrocarbons and in presence of different additives. To determine the rate constants the following kinetic scheme was chosen: the reaction is reversible and either substrate or products are take part in transformation. Suggested scheme fits to the reactions occurred on the ionic liquid surface.

## ТЕЛОМЕРИЗАЦИЯ $\text{CCl}_4$ С ОЛЕФИНАМИ, 1,3- и 1,4- ДИЕНАМИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ КОМПЛЕКСОВ Mo и V

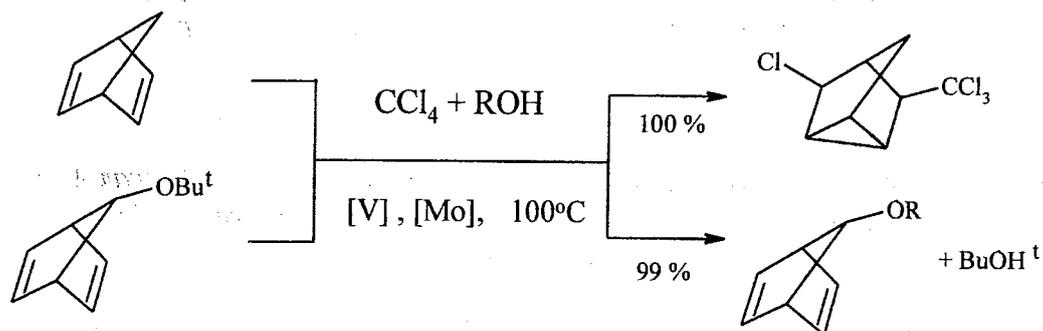
**Ю.Ю. Лаврентьева, Р.Ю. Бурангулова, Р.И. Хуснутдинов,  
Н.А. Щаднева, У.М. Джемилев**

*Институт нефтехимии и катализа  
АН РБ и УНЦ РАН, просп. Октября, 141, 450075 Уфа, Россия  
Факс: (3472) 312750, E-mail: ink@anrb.ru*

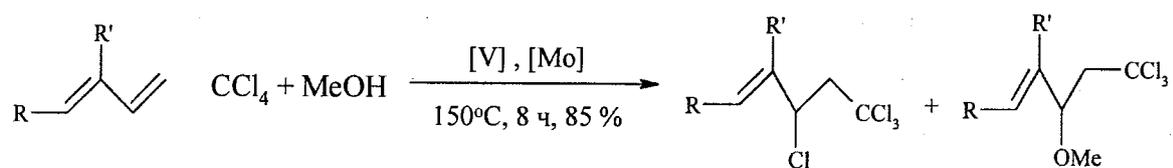
Осуществлена теломеризация  $\text{CCl}_4$  с  $\alpha$ -олефинами, норборненом и его замещенными производными, 1,3-диенами и норборнадиеном под действием комплексов ванадия и молибдена, наилучшими из которых являются  $\text{VO}(\text{acac})_2$  и  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ . Каталитическая активность указанных комплексов в реакции теломеризации  $\text{CCl}_4$  с  $\alpha$ -олефинами составила 500 моль продукта на 1 моль катализатора в час при обязательном условии проведения процесса в среде спиртов – метанола или этанола. При иодометрическом титровании реакционной массы был обнаружен активный хлор, что позволяет предположить образование в ходе реакции метил(этил)гипохлорита, который, вероятно, играет роль инициатора. Обращает на себя внимание исключительная селективность реакции с участием  $\alpha$ -олефинов, которые образуют лишь один региоизомер.



Теломеризация норборнадиена с  $\text{CCl}_4$  под действием комплексов ванадия и молибдена проходит при  $100^\circ\text{C}$  и с количественным выходом, приводя к образованию продукта нортрициклановой структуры. При наличии в молекуле норборнадиена эфирного заместителя в положении 7 направление реакции изменяется в сторону перэтерификации.



Теломеризация 1,3 – диенов с  $\text{CCl}_4$  проходит, хотя и региоселективно, по одной наименее замещенной двойной связи.



Реакция не останавливается на стадии присоединения  $\text{CCl}_4$ , а идет дальше, приводя к метокси производным – продуктам замещения хлора на  $\text{CH}_3\text{O}$ - группу в образовавшихся теломерах.

## ВЫДЕЛЕНИЕ БЕЛКОВ СОИ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ ФЕРМЕНТАТИВНЫХ И ДРУГИХ СВОЙСТВ

Ламберова М.Э., Баташов Е.С., Ленский М.А.

*Кафедра биотехнологии Бийского технологического института, филиал Алтайского государственного технического университета им.И.И.Ползунова, Бийск, Россия  
E-mail: wc@bti.secna.ru*

Ферменты являются молекулами белков растительного, животного и микробного происхождения. По данным ООН с 1 га сои получают в три раза больше белка, чем с той же площади пшеницы, и в полтора раза больше, чем с подсолнечника - самой высокобелковой сельскохозяйственной культуры в России.

По биологической ценности белок сои сравним с белком молока, рыбы, говядины. По данным НИИ питания РАМН соевый белок является легко усваиваемым, высокоценным, сбалансированным по аминокислотному составу. При этом цены на соевые продукты в 3-5 раз ниже, чем на их мясо-молочные аналоги. В США и других развитых странах соя используется в кормовом рационе животных; для улучшения сбалансированного по аминокислотам белкового питания населения за счет введения соевой муки в хлебобулочные и молочные продукты; в диетическом питании детей и спортсменов; для получения ферментных препаратов медицинского и ветеринарного назначения.

Практическая целесообразность изучения соевых белков определяется их биологической и питательной ценностью, относительной дешевизной растительных белков, разнообразием их аминокислотного состава, функций и свойств.

Целью данной работы является выделение белков из сои в лабораторных условиях и изучение ряда их свойств, в том числе ферментативных.

Для выделения белков методом диализа (высаливания) измельченные соевые бобы настаивали в 10%-ном растворе хлорида натрия, затем фильтровали солевую вытяжку белка, содержащую глобулины и альбумины, провели высаливание белков с помощью диализатора и очищение от хлорида натрия полученного белкового раствора.

Для определения содержания суммарных белков в исходной сое колориметрическим методом к 0,5 г раздробленных сырых семядолей проросших семян добавляли боратный буфер, в качестве стандартного раствора использовали растворы казеина молока и альбумина пшеничной муки высшего сорта. В результате установили, что в 1 мл раствора белка содержится 1 мг белка.

Определение ферментативной активности амилаз в прорастающих соевых бобах, гидролизующих крахмал до декстринов, ди- и моносахаридов, проводили после выделения их методом диализа (высаливания). Полученный белковый раствор инкубировали со стандартным раствором крахмала при 20°C в течение 30 минут, затем колориметрически определяли остаточный крахмал, не гидролизованный амилазами. Активность амилаз в 1 мг гидролизованного крахмала за 1 час на 1 мл ферментного препарата составила 0,005 единиц.

Определение активности протеиназ в прорастающих соевых бобах, гидролизующих пептидные связи белков, осуществляли методом Ансена. Ферментным препаратом, выделенным из семян прорастающих соевых бобов, действовали на раствор очищенного белка (казеина, альбумина). Ферментативную активность определяли по количеству ароматических аминокислот, высвободившихся из белков. В результате активность протеиназ на 1 мг белка за 1 час составила 0,00025 единиц.

Затем провели биуретовую реакцию, в которой цвет образовавшихся медных комплексов определялся числом аминокислот, связанных пептидной связью. Далее была проведена ксантопротеиновая реакция на наличие в белках остатков ароматических аминокислот (фенилаланина, триптофана, тирозина). Проведенная реакция Сакагучи показала оранжево-красное окрашивание при взаимодействии с  $\alpha$ -нафтолом, что говорит о наличии в белках аминокислоты аргинина. После качественных реакций были исследованы свойства выделенных белков, такие как отношение к кислотам и щелочам, свертывание при нагревании, осаждение солями тяжелых металлов, осаждение концентрированными минеральными кислотами, а также их аминокислотный состав.

Таким образом, в ходе данной работы были выделены суммарные белки сои. Проведена качественная и количественная оценка их аминокислотного состава и свойств, определена амилолитическая и протеолитическая активность.

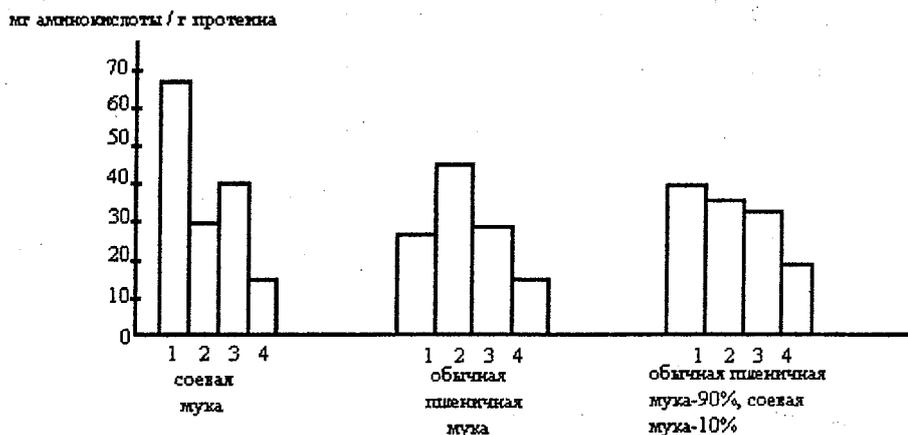


Рис. 1. Содержание аминокислот в соевой, пшеничной муке и в их смесях:  
1-лизин, 2-метионин+цистеин, 3-треонин, 4-триптофан

Таблица. Ферментативная активность выделенных суммарных белков

Тип ферментов	Величина и активность ферментов из различных экстрактов соевых бобов, ед./мг		
	Водный экстракт	Диализированный водный экстракт	Диализированный солевой экстракт
	Амилаза	0,00500	0,00300
Протеиназа	0,00025	0,00015	0,00030
Каталаза	0,18000	0,21000	0,29000
Оксидоредуктаза	0,14500	0,12000	0,07250
Уреаза	±	±	±

# CATALYTIC DECHLORINATION OF AROMATIC HALIDES VIA CARBONYLATION AS A WAY TO DESTRUCTION OF POLYCHLOROBIPHENYLS (PCBs)

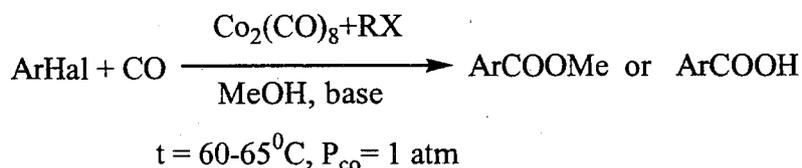
**S.A. Lanina, T.E. Zhesko, V.P. Boyarsky\*, V.A. Nikiforov\***

*Russian Research Institute for Petroleum Chemistry and GALAR Ltd. 193148,  
Zheleznodorozhny 40, St. Petersburg, Russia  
E-mail: svl@mailru.com*

*\* St. Petersburg University, Institute of Chemistry, 198904, Universitetskii pr., 2,  
St. Petersburg, Petrodvorets, Russia*

## Introduction

At the present time much attention is paid to development of the methods for destruction - dechlorination of environmentally relevant classes of polychloroaromatic compounds like PCBs. Our research is directed towards development of safe and flexible carbonylation technology, capable of destruction of such compounds on site, with the help of a mobile unit. Recently we developed a series of the new organocobalt catalysts. These compounds are different alkyl cobalt carbonyls. They can be obtained *in situ* from dicobalt octacarbonyl or cobalttetracarbonyl anion in the base-alcohol media (mainly in methanol) by reaction with certain activators (RX). Activators can be alkyl halides, haloethers or epoxides. We used these complexes as catalysts for carbonylation aryl halides into arylcarboxylic acids or their esters [1,2]:



Present report demonstrates the applicability of our method for destruction - dechlorination of model PCB compounds and PCB technical product - "Sovtol".

## 1. Carbonylation of PCB congeners.

Series of model PCB congeners were synthesized in gram quantities by known methods. Carbonylation method was the same for all studied compounds. Main products of carbonylation of some PCBs are shown on Fig. 1. Structure elucidation has been done with the help of GC-MS, and NMR. The data show that Cl atoms in every position of PCB

## PP-35

molecule can be substituted by COOH group (orto-, meta- or para- to the bond between two rings). Thus selectivity of carbonylation is rather high, though factors that influence on the positional selectivity are unclear.

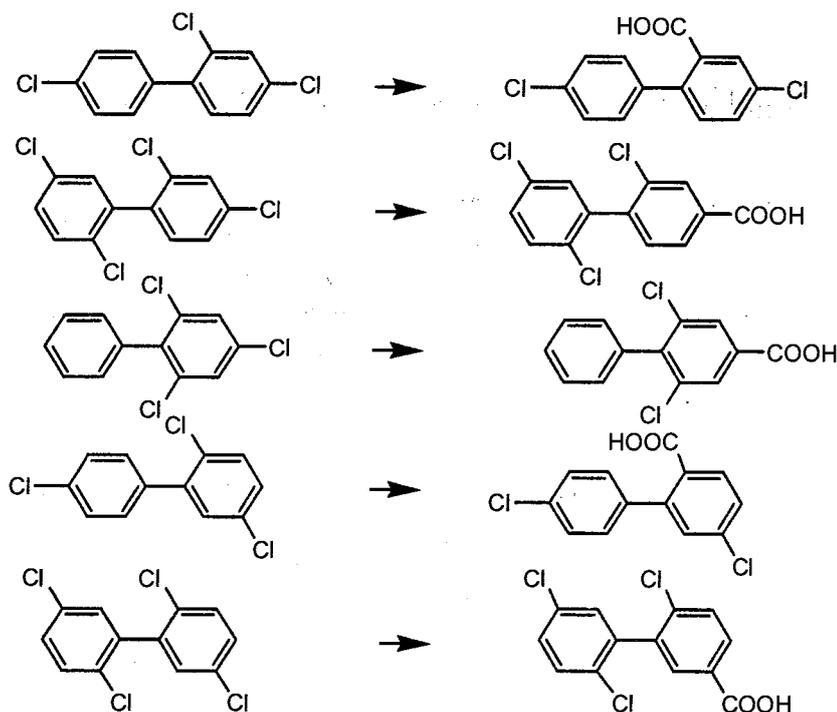


Fig. 1. Carboxylic acids from PCBs (Conversion > 98% has been achieved in all cases).

## 2. Carbonylation of higher chlorinated PCB formulation – Sovtol.

In the preceding article we reported on carbonylation of PCB technical product - Sovol-30, commercially produced in the USSR for decades. Sovol-30 is a mixture of PCBs, containing 30% of chlorine by weight. Conversion of 30% was achieved; higher chlorinated congeners reacted faster than lower chlorinated ones [2]. Now we report that more than 95% of Sovtol (or Sovol-50), containing mainly penta- and hexachlorobiphenyls and some specific PCB congeners, was converted into acids under similar conditions.

## References

1. T. Zhesko, V. Boyarsky, A. Nikitina (1998) Zhurnal Obsh. Khim. (Rus). 68.78.
2. T.E. Zhesko, V.P. Boyarsky, S.A. Lanina, I. Victorovsky, V. Zigel, O. Schlapunova. (2001)., Proceedings of CEOEC'2001, pp.123-126. April 24-26, 2001, St.Petersburg, Russia.

Research report no.83, Department of Chemistry, University of Jyväskylä ISBN 951-39-0960-3.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА МЕТОДАМИ МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Лепехина Н.В., Абабий В.Д.

*Томский политехнический университет, Томск, Россия*

*E-mail: vezunchick@yandex.ru*

При изучении химического взаимодействия атомов с неорганическими твердыми веществами был замечен неизвестный ранее динамический эффект.

Динамический эффект - это сила, которая действует в среде атомарного газа на подложку, на одну сторону которой нанесен катализатор рекомбинации атомов. Величина силы колеблется в пределах  $10^{-7}$ - $10^{-5}$  Н/см<sup>2</sup> в зависимости от катализатора и условий измерения.

Исследования динамического эффекта важны как для выяснения физической природы явления, так и для изучения возможностей физико-химических аспектов применения динамического эффекта. Возможность регистрации эффекта непосредственно в процессе каталитической реакции открывает широкое поле для исследования кинетики и механизмов гетерогенных химических реакций непосредственно при их протекании.

При помощи литературных данных были построены альтернативные математические модели гетерогенной реакции рекомбинации атомов. Исследована кинетика рекомбинации атомов водорода на поверхности оксидных катализаторов с помощью математической модели и экспериментальных данных по измерению динамического эффекта. Сделана попытка решения обратной задачи для определения параметров кинетической модели из экспериментальных данных.

Моделирование и расчеты проводили в вычислительной системе Mathematica 4.0.

## АДСОРБЦИОННЫЕ И ТЕКСТУРНЫЕ СВОЙСТВА СИЛИКАТНЫХ И АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ МЕЗОФАЗ SBA-15

Мельгунова Е.А., Мельгунов М.С.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090, Новосибирск,  
пр. Лаврентьева, 5, Россия  
E-mail: melena@catalysis.nsk.su*

Силикатные материалы типа SBA-15 [1] принадлежат семейству новых твердофазных мезопористых материалов по структуре подобных жидким кристаллам, т.е. обладающих дальним порядком (3 и более нм) при отсутствии ближнего. Такие мезофазы характеризуются гексагональной упаковкой цилиндрических пор-каналов с узким распределением по диаметру (8-12 нм). Длина каналов определяется продольным размером частиц мезофазы и может составлять до 1,5 мкм. Каналы обычно разделены непористыми стенками из аморфного SiO<sub>2</sub> толщиной около 5,0 нм. Получают подобные материалы взаимодействием растворимых форм SiO<sub>2</sub> с триблокполи(этокси)-поли(пропокси)-поли(этокси) сополимером (EO)<sub>20</sub>(PO)<sub>70</sub>(EO)<sub>20</sub>. В работе исследовано влияние условий приготовления и имплантации Al на адсорбционные и текстурные свойства силикатных и алюмосиликатных мезофаз. В качестве примера, на Рисунке 1 приведена характерная изотерма адсорбции азота (77К) на образце силикатной мезофазы. Расчет текстурных параметров проводился сравнительным методом [2,3]. Распределения объема мезопор по размерам (POMP) рассчитаны методом DFT [4]. Текстурные характеристики образцов, полученных при различном времени старения, t, супрамолекулярной системы SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup>/(EO)<sub>20</sub>(PO)<sub>70</sub>(EO)<sub>20</sub> приведены в Таблице 1.

Таблица 1. Влияние времени старения на текстурные свойства мезофаз

Время старения, t, час	0	1	3	4	5	50
Объем микропор, см <sup>3</sup> /г	0,19	0,21	0,20	0,20	0,16	0,00
Объем мезопор, см <sup>3</sup> /г	0,82	0,75	0,77	0,76	0,80	0,90
Поверхность мезопор, м <sup>2</sup> /г	522	460	475	430	482	687

Время старения оказывает существенное влияние на текстурные свойства, в частности с его увеличением наблюдается уменьшение объема микропор, объем и поверхность мезопор проходят через минимумы при 1 < t < 3 час. На Рисунке 2 приведено POMP для образца с t = 4 час, характерное для образцов с t = 5 час. Эти образцы имеют два типа мезопор в диапазонах 8-12 нм и менее 8 нм. Первый диапазон характерен для материалов SBA-15, в то время как наличие пор во втором диапазоне свидетельствует о

пористой структуре стенок мезофазы. При  $t=50$  час происходит резкое снижение объёма пор в этом диапазоне, что является результатом “залечивания” стенок мезофазы в процессе старения. Соответствующее РОМР приведено на Рисунке 2.

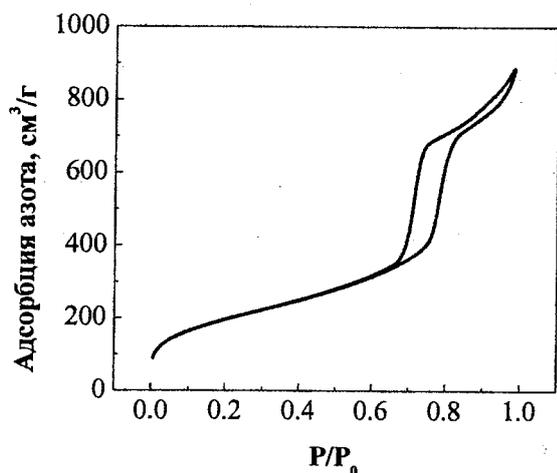


Рис. 1. Адсорбция  $N_2$  (77K) по размерам

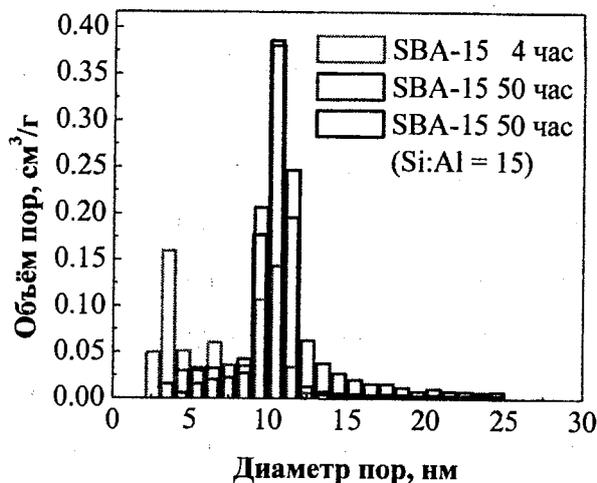


Рис. 2. Распределения мезопор

В работе показано, что количество Al, которое можно имплантировать в каркас SBA-15 при использованных условиях ( $pH \sim 3.0$ , комнатная температура), ограничено (максимальное значение 7.2 мол.% Al:Si). При этом рост содержания Al приводит к улучшению супрамолекулярного порядка, что сказывается на существенном сужении РОМР (Рисунок 2). Текстульные характеристики образцов с разным содержанием Al ( $t=50$  час) приведены в Таблице 2.

Таблица 2. Текстульные характеристики образцов Al-SBA-15

Al:Si	0,031	0,050	0,067	0,072
Поверхность мезопор, $m^2/g$	666	677	734	741
Объём мезопор, $cm^3/g$	0,83	0,69	0,74	0,87

Авторы работы выражают благодарность РФФИ (гранты 01-03-32711 и 01-03-32391) и ИНТАС (грант 02-3-2283), CRDF (грант REC-008) за финансовую поддержку работы.

1. Zhao D., Feng J., Huo Q., Melosh N., Fredricson G.H., Chmelka B.F., Stucky J. D. // Science.-1998.-v.279.-p.548.
2. Karnaukhov A.P., Fenelonov V.B., Gavrillov V.Yu. // Pure Appl. Chem.-1989.-v.61.-1913.
3. Fenelonov V.B., Romannikov V.N., Derevyankin A.Yu. // Microporous and Mesoporous Mater.-1999.-v. 28.-p. 57.
4. Pfeifer P., Kenntner J., Cole M.W. // в сб. Fundamentals of Adsorption.-Engineering Foundation: N.-Y.-p. 689.

**О ВОЗМОЖНОСТИ ИЗОМЕРИЗАЦИИ БУТАНА НА ГИДРИДЕ  
ТИТАНА, ИММОБИЛИЗОВАННОМ НА ПОВЕРХНОСТИ  
СИЛИКАГЕЛЯ**

**Михайлов М.Н., Багатурьянц А.А., Кустов Л.М.**

*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Москва, Россия*

*E-mail: mik@ioc.ac.ru*

Методами функционала плотности (B3LYP) и теории возмущений (MP2) изучено строение кластеров  $(H_{11}Si_4O_{10})O_3TiR$  ( $R=H, Me, Bu, i-Bu$ ), моделирующих основные структурные единицы каталитического цикла изомеризации бутана на гидриде титана, иммобилизованном на поверхности силикагеля.

Показано, что изомеризация бутана протекает в четыре стадии, каждая из которых представляет собой метатезис C-H или C-C связи, протекающий через четырехцентровое переходное состояние, когда координационное число металла остаётся постоянным.

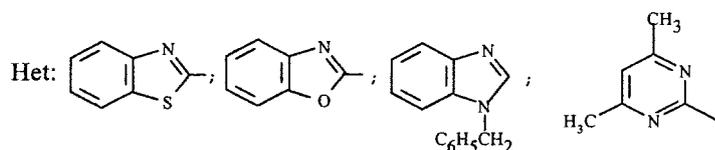
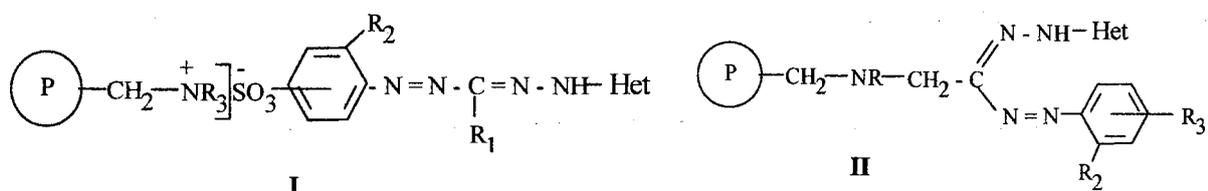
## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ И КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ГЕТАРИЛФОРМАЗАНАТОВ МЕДИ (II), ИММОБИЛИЗОВАННЫХ НА АНИОНИТАХ

Молочников Л.С., Липунов И.Н., Горбатенко Ю.А., Первова И.Г.,  
Липунова Г.Н.\*

Уральский государственный лесотехнический университет, Екатеринбург, Россия  
\*Уральский государственный технический университет-УПИ, Екатеринбург, Россия  
E-mail: biosphera@usfea.ru

В последнее время все большее распространение в катализе находят системы, в которых сформированный каталитический комплекс посредством физических сил или химических связей прикреплен к твердой подложке-носителю. Подобные комплексные катализаторы сочетают достоинства гомогенных и гетерогенных катализаторов. В качестве носителей комплексов используют полимерные материалы – иониты различного типа.

Модификацию анионитов проводили гетарилформазаминами, содержащими различные по основности гетероциклические фрагменты.



$R_1 = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5; R_2 = \text{H}, \text{OH}$

Синтез полимерных гетарилформазаминатов меди (II) осуществляли двумя способами, отличающимися тем, что в первом случае закрепление ионов меди на модифицированных анионитах структуры I и II проводили методом сорбции ионов в статических условиях из водных растворов сульфата меди (II), а в другом – на исходном полимерном носителе закрепляли предварительно сформированный мономерный формазаминат меди (II).

Для изучения состава и строения синтезированных полимерных комплексов меди (II) с использованием метода ЭПР-спектроскопии были определены оптимальные условия получения разрешенных сигналов.

## РР-39

Показано, что параметры ЭПР-спектров ( $g_{\parallel}$ ,  $A_{\parallel}$ ) изменяются в зависимости от природы полимерного носителя, заместителей в формазановой функциональной группировке и условий формирования металлокомплексов.

Выявлено формирование полимерных гетарилформазанатов состава  $Cu|4N|$ , соответствующих структуре искаженного тетраэдра, и искаженных трех-аминных комплексов. При наличии в формазане дополнительной координирующей гидроксигруппы имеет место образование плоскоквадратного металлхелатного узла состава  $Cu|3NO|$ .

Независимо от способа получения и строения катализаторов определяющим фактором, влияющим на каталитическую активность синтезированных металлокомплексов в реакции разложения пероксида водорода, является содержание ионов меди (II) в фазе полимера не более 0,01 ммоль/г.

При использовании полимерных гетарилформазанатов меди в реакции жидкофазного окисления сульфида натрия их каталитические свойства зависят не только от содержания ионов меди (II), но и от структуры закрепленной формазановой группировки. Наибольшую каталитическую активность проявляют пиримидинилформазанаты меди (II) независимо от способа их формирования.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №02-03-96424-р2002 Урал.*

## ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ $ZrO_2$ , ДОПИРОВАННОГО ОКСИДАМИ 3d-МЕТАЛЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАСПЛАВА НИТРАТА АМММОНИЯ

**Морозов И.В., Фёдорова А.А., Новожилов М.А., Кемнитц Е.\***

*МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет, 119992, Москва, Россия*

*\*Институт химии, Университет им. Гумбольдта, Берлин, Германия*

Оксидные образцы на основе диоксида циркония, модифицированного добавками оксидов меди и (или) хрома, получены термическим разложением при 170 – 300°C расплавленной смеси нитратов гидратов цирконила, меди и (или) хрома с пятикратным избытком нитрата аммония с последующим отжигом в течение 1 ч при 500 или 600°C.

Методом рентгенофазового анализа (РФА) показано, что в условиях синтеза оксиды 3d-металлов образуют твёрдые растворы на основе метастабильной кубической модификации диоксида циркония.

Серия образцов  $CuO/ZrO_2$  (5-40 мол. %  $CuO$ ) была изучена методами электронной микроскопии и рентгеноспектрального элементного анализа. Согласно полученным результатам образцы состоят из высокопористых частиц порядка нескольких десятков мкм, которые представляют собой твердый раствор  $CuO$  в метастабильной кубической модификации  $ZrO_2$ . В образцах, содержащих не менее 20 мол. %  $CuO$ , наряду с фазой  $c-(CuO/ZrO_2)$  обнаруживается присутствие кристаллической фазы  $CuO$ , локализованной на поверхности частиц твердого раствора. Для определения концентрации твердого раствора образец, содержащий 40 мол. %  $CuO$ , был обработан  $HNO_3$ . Содержание меди в образце после обработки составило  $\approx 25$  мол. % (см. таблицу), что по-видимому является предельным содержанием меди в твердом растворе. Отжиг при 700°C приводит к разложению метастабильного твердого раствора с образованием моноклинной модификации  $ZrO_2$  и кристаллического  $CuO$ . При этом происходит увеличение содержания меди на поверхности и наблюдается резкое падение удельной поверхности образца.

Содержание $Cu$ в образце, % (a)	Содержание меди на поверхности, % (b)	b/a	РФА	$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г
10	11,7	1,17	c- $ZrO_2$	1,5
15	17,7	1,18	c- $ZrO_2$	56,6
15*	22,95	1,53	m- $ZrO_2$ , $CuO$ , c- $ZrO_2$	0,9
25	33,25	1,33	c- $ZrO_2$ , $CuO$	74
40	52,0	1,30	c- $ZrO_2$ , $CuO$	70,4
< 40**	25,3		c- $ZrO_2$	91

\* - образец 15Cu, который был дополнительно прокален при 700°C в течение 1 ч;

\*\* - образец 40Cu, который был обработан раствором 60 %  $HNO_3$  (3 ч, перемешивание) и после прокален при 500°C в течение 2 ч.

## PP-40

Каталитическая активность синтезированных оксидных образцов изучена в реакции полного окисления метана. Изучение каталитической активности образцов  $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$  было выполнено как в областях, обогащенных  $\text{ZrO}_2$  (20 мол. %  $\text{CrO}_{1,5}$ , образец V), так и  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (100 - образец I, 95 - образец II, 90 - образец III, 85 мол. %  $\text{CrO}_{1,5}$  - образец IV). Полученные результаты свидетельствуют о возможном изменении механизма образования частиц в процессе синтеза при изменении содержания  $\text{ZrO}_2$  в образце. Интересно, что образцы 90 мол. %  $\text{CrO}_{1,5}/\text{ZrO}_2$  (III) и 90 мол. %  $\text{CuO}/\text{ZrO}_2$  (VI), содержащие равное количество оксида 3d-металла (Cr и Cu, соответственно), существенно различаются по активности.

Наиболее перспективными являются смешанные образцы, содержащие хромит меди. В работе были исследованы следующие образцы:  $\text{CuO}+\text{Cr}_2\text{O}_3$  ( $\nu(\text{Cu}):\nu(\text{Cr})=1:4$ ) (VII),  $\text{CuO}+\text{Cr}_2\text{O}_3$  ( $\nu(\text{Cu}):\nu(\text{Cr})=1:2$ ; получен путем микроволнового облучения смеси нитратов) (VIII), 50 вес. %  $(\text{CuO}+\text{Cr}_2\text{O}_3)/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  ( $\nu(\text{Cu}):\nu(\text{Cr})=1:4$ ) (IX), 20 мол. %  $(\text{CuO}+\text{Cr}_2\text{O}_3)/\text{ZrO}_2$  ( $\nu(\text{Cu}):\nu(\text{Cr})=1:4$ ) (X), 90 мол. %  $(\text{CuO}+\text{Cr}_2\text{O}_3)/\text{ZrO}_2$  ( $\nu(\text{Cu}):\nu(\text{Cr})=1:4$ ) (XI). В основном все полученные образцы сравнимы по значению  $T_{95\%}$ , однако, они отличаются узостью температурного интервала окисления. Показано, что при нанесении изменяется каталитическая активность образцов по сравнению с образцами без носителя.

образец	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X	XI
$T_{50\%}$ *	410	540	600	500	425	360	360	360	395	450	530
$T_{95\%}$ *	475	>600		$\geq 600$	475	395	460	440	435	475	>600
$T_{95\%}-T_{50\%}$	65	>60	-	$\geq 100$	50	35	100	80	40	25	>70

\*- температуры 50 %-го и 95 %-го окисления метана, соответственно.

Проведенное исследование показало, что полученные оксидные образцы проявляют высокую каталитическую активность в реакции окисления метана, в ряде случаев превосходящую литературные данные [1].

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 01-03-33306а.

[1] Choudhary V.R. et al. // Angew. Chem. 1996. V. 108. P. 20.

## ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ СТМ И РФЭС ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОЦЕССОВ СПЕКАНИЯ МОДЕЛЬНЫХ НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$

А.В. Нартова, Р.И. Квон

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
просп. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090, Россия  
E-mail: nartova@catalysis.nsk.su*

Разработка методик улучшения свойств и повышения стабильности промышленных нанесенных металлических катализаторов предполагает проведение фундаментальных исследований их модельных аналогов. При этом природа носителя, структура и состав его поверхности во многом определяет такие характеристики каталитических частиц, как их размер, форма, распределение по поверхности, термическая стабильность и т.д., которые, как известно, влияют на их каталитическую активность. Применение сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) в области гетерогенного катализа открывает новые возможности исследования, связанные с визуализацией морфологических и структурных изменений, происходящих на поверхности катализаторов на разных стадиях их приготовления или в ходе проведения реакции, позволяет изучить влияние носителя на стабильность катализатора. Однако, методически применение СТМ ограничено изучением только проводящих объектов.

По методике, описанной ранее [1], была приготовлена серия образцов модельного носителя - пленки оксида алюминия на проводящей подложке, пригодных для изучения нанесенных каталитических систем методами СТМ и РФЭС. Методом СТМ исследована морфология поверхности пленки.

В работе представлено исследование модельного нанесенного катализатора  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$  методами СТМ и РФЭС. Образцы готовились термическим напылением серебра на поверхность пленки оксида алюминия в вакууме. Методом СТМ исследовалась зависимость распределения частиц по размерам от температуры источника серебра и времени напыления. На основе анализа полученного СТМ изображения в каждом случае строились гистограммы распределения частиц по размерам.

Для исследования термической стабильности серебряных частиц один из образцов был прогрет в вакууме при 570 К в течение 10 мин. Сравнение гистограмм распределения частиц по размерам до и после прогрева показывает, что уже при 570 К происходят процессы спекания серебряных частиц, что подтверждается некоторым

## PP-41

источника серебра и времени напыления. На основе анализа полученного СТМ изображения в каждом случае строились гистограммы распределения частиц по размерам.

Для исследования термической стабильности серебряных частиц один из образцов был прогрет в вакууме при 570 К в течение 10 мин. Сравнение гистограмм распределения частиц по размерам до и после прогрева показывает, что уже при 570 К происходят процессы спекания серебряных частиц, что подтверждается некоторым уменьшением интенсивности линии серебра в РФЭС спектре образца после прогрева, объясняемым самоэкранировкой серебра при увеличении размера частиц. Причем, наиболее вероятно, наибольший вклад вносят частицы меньших размеров (до 4 - 5 нм), являющиеся наиболее подвижными.

1. Nartova A.V., Kvon R.I. Russian-Dutch Workshop "Catalysis for Sustainable Development" 22-25 June 2002, Novosibirsk, Book of Abstracts, 2002, 299

## THE USE OF PLATINUM AND PALLADIUM FOR THE SOLVING OF ECOLOGICAL PROBLEMS

**O.V. Netskina, O.V. Komova, V.I. Simagina**

*Boriskov Institute of Catalysis SB RAS, 630090, Novosibirsk, Prosp. Akad. Lavrentieva, 5, Russia  
E-mail: simagina@catalysis.nsk.su*

More than two hundred of chemicals from exhausts of vehicles are emitted into the air. The significant part of them is presented by hydrocarbons, nitrogen oxides ( $\text{NO}_x$ ), carbon monoxide (CO) and sulfur oxides ( $\text{SO}_x$ ). To reduce  $\text{NO}_x$ , CO and hydrocarbon emissions the vehicles are equipped with catalytic converters containing autocatalysts based on palladium and/or platinum, and also rhodium.

The aim of this work is to analyze the dynamics of platinum and palladium consumption by automobile industry, and to study modern level of autocatalysts production in Russia and abroad.

Analysis of available literature and Internet resources concerning this problem has shown that in the industrialized countries exhausts restriction have resulted in the growth of platinum and palladium use by autocatalysts manufactures. During the last 10 years the world consumption of platinum and palladium has increased by 1,6 and 10,4, respectively.

As the platinum and palladium prices increased, the world leaders of auto industry were constrained to search new ways for the reduction of autocatalysts cost. The process of search and introduction of new catalytic processes is in progress. A number of research organizations have offered the automakers the new technologies of autocatalysts production, which allow a 40-80% decrease of noble metals loading. The steady tendency is observed for the expansion of industrial recovery of platinum and palladium from recycled autocatalysts.

In Russia there is a domestic manufacture of both autocatalysts and catalytic converters. However, they are produced under licenses of foreign firms with the application of imported ingredient. Domestic developments of catalytic systems for neutralization of vehicles emissions are available as well. Notwithstanding Euro II emission limits introduced in Russia since July 1, 2002, which oblige Russian automobile producers to equip new vehicles with catalytic converters, these products remain poorly claimed in the national market.

## EXPERIENCE OF TWO-STAGE CATALYTIC SYSTEM IN INDUSTRIAL UKL-7 PLANTS

Nikolaeva E.I., Brushtein E.A.\*, Salanov A.N., Zolotarsky I.A., Isupova L.A.

*Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia*

*E-mail: nikalena@catalysis.nsk.su*

*\*ALVIGO-M, Moscow, Russia*

Monolith honeycomb catalyst IC-42-1 is produced at the Technical Department of the BIC according to TS- 2175-018-03533913 for ammonia oxidation process in manufacture of the nonconcentrated nitric acid. The catalyst is used for replacement of a part of platinum gauzes in UKL-7 plant in consisting of the two-stage catalytic system (Pt-gauze + IC-42-1).

At present time such two-stage system, including Pt-gauze and IC-42-1 catalyst, is already used on 19 UKL-7 plants: (Open Society AKRON, Great Novgorod; Open Society AZOT, Berezniki; Open Society Kirovo-Chepetckii chemical combinat; Open Society Nevinnomysskii AZOT; Open Society Cherepoveckii AZOT; Open Society MINERAL FERTILIZING, Meleuz; Open Society TATAZOT, Mendeleevsk).

According to TEM data received for knitted platinum gauzes taken after testing from different places of the reactor, the differences in a thickness and in a microstructure of Pt-wires were established. These facts point out that there is the temperature heterogeneity and non-uniform ammonia flow in UKL-7 plants. Then for a two-stage system, as would be expected, such distinctions should be less expressed.

As a result of commercial operation of the two-stage system in ammonia oxidation process:

1) The method of monolith honeycomb catalyst IC-42-1 packing without UKL-7 reactor reconstruction was optimized.

2) It was shown, that using of the two-stage catalytic system on UKL-7 plant does not result in decrease of ammonia to NO conversion degree.

3) The results received testify the possibility of initial platinum investments decreasing in 2 times and direct specific platinum losing by 20 %.

4) It was set a problem to study reasons of deactivation platinum gauzes and monolith honeycomb catalyst IC-42-1 in structure two-stage.

## PALLADACYCLES AS CATALYSTS FOR STEREOSELECTIVE HYDROLYSIS OF AMINO ACID ESTERS

Yu.V. Ageeva, S.A. Kurzeev, G.M. Kazankov, A.D. Ryabov

*Department of Chemistry, Moscow Lomonosov State University, 119992 Moscow, Russia*

*E-mail: yulageev@rambler.ru*

The kinetics of hydrolysis of *N*-(carbobenzyloxy)-*L*-leucine 4-nitrophenyl ester, *N*-(tert-butoxycarbonyl)-*L*-methionine 4-nitrophenyl ester and *N*-(tert-butoxycarbonyl)-*S*-benzyl-*L*-cysteine 4-nitrophenyl ester promoted by the cyclopalladated complexes of *R*- and *S*-stereoisomers of primary  $\alpha$ -methylbenzylamine [Pd(C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>CHCH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub>)Cl(py)] has been studied. The complexes undergo aquation of the chloro ligand in buffered solutions and the aqua species formed catalyze the hydrolysis of amino acid esters according to the rate expression  $k_{\text{obs}} = k_0 + k_{\text{cat}}[\text{Pd(II)}]$  at pH 8 (0.01 M phosphate buffer) and 25 °C. The cleavage of *N*-(carbobenzyloxy)-*L*-leucine 4-nitrophenyl ester occurs intermolecularly and the rate constants  $k_{\text{cat}}$  equal  $9.6 \pm 0.4$  and  $6.6 \pm 0.2 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  for *R*- and *S*-stereoisomers of the palladacycles, respectively. Hydrolysis of sulfur-containing *N*-(tert-butoxycarbonyl)-*L*-methionine 4-nitrophenyl ester occurs intramolecularly due to pre-equilibrium binding of Pd(II) to the ester sulfur and the observed second-order rate constants equal  $168 \pm 10$  and  $160 \pm 6 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  for *R*- and *S*-palladacycles, respectively. In the case of *N*-(tert-butoxycarbonyl)-*S*-benzyl-*L*-cysteine 4-nitrophenyl ester the rate constants equal  $69 \pm 3$  and  $81 \pm 4 \text{ dm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  for *R*- and *S*-palladacycle, respectively. The data obtained show that the stereospecificity is observed in the intermolecular process when the ester does not have a sulfur center for Pd(II) binding. There is essentially no stereospecificity in intramolecular processes when the stereogenic palladacyclic fragment is coordinated to the sulfur of *N*-(tert-butoxycarbonyl)-*L*-methionine and *N*-(tert-butoxycarbonyl)-*S*-benzyl-*L*-cysteine 4-nitrophenyl esters.

## КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ФЕНОЛА НА ТВЕРДЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА

Огородникова О.Л., Пестунова О.П., Пармон В.Н.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,  
Пр. акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090, Россия  
E-mail: ogorod2000@mail.ru*

Сточные воды ряда производств часто содержат токсические органические вещества в концентрациях слишком высоких для того, чтобы их подвергать биологической очистке. В ряду процессов, применяемых для очистки таких стоков, процесс мокрого каталитического окисления (CWO) с использованием таких окислителей как кислород (CWAO), озон и пероксид водорода (CWPO) представляются наиболее эффективными, экономичными (поскольку проводятся при достаточно низких температурах и давлениях) и экологичными (поскольку обычно не приводят к образованию высоко токсичных продуктов) [1].

В процессах CWAO и CWPO высокоэффективны гомогенные катализаторы, такие как соли и комплексы переходных металлов, чаще всего используются Fe и Cu [2,3]. Однако применение гетерогенных катализаторов позволяет избежать процессов выделения катализатора из раствора и его регенерации. Гетерогенные катализаторы можно разделить на две группы. Первая группа это оксиды и смешанные оксиды переходных металлов (обычно Cu, Fe, Mn, Co) или оксиды, закрепленные на оксидных носителях [3,4]. При достаточно высокой эффективности эти катализаторы имеют достаточно существенный недостаток, активный компонент может со временем вымываться. Вторая - это металлы платиновой группы на оксидных либо углеродных носителях [4]. В отличие от оксидных эти катализаторы обычно устойчивы к действию реакционной среды, однако гораздо более дорогостоящи.

В нашей работе мы сравниваем активность и устойчивость к действию реакционной среды в модельной реакции окисления фенола пероксидом водорода широкого ряда оксидных катализаторов и катализатора на основе графитоподобного пористого углерода Сибунит.

В качестве катализаторов опробованы оксиды Cu, Fe и Mn, закрепленные на такие высоко устойчивые оксидные носители, как  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> и CeO<sub>2</sub>, катализатор MnO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub>, полученный методом соосаждения, и Сибунит.

Испытание катализаторов проводилось в реакторе с магнитной мешалкой и обратным холодильником при T 95°C и атмосферном давлении. Концентрации фенола

и пероксида водорода составляли 0.01 М и 0.1 М, соответственно. Концентрация фенола и некоторых продуктов его окисления определялась методом ВЭЖХ, пероксида водорода - спектрофотометрически по реакции с Ti.

**Таблица.** Каталитическая активность различных образцов катализатора в окислении фенола перекисью водорода.

No	Катализатор	Конверсия фенола, %		Конверсия H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , %		Уменьшение ТОС, % 3 часа	Смывание Me, %	pH	
		0.5 ч.	3 ч.	0.5 ч.	3 ч.			нач	кон
1	Без кат-ра	5	44	15	33	10	-	4.0	3.7
2	2%Fe/CeO <sub>2</sub>	0	0	100	100	0	0.3	4.0	4.0
3	2%Fe/ $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	45	100	95	100	18	21	4.0	2.9
4	1%Cu/ $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100	100	100	100	0	65	4.0	3.0
5	1%Cu/TiO <sub>2</sub>	100	100	100	100	56	80	4.0	3.0
6	1%Cu/CeO <sub>2</sub>	5	6	100	100	2	27	4.0	4.0
7	2%Mn/ $\alpha$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	41	81	31	59	14	60	4.0	3.5
8	2%Mn/CeO <sub>2</sub>	0	0	100	100	0	39	4.0	5.1
9	MnO <sub>2</sub> /CeO <sub>2</sub>	14	35	100	100	41	5.5	4.0	6.2
10	Сибунит	35	86	16	76	50	-	4.0	2.7

В таблице даны степени превращения фенола и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, а также уменьшение ТОС после 30 мин. и 3 ч. проведения реакции. Там же указаны количества активного компонента, обнаруженные в растворе после реакции, и pH конечного раствора.

Катализаторы, содержащие MnO<sub>2</sub> и CeO<sub>2</sub>, оказались очень активны в разложении H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, но мало активны в окислении фенола. Cu-содержащие катализаторы и 2% Mn/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> весьма неустойчивы, большее количество меди смывается в раствор и, видимо, действует как гомогенный катализатор. Образец 2% Fe/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> оказался наиболее устойчив к действию реакционной среды и достаточно высоко активен.

Однако наиболее интересный результат состоит в том, что углеродный графитоподобный катализатор Сибунит оказался весьма активным в окислении фенола. За три часа конверсия составила 86% и уменьшение ТОС 50%. Необходимо отметить, что содержание железа в Сибуните не превышает 0.02 вес.%.

Во всех случаях наблюдались такие промежуточные продукты как гидрохинон и пирокатехин. Однако, например, в отсутствие катализатора конечный раствор окрашен в коричневый цвет. В присутствии Сибунита происходит более глубокое окисление и конечные растворы не окрашены.

[1] F. Luck, Chem.Biochem. Q., 1996,27,195.

[2] V.S. Mishra, V.V. Mahajani, J.B. Joshi, Ind.Eng.Chem.Res., 1995, 34, 2.

[3] J. Barrault, M. Abdellaoui, C. Bouchoule, et al., Appl. Cat. B., 2000, 27, 225.

[4] Yu.I. Matatov-Meytal, M. Sheintuch, Ind.Eng.Chem.Res., 1998, 37, 309.

## МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИНАМИКИ ЗАПОЛНЕНИЯ И ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ РЕГЕНЕРАЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ САЖЕВЫХ ФИЛЬТРОВ

Т.Л. Павлова, Н.В. Верниковская, Н.А. Чумакова, А.С. Носков

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,  
630090 Новосибирск, пр. Ак. Лаврентьева, 5, Россия  
E-mail: vernik@catalysis.nsk.su*

В работе исследуются сажевые фильтры в виде блоков с узкими длинными каналами, стенки которых изготовлены на основе вспененного материала с катализатором, размещенным в материале стенки. При этом стенки проницаемы для газового потока и полупроницаемы для частиц сажи, что позволяет избежать стремительного роста перепада давления по фильтру при заполнении его частицами сажи и проблем с регенерацией.

Проведено математическое моделирование динамики заполнения сажей и окислительной регенерации стенки фильтра на основе волокнистого материала. За основу взята математическая модель [1], использованная для моделирования сажевых фильтров из вспененных материалов. Модель включает в себя нестационарные уравнения для концентраций сажи,  $O_2$  и  $CO_2$  в газовой фазе, содержания сажи в твердой фазе, температуры фильтра, а также уравнение для перепада давления. В уравнении по температуре учитывается конвективный теплоперенос и тепловыделение в результате окисления сажи. В уравнениях по концентрациям учитывается конвективный массоперенос сажи,  $O_2$  и  $CO_2$  потоком, изменение концентраций  $O_2$  и  $CO_2$  за счет реакции окисления сажи, уменьшение концентрации сажи в газовой фазе за счет улавливания сажи на внутренней поверхности волокнистого материала с учетом инертного соударения, перехвата, броуновской диффузии и их сочетания. В уравнении для содержания сажи в твердой фазе учитывалось накопление сажи на поверхности волокнистого материала за счет вышеперечисленных механизмов улавливания и уменьшение содержания сажи в результате её окисления. Учитывается также изменение порозности с заполнением фильтра сажей.

Для численного построения решения полученной модели разработан и реализован эффективный алгоритм, позволяющий рассчитывать как распределение концентраций и температуры по толщине стенки фильтра, так и эволюцию системы во времени. Алгоритм основан на использовании метода «прямых». Система ОДУ, полученная после пространственной дискретизации дифференциальных уравнений в частных производных с учетом граничных условий, интегрируется методом Розенброка 2-го порядка точности с автоматическим выбором шага.

В работе исследованы накопление сажевых частиц в фильтре и окислительная регенерация фильтра, в предположении, что они протекают последовательно, либо

одновременно. Исследовано влияние параметров на динамику этих процессов.

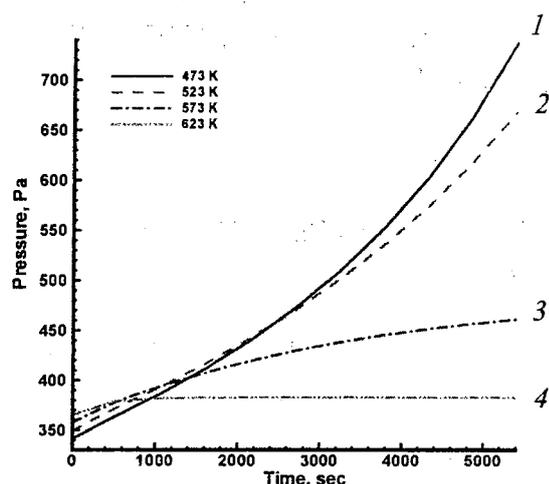


Рис. 1. Изменение перепада давления на фильтре во времени при различных входных температурах. Время заполнения 5400 сек., диаметр частиц сажи  $0,1 \cdot 10^{-6}$  м, скорость подачи газовой смеси в фильтр 0,1 м/с

Проведенный параметрический анализ показал, что с увеличением диаметра частиц в 2 раза резко увеличивается (более чем в 2,3 раза) степень заполнения начального участка фильтра, в то время как содержание сажи на выходном участке фильтра практически не меняется. Увеличение в 2 раза скорости подачи газовой смеси в фильтр приводит к увеличению степени заполнения, как входного участка фильтра, так и выходного участка.

Заполнение фильтра приводит к росту перепада давления (рис.1). Кривая 1 на графике соответствует изменению перепада давления для процесса заполнения фильтра при входной температуре,  $T_{in} = 473\text{K}$ . При таких условиях окисление сажи не происходит. Это требует периодической регенерации фильтра путем подъема температуры. Наличие катализатора в фильтре позволяет проводить регенерацию уже при  $T_{in} = 623\text{K}$ , при этом максимальная температура в фильтре не превышает 625K.

Если повысить температуру подающейся в фильтр газовой смеси до 523K и выше, то заполнение фильтра сажей и её горение протекают одновременно. Причем, если при температуре  $T_{in} = 523\text{K}$  преобладает заполнение и перепад давления растет (кривая 2), при температурах 573K и 623K устанавливается равновесие между заполнением и горением, перепад давления остается практически постоянным (соответственно, кривые 3, 4). Доля уловленной сажи при входной температуре  $T_{in} = 623\text{K}$  остается постоянной во времени и составляет 46%. Если процесс вести последовательно: заполнение при  $T_{in} = 473\text{K}$  в течение 5400 секунд и затем горение при  $T_{in} = 623\text{K}$  в течение 300 секунд, то доля уловленной сажи меняется во времени, 50-70% при заполнении, 53-61% при горении, что в среднем составляет 59.8%.

1. M. Ambrogio, G. Saracco, V. Specchia. Combining filtration and catalytic combustion in particulate traps for diesel exhaust treatment. Chemical Engineering Science, 2001, 56, 1613-1621.

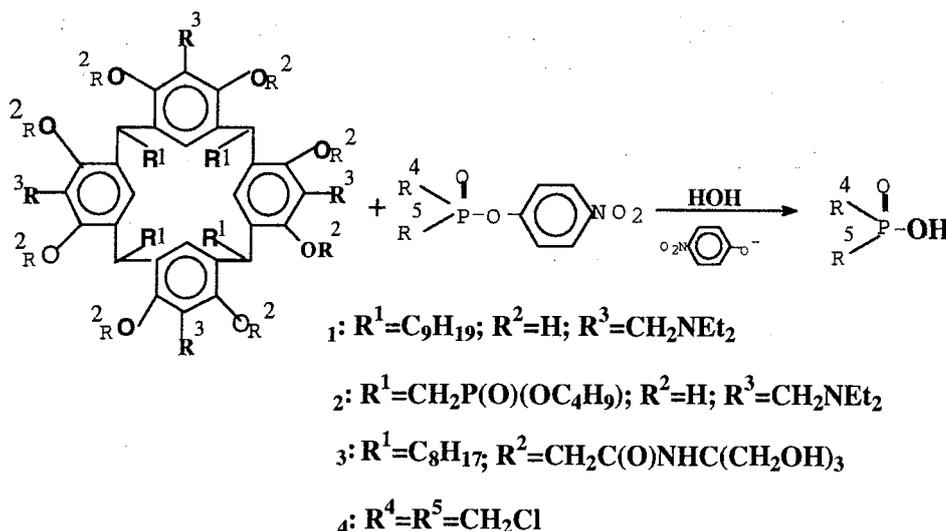
## КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ АНСАМБЛЕЙ ФУНКЦИОналиЗИРОВАННЫХ КАЛИКС[4]РЕЗОРЦИНАРЕНОВ И ПАВ В РЕАКЦИЯХ ГИДРОЛИЗА ЭФИРОВ КИСЛОТ ФОСФОРА

Паширова Т.Н., Бабкина Я.А.

*Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КНЦ РАН, Казань, Россия  
E-mail: ryzhkina@iopc.kcn.ru*

В последние десятилетия интенсивно ведутся работы по поиску эффективных катализаторов расщепления эфиров кислот фосфора (ЭКФ), которое достигается химическим способом в основном в результате реакций переэтерификации, гидролиза, окисления. Эта проблема вызывает интерес с двух точек зрения. С одной стороны, образование и разрыв фосфоэфирных связей являются одной из наиболее важных биохимических реакций, с другой стороны, это один из путей детоксикации (деградации) фосфорорганических нейротоксинов, представителями которых являются, например, пестициды, применяемые в сельском хозяйстве.

Ранее показано, что агрегаты амфифильного аминотетраметилрованного каликс[4]резорцинарена 1(АМК) в растворах неионного ПАВ Тритон-Х-100 (30%-ДМФА) эффективно катализируют реакции гидролиза ЭКФ в мягких условиях (рН 8, 25°C) [1]. В настоящей работе исследовано агрегационное поведение и каталитическая активность функционализированных каликс[4]резорцинаренов 1(АМК), 2(ФАМК), 3(КР) в отсутствие и в присутствии катионного ПАВ цетилтриметиламмоний бромида (ЦТАБ). Агрегационное поведение соединений изучено тензиометрическим, кондуктометрическим и диэлькометрическим методами в водных и водно-ДМФА средах, содержащих от 10 до 70% ДМФА. Кинетика реакций соединений 1-3 в отсутствие и в присутствии ЦТАБ исследована спектрофотометрическим и ЯМР <sup>31</sup>P методами в условиях псевдо-первого порядка. Показано, что агрегационное поведение и каталитическая активность амфифильных каликс[4]резорцинаренов в значительной степени зависит от природы гидрофильных функциональных групп, расположенных на верхнем «обода» молекулы. Например, введение вместо полярных гидроксильных групп слабоосновных амидных фрагментов (КР) приводит к резкому снижению критических концентраций агрегации (ККА) и увеличению констант.



Параметры реакции субстрата 4 с АМК 1, ФАМК 2 и КР 3 в водном ДМФА (30%) в отсутствие (рН 9) и в присутствии ЦТАБ (рН 8,  $C_{\text{ЦТАБ}}=5 \cdot 10^{-3}$  моль/л), 25°C.

Соединения	ККА, моль/л	$k_m, c^{-1}$	$K_b, л/моль$
АМК(1)	$2 \cdot 10^{-5}$	-	1570
*ФАМК(2)	$3 \cdot 10^{-4}$	$3.2 \cdot 10^{-2}$	2500
КР(3)	$6 \cdot 10^{-6}$	$1.2 \cdot 10^{-2}$	4600
АМК-ЦТАБ	$2 \cdot 10^{-4}$	$1.5 \cdot 10^{-1}$	1700
*ФАМК-ЦТАБ	$4 \cdot 10^{-4}$	$1.2 \cdot 10^{-1}$	-
КР-ЦТАБ	$6 \cdot 10^{-4}$	$2.4 \cdot 10^{-2}$	1000
ЦТАБ	$6 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	100

Экспериментальные данные получены в водном растворе.

связывания субстратов ( $K_b$ ) по сравнению с незамещенным каликс[4]резорцинареном (ККА= $1 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $K_b=2100$  л/моль) [2], но к снижению реакционной способности. В то же время замена гидрофобных алкильных заместителей на нижнем «ободу» молекулы АМК на полярные фрагменты алкилфосфоновых кислот (ФАМК) мало сказывается на значениях ККА (табл.), хотя движущей силой образования агрегатов АМК являются гидрофобные взаимодействия, а ФАМК – электростатические. Изучение кинетики реакции показало, что 1-3 катализируют гидролиз эфиров кислот фосфора, однако, реакционная способность ( $k_m$ ) АМК и ФАМК выше, чем КР. Смешанные агрегата на основе 1-2 и ЦТАБ обладают более высокой каталитической активностью, чем агрегаты 3-ЦТАБ, 1-3 и мицеллы ЦТАБ.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 00-03-32119, 02-03-06-512).

1. И.С. Рыжкина, Л.А. Кудрявцева, Я.А. Бабкина и др. // Изв.АН.Сер.хим., 2000, №8, С.1361
2. И.С. Рыжкина, Л.А. Кудрявцева, А.Р. Бурилов и др. // Изв.АН.Сер.хим., 1998, №2, С.275

## КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ ГИДРОАЛЮМИНИРОВАНИЯ ОЛЕФИНОВ АЛКИЛАЛАНАМИ В ПРИСУТСТВИИ $\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2$

Печаткина С.В., Парфенова Л.В., Халилов Л.М.

*Институт нефтехимии и катализа АН РБ и УНЦ РАН, Уфа, Россия*

*E-mail: ink@anrb.ru*

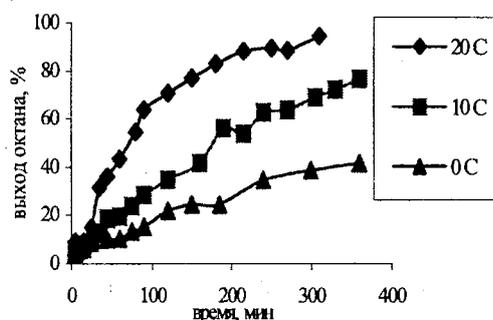
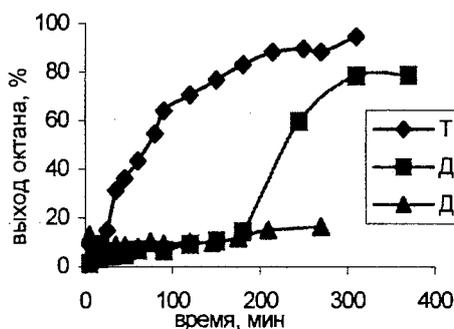
Работа посвящена изучению механизма реакции гидроалюминирования  $\alpha$ -олефинов (гексена-1, гептена-1, октена-1) алкилаланами ( $\text{HAlBu}^i_2$ ,  $\text{ClAlBu}^i_2$ ,  $\text{AlBu}^i_3$ ) в присутствии катализатора  $\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2$ . Ранее [1] были найдены условия (алюминийорганическое соединение, соотношение реагентов, растворитель,  $t$ ) в которых осуществляется практически полное гидроалюминирование  $\alpha$ -олефина.

В ходе исследования оказалось, что наибольшая скорость гидроалюминирования наблюдается при  $20^\circ\text{C}$  с использованием  $\text{AlBu}^i_3$ . С понижением температуры выход продукта уменьшается от 94% при  $20^\circ\text{C}$  до 42% при  $0^\circ\text{C}$  (для октена-1).

В случае использования  $\text{HAlBu}^i_2$  скорость реакции незначительна и даже после 24 ч выход продукта составляет не более 40%.

Наиболее интересный результат наблюдается при гидроалюминировании  $\alpha$ -олефинов с помощью  $\text{ClAlBu}^i_2$ . При  $20^\circ\text{C}$  выход продукта после 6 часов составляет 71%. С понижением температуры выход продукта резко снижается до 6% при  $10^\circ\text{C}$  и до 4% при  $0^\circ\text{C}$  (для октена-1). При взаимодействии  $\text{ClAlBu}^i_2$  с олефинами характерным является существование индукционного периода, который длится в среднем 3 ч в ходе проведения реакции при комнатной температуре.

Следует отметить, что влияние длины углеводородной цепи на скорость гидроалюминирования линейных  $\alpha$ -олефинов практически отсутствует.



[1] Джемилев У.М. и др.// Изв. АН СССР, Сер.хим.-1981.-С.360.; Парфенова Л.В. и др.//Тез. Докл. V Молодежной научной школы-конференции по органической химии, Екатеринбург, 22-26 апреля, 2002.

## СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПЛАТИНО-РЕНИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА РИФОРМИНГА ПУТЕМ МОДИФИЦИРОВАНИЯ АЛЮМООКИСНОГО НОСИТЕЛЯ СОЕДИНЕНИЯМИ ОЛОВА

Проскура А.Г. Белый А.С.

*Омский филиал Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,  
ул. Нефтезаводская-54, Омск, Россия  
E-mail: belyi@incat.okno.ru*

Проблема увеличения количества и улучшения качества автомобильных бензинов и индивидуальных ароматических углеводородов решается как за счет реконструкции старых или внедрения и строительства новых высокопроизводительных установок, так и за счет разработки эффективных катализаторов и, соответственно, интенсификации действующих установок.

Актуальность для России приобрело последнее направление, т.е. применение более совершенных катализаторов и оборудования с незначительным изменением технологии. Это не требует больших капитальных вложений, а в тоже время обеспечивает выпуск автомобильных бензинов с высоким качеством и в требуемом количестве.

Механизм действия различных модифицирующих добавок в катализаторах риформинга (КР) весьма сложен и разнообразен и выяснен крайне недостаточно. Лишь для небольшого числа химических веществ, которые вводились в КР, были проведены специальные исследования, позволяющие в какой-то степени говорить о характере их действия.

Достаточно давно установлено, что введение олова повышает селективность ароматизации углеводородов, уменьшает газообразование в процессе риформинга при повышенных температурах, но при этом несколько снижается общая активность катализатора из-за подавления кислотных центров в  $\gamma$ -оксиде алюминия и значительно снижается стабильность алюмоплатинового катализатора, что не позволяет использовать его в установках со стационарным слоем. Попытки введения олова в платино-рениевый катализатор, так, чтобы он обладал одновременно хорошей активностью и селективностью и достаточной стабильностью увенчались успехом сравнительно недавно, что выразилось появлением на рынке триметаллического катализатора RG-582 (Procatalyse).

Хлор является необходимой частью некоторых видов катализаторов риформинга и вводится для усиления и регулирования кислотной функции. Но нередко высокое

## PP-49

содержание воды в зоне реакции приводит к выносу хлора и подавлению изомеризирующей и крекирующей функций катализатора. В отличие от хлора, фтор прочно связан с оксидом алюминия и в условиях риформинга практически не выносятся. Однако селективность у фторированных катализаторов ниже, чем у стандартного (содержащего только хлор), так как в присутствии фтора наблюдалось увеличение газообразования. В то же время у фторированных катализаторов наблюдалась высокая относительная стабильность, и количество кокса во фторированном образце было меньше, чем в стандартном.

Модифицирование проводили различными соединениями олова. Было установлено, что чем выше термостабильность и устойчивость исходного водорастворимого соединения олова к гидролизу, тем сильнее в конечном счете проявлялся эффект модифицирования, что выражалось в росте селективности без потери стабильности при высоких температурах риформирования. Благодаря наличию фтора в соединении ( $\text{SnF}_2$ ) активность катализатора PP-53A даже увеличилась по сравнению с исходным. Предполагается, что поверхностные координационно-ненасыщенные ионы  $\text{Sn(II)}$  являются центрами стабилизации дисперсных частиц платины. При этом возможно образование прочной гетероатомной связи между атомами платины и поверхностными ионами  $\text{Sn(II)}$ . Введение фтора, по-видимому, препятствует восстановлению олова до металлического состояния и образованию платино-оловянных сплавов, что приводит к ухудшению каталитических свойств. Оптимизация количества и способа введения модифицирующих добавок позволили синтезировать образец, который по своим каталитическим свойствам превосходит импортный триметаллический катализатор RG-582 (Procatalyse). Если принять производительность типичного платино-рениевого катализатора R-56(UOP) за 100% (октан-тонн в час), то производительность PP-53A составит 116,7%, а RG-582 – 103%.

Экономический эффект замены промышленного катализатора PP-51 (ОФИК) на катализатор PP-53A по истечении 1 года после загрузки на установку производительностью 300 тысяч тонн сырья в год будет составлять 680 тыс. долларов (21,08 млн. рублей).

## ОСОБЕННОСТИ ОКИСЛЕНИЯ ЦИКЛОГЕКСАНА В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ, СОДЕРЖАЩИХ СОЛИ МЕТАЛЛОВ ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ И ОРГАНИЧЕСКИЕ ДОБАВКИ

Реутский В.В., Мельник Ю.Р., Заставный С.М.

*Национальный университет «Львовская политехника», ул. Ст. Бандеры, 12, Львов,  
79013, Украина  
E-mail: reutskyy@yahoo.com*

Исследовано жидкофазное окисление циклогексана в присутствии сложных каталитических систем, содержащих соли металлов переменной валентности, а именно нафтенат кобальта (НК), и органические добавки. Из органических добавок исследованы электроноакцепторные соединения (соли перфторированных сульфокислот, например «хромоксан») и электронодонорные соединения (краун-эфиры, например 15-краун-5, 18-краун-6, дибензо-18-краун-6, диазо-18-краун-6). Кроме того, исследована одна из важнейших элементарных стадий процесса окисления циклогексана – вырожденное разветвление, которая заключается в распаде гидропероксициклогексана.

В результате исследований установлено, что при использовании перечисленных добавок происходит изменение количественного состава продуктов окисления. При использовании электроноакцепторных соединений наблюдается увеличение концентрации циклогексанола и уменьшение концентрации гидропероксициклогексана. При использовании краун-эфиров происходит увеличение концентрации циклогексанона и гидропероксициклогексана.

При изучении реакции распада гидропероксициклогексана в присутствии каталитических систем на основе НК и «хромоксана» или краун-эфиров наблюдаются похожие результаты: в обоих случаях наблюдается уменьшение константы распада гидропероксициклогексана.

В случае использования краун-эфиров результаты, полученные при изучении окисления циклогексана и распада гидропероксициклогексана, хорошо коррелируют между собой.

На основании полученных результатов можно сделать следующие предположения о влиянии исследованных добавок на механизм жидкофазного окисления циклогексана: при окислении циклогексана в присутствии «хромоксана» образование целевых продуктов окисления (циклогексанола и циклогексанона) преимущественно происходит минуя стадию образования гидропероксициклогексана, тогда как при использовании краун-эфиров – именно через стадию образования гидропероксициклогексана.

Таким образом, полученные результаты в некоторой мере позволяют прогнозировать влияние электронодонорных и электроноакцепторных добавок на каталитическое окисление циклогексана в жидкой фазе и на состав реакционной смеси.

## ПЕРОКСИДАЗА В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ БЫСТРО И МЕДЛЕННО ОКИСЛЯЕМЫХ СУБСТРАТОВ

Рогожина Т.В., Рогожин В.В.\*

*Якутский медицинский институт, Якутск, Россия*

*\*Якутская государственная сельскохозяйственная академия,*

*ул. Красильникова, 15, 677007, Якутск, Россия*

*E-mail: vrogozhin@mail.ru*

В реакциях индивидуального окисления субстраты пероксидазы могут подразделяться на медленно и быстро окисляемые. При этом величины констант Михаэлиса у них различаются незначительно, при наибольшей разнице в величинах каталитических констант. В группу медленно окисляемых субстратов входят неорганические (ферроцианид калия) соединения - доноры электронов [1], тогда как доноры водорода (о-дианизидин, гидрохинон) являются быстро окисляемыми субстратами пероксидазы. При рассмотрении механизма действия пероксидазы в реакциях окисления различных субстратов применяется модель, в которой действие пероксидазы объясняется в рамках представления о ферменте как белке-проводнике, реализующем несколько каналов транспорта электронов с субстратов [2]. Однако вопрос об участке связывания субстратов в активном центре пероксидазы пока остается невыясненным. Проведенные исследования по влиянию индоллил-3-уксусной кислоты (ИУК) на пероксидазное окисление субстратов пероксидазы позволяют высказать некоторые предположения о местах связывания субстратов на поверхности фермента.

Конкурентный тип ингибирования реакции пероксидазного окисления о-дианизидина (ОДН) ИУК позволяет предположить, что ОДН и ИУК связывается в одном и том же месте активного центра фермента. При этом связывание ИУК препятствует как связыванию, так и превращению о-дианизидина, тогда как по отношению к гидрохинону тип ингибирования несколько другой. ИУК и гидрохинон связываются в различных местах активного центра, так как проявляется неконкурентный тип ингибирования. Это может наблюдаться вследствие удаленности мест связывания эффектора и субстрата, причем при pH 4,5-6,5 тип ингибирования неконкурентный, однако при увеличении pH он меняется и становится смешанным. При этом  $\alpha$  увеличивается ( $\alpha > 1$ ), а  $\beta$  уменьшается ( $\beta < 1$ ). Изменение этих постоянных характеризует ухудшение связывания субстрата в 2,8-4,2 раза, т.е. при наличии ИУК происходит понижение сродства гидрохинона к активному центру фермента. Однако, если все таки гидрохинон связался в активном центре, то дальнейшее его превращение ухудшается в 1,7-5,3 раза. Связывание ИУК с пероксидазой зависит от pH среды. Так, в реакциях пероксидазного окисления о-дианизидина величина  $K_i$  при pH 4,5-7,0 изменяется в диапазоне от 9,6 до 0,72 мкМ, т.е. с возрастанием pH сродство ингибитора

к ферменту может повышаться в 13,3 раза. В то же время в реакциях окисления гидрохинона величина  $K_i$ , в этом же диапазоне рН изменяется от 113 до 17 мкМ, т.е. константа ингибирования понижается в 6,6 раза. При этом эффективность связывания ИУК с пероксидазой, например, при рН 4,5 и 7,0 лучше связывания *o*-дианизидина в 4,2 и 20,8 раз, а гидрохинона – в 5,8 и 8,8 раз соответственно. В реакциях пероксидазного окисления *o*-дианизидина связывание ИУК с ферментом при рН 4,5 и 7,0 было в 11,8 и 23,6 раза, соответственно, эффективнее, чем в реакциях окисления гидрохинона. По-видимому, на сродство ингибитора к ферменту оказывает влияние природа субстрата. Причем субстраты имеющие близкую с ИУК полярность значительно повышают эффективность связывание ингибитора с пероксидазой. Подтверждением различных мест связывание *o*-дианизидина и гидрохинона в активном центре пероксидазы служат данные по совместному пероксидазному окислению этих субстратов. Пероксидазное окисление *o*-дианизидина и гидрохинона происходит дифференцированно. При этом окисление *o*-дианизидина не наблюдается до полного превращения гидрохинона. Причем скорость окисления гидрохинона в присутствии *o*-дианизидина превышает скорость его индивидуального окисления в 3-10 раз. Механизм совместного окисления субстратов проявляется в том, что предварительное связывание *o*-дианизидина улучшает последующее связывание гидрохинона, ускоряя процесс его пероксидазного окисления. Несколько иной механизм отмечается при совместном окислении ферроцианида калия и гидрохинона. Окисление ферроцианида не происходило до тех пор, пока полностью не окислялся весь гидрохинон. Это происходит из-за того, что гидрохинон и ферроцианид связываются в одном и том же месте. Поэтому предварительное связывание гидрохинона препятствует последующему связыванию, а, следовательно, и окислению ферроцианида. Однако индолил-3-уксусная кислота не оказывала влияние на пероксидазное окисление ферроцианида калия, что, возможно, обусловлено удаленностью участка связывания субстрата от области связывания ИУК.

1. Угарова Н.Н., Лебедева О.В., Савицкий А.П. Пероксидазный катализ и его применение.-М.:Из-во МГУ, 1981. 92 с.
2. Лебедева О.В., Угарова Н.Н. Известия АН. Сер. химическая.-1996.-N 1.-С. 25-32.

## Fe-MODIFIED MONTMORILLONITES IN REACTION OF CATALYTIC ALLYLIC OXIDATION OF $\alpha$ -PINENE

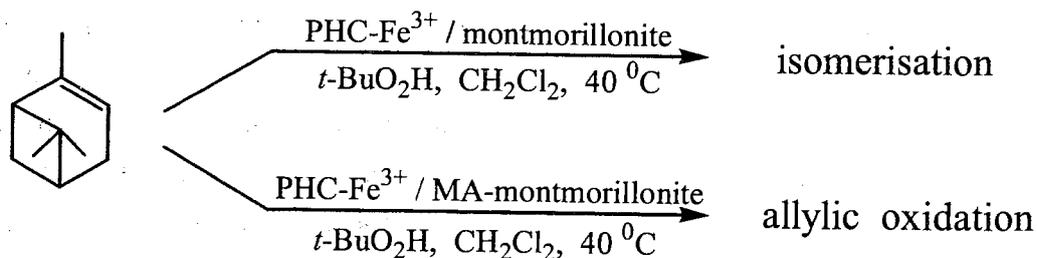
Elena P. Romanenko

*Novosibirsk Institute of Organic Chemistry, Siberian Div. of RAS,  
Lavrentjev Ave. 9, Novosibirsk, Russia  
E-mail: roman@nioch.nsc.ru*

Catalytic behaviour of Fe-modified montmorillonites in reaction of  $\alpha$ -pinene allylic oxidation by *tert*-butyl hydroperoxide was investigated. The dependency of catalytic ability on the nature of used montmorillonite was shown.

For process realizing in the presence of montmorillonite modified by polynuclear hydroxycomplexes of  $\text{Fe}^{3+}$  (PHC- $\text{Fe}^{3+}$ /montmorillonite) high degree of  $\alpha$ -pinene conversion is observed, but products of it's allylic oxidation in reaction mixture are absent; main products in this instance are products of  $\alpha$ -pinene isomerisation.

If the mechanically activated montmorillonite is used for catalysts preparation (PHC- $\text{Fe}^{3+}$ / MA-montmorillonite), comparatively low degree of  $\alpha$ -pinene conversion and high selectivity of oxidation are characteristic for the process.



Control experiments with the use of  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  or  $\text{Fe}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  show similar behaviour of these catalysts and PHC- $\text{Fe}^{3+}$ /MA-montmorillonite.

## ЭФФЕКТ СТЕРЕОХИМИЧЕСКОЙ ДИФФЕРЕНЦИАЦИИ В РЕАКЦИИ ЦИКЛОАЛЮМИНИРОВАНИЯ

С.В. Русаков, М.Ю. Зайцев, Л.М. Халилов, У.М. Джемилев

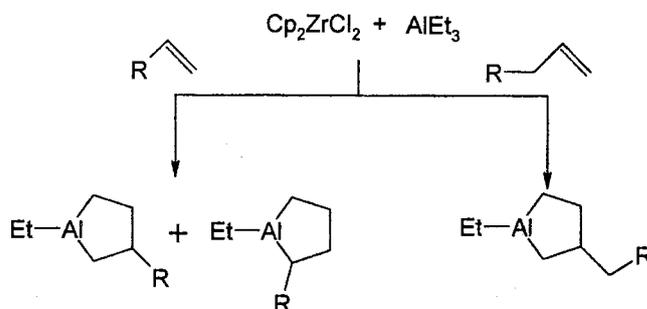
*Институт нефтехимии и катализа АН РБ и УНЦ РАН*

*Уфа-450075, Пр. Октября, 141, Россия*

*E-mail: ink@anrb.ru*

Известно, что протекание реакции циклоалюминирования (схема 1) неоднозначно при использовании различных типов олефинов. Так, например, вовлечение в реакцию алифатических олефинов приводит к селективному выходу 3-замещенных алюмациклопентанов (АЦП) [1], в то время как при использовании олефинов с арильными заместителями в реакционной смеси преобладают 2- и 3- замещенные АЦП [2]. Такое поведение реагирующей смеси явно указывает на наличие стерео-дифференцирующего фактора при взаимодействии молекулы олефина с образующимися в ходе реакции комплексами.

### Схема 1



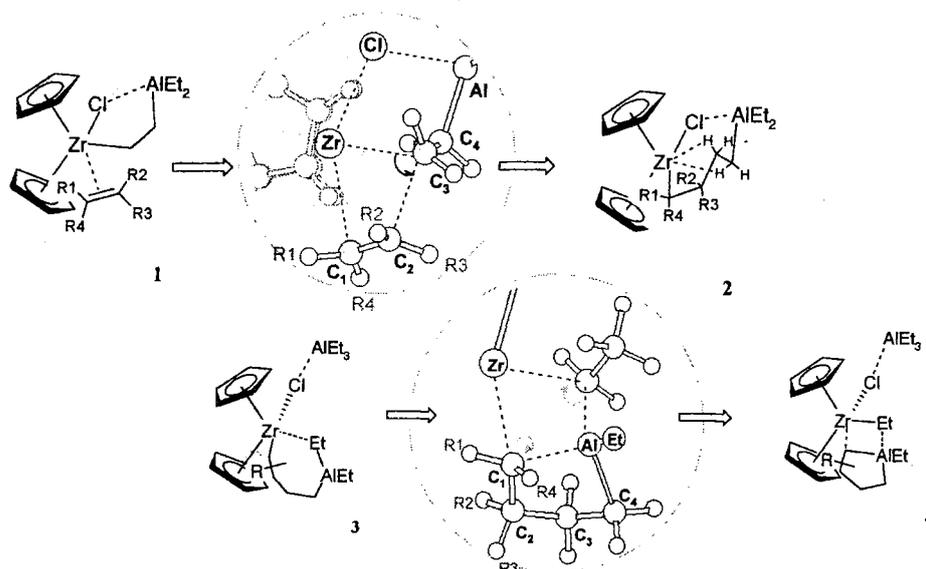
Исследование модельной системы реагирующих веществ  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2:\text{Et}_3\text{Al}:\alpha$ -олефин методами квантовой химии позволило обнаружить ключевые моменты механизма реакции циклоалюминирования, ответственные за стереохимическую дифференциацию продуктов изучаемой реакции.

Согласно результатам работ [3-6] вовлечение в реакцию олефинов происходит при взаимодействии их с каталитически активным центром (схема 2) – биметаллическим  $[\text{Zr},\text{Al}]$  пятичленным комплексом (1). Принимая во внимание геометрические особенности такого комплекса, в котором углеродные атомы  $\text{C}_\alpha$  и  $\text{C}_\beta$  располагаются вне образуемой атомами  $\text{Cl}-\text{Zr}-\text{C}_\alpha$  плоскости, предварительная  $\pi$ -координация молекулы  $\alpha$ -олефина на атоме Zr будет неравнозначной и зависеть от местоположения заместителя внедряющегося олефина, что и определяет стереохимическую дифференциацию реакции.

## PP-53

Проведенные нами расчеты систем, включающих стирол и гекс-1-ен, показали увеличение избирательности системы в случае с линейным алканом, причем наиболее энергетически благоприятным оказался вариант внедрения гекс-1-ена при  $\pi$ -координации в положении **R4**, ответственный за формирование 3-замещенного алюминациклопентана. Для случая со стиролом, процесс внедрения олефина возможен в нескольких вариантах. Сравнение энергетических характеристик такого процесса показало равновероятные возможности внедрения олефина, как в положении **R3** так и **R4**.

Схема 2



Следует отметить, что в реакции существует дополнительный порог селективности формирования АЦП, возникающий на конечной стадии реакции (**3**→**4**). Однако он проявляется только в системе с гекс-1-еном, практически не влияя на селективность образования АЦП с фенильным заместителем.

Таким образом, в результате проведенных квантово-химических исследований систем циклоалюминирования нами определены основные стадии вызывающие эффект стерео-химической дифференциации.

1. У.М. Джемилев и др. // Изв. АН, сер. хим., 1989, **2**, 207.
2. У.М. Джемилев и др. // Изв. АН, сер. хим., 1999, **8**, 1594.
3. W. Kaminsky and H.Sinn // *Liebigs Ann. Chem.*, 1975, **3**, 424.
4. E. Negishi et al // *J. Amer. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 9577.
5. Л.М. Халилов и др. // Изв. РАН, сер. хим., 2000, **12**, 2086.
6. С.В.Русаков и др. // Изв.РАН, сер.хим., 2001, **12**, 2229.

# ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ NO+CO НА ПОВЕРХНОСТИ МОНОКРИСТАЛЛА Pd(110)

А.А. Саметова, А.В. Матвеев

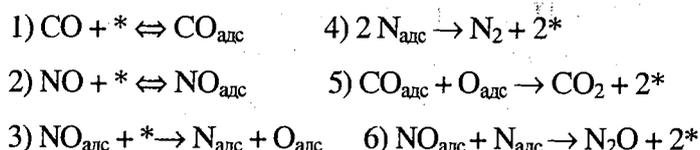
*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090,  
пр. ак. Лаврентьева, 5, Новосибирск, Россия  
E-mail: matveev@catalysis.nsk.su*

Одной из основных проблем экологии является очистка выхлопных газов автомобилей от CO, NO и углеводородов. С 80-х годов для этих целей стали широко применять катализаторы, основанные на высокоактивных металлах платиновой группы: Pt, Pd, Rh. Вследствие сложности знания детального механизма действия каждого из компонентов катализатора, состав катализатора подбирался эмпирически. В настоящее время важной задачей является установление природы активных центров и состава интермедиатов на поверхности катализаторов. Цель данной работы заключается в экспериментальном и теоретическом изучении механизма реакции NO+CO на грани Pd(110) методом температурно-программируемой реакции (ТПР) и методом взаимодействующих связей (метод ВС). Для проведения экспериментов по изучению адсорбции молекул NO, CO, O<sub>2</sub> и реакции NO+CO была использована сверхвысоковакуумная установка ADES-400. Спектры ТПР записывали с помощью квадрупольного масс-спектрометра QXK-400 фирмы Vacuim Generators. Нагрев кристалла до температуры ~1000 К осуществляли с постоянной скоростью 6 К с<sup>-1</sup>.

Адсорбцию <sup>15</sup>NO на грани Pd(110) проводили при 100 К при давлении ~10<sup>-8</sup> мбар в интервале экспозиций 0.2 ÷ 2 L (1 L = 1.3×10<sup>6</sup> мбар×с). Десорбционный пик <sup>15</sup>NO при 490 К сопровождается выделением молекул <sup>30</sup>N<sub>2</sub> и <sup>46</sup>N<sub>2</sub>O, <sup>32</sup>O<sub>2</sub>, что свидетельствует о диссоциации адсорбированных молекул <sup>15</sup>NO<sub>адс</sub>.

Теоретически, с помощью метода ВС, было исследовано влияние атомов кислорода, молекул CO и NO на устойчивость структуры поверхности грани Pd(110) и наночастиц палладия. Показано, что при покрытии поверхности слоем адсорбированных частиц происходит реконструкция поверхности грани Pd(110) из структуры (1×1) в (1×2). Проведенные расчеты свидетельствуют и об изменении морфологии Pd наночастиц, являющихся моделью реальных нанесенных катализаторов.

Экспериментальные результаты по совместной адсорбции CO и NO свидетельствуют о «взрывном» механизме протекания реакции. Полуширина наблюдаемых пиков продуктов реакции (CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> и N<sub>2</sub>O) составляет ~20 К. Характер ТПР спектров позволяет предположить следующий механизм реакции:



Образование свободных мест на поверхности металла связано с начальной стадией десорбции молекул  $\text{CO}_{\text{адс}}$  ( $T \sim 420 \text{ K}$ ) при нагреве смешанного слоя. Именно с этим процессом связывается механизм диссоциации адсорбированных молекул  $\text{NO}_{\text{адс}}$  – стадия 3. Атомы кислорода  $\text{O}_{\text{адс}}$  вступают в реакцию с молекулами  $\text{CO}_{\text{адс}}$  с образованием  $\text{CO}_2$  и освобождением двух активных центров (\*), необходимых для диссоциации молекул  $\text{NO}_{\text{адс}}$ . Рекомбинация атомов азота  $\text{N}_{\text{адс}}$  также увеличивает их концентрацию. Именно эти стадии отвечают автокаталитическому характеру образования активных центров на поверхности грани Pd(110), что приводит к синхронному выделению молекул азота и диоксида углерода и свидетельствует о «взрывном» характере реакции  $\text{NO} + \text{CO}$  [1].

Кинетические эксперименты, проводившиеся в условиях постоянного давления реагентов и линейном повышении температуры, подтверждают «взрывной» характер реакции  $\text{NO} + \text{CO}$ . Монокристалл Pd(110) проявляет максимальную каталитическую активность в интервале температур 450 – 650 K, что сопровождается выделением молекул  $\text{CO}_2$  и  $\text{N}_2$ , и образованием молекул  $\text{N}_2\text{O}$  в малой концентрации [2].

Таким образом, впервые проведенное исследование механизма реакции  $\text{NO} + \text{CO}$  на поверхности монокристалла Pd(110) методом ТПР позволяет утверждать «взрывной» характер взаимодействия адсорбированных молекул  $\text{NO}$  и  $\text{CO}$ . Теоретические расчеты, проведенные методом взаимодействующих связей, указывают на сложность протекания реакции вследствие эффекта реконструкции поверхности. Этот результат полностью соответствует правилу Г.К. Борескова о взаимном влиянии катализатора и реакционной среды [3].

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 02-03-32568 и 02-03-06246.

[1] A.V. Matveev, A.A. Sametova, N.N. Bulgakov, V.V. Gorodetskii, Chem. Sustainable Development, 2002, in press

[2] A.V. Matveev, A.A. Sametova, N.N. Bulgakov, V.V. Gorodetskii, VI Conference “Mechanisms of Catalytic reactions”. October 1-5, 2002, Moscow, Russia, Abstracts, Vol 2, p. 232-233

[3] Г.К. Боресков. Гетерогенный катализ. М.: Наука. 1986. 304 с.

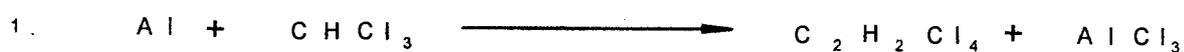
## НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ МЕХАНИЗМА ПРЕВРАЩЕНИЯ ЦИКЛОГЕКСАНА В ДИМЕТИЛДЕКАЛИНЫ ПОД ДЕЙСТВИЕМ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ, СОСТОЯЩЕЙ ИЗ АЛЮМИНИЯ И ПОЛИГАЛОГЕНМЕТАНА

М.Г. Самохина, П.Н. Петров, Э.Р. Валеева, Р.А. Садыков

*Институт нефтехимии и катализа АН РБ и УНЦ РАН  
450075 Уфа, проспект Октября, 141, Россия  
факс: (3472) 31 27 50, E-mail: ink@anrb.ru*

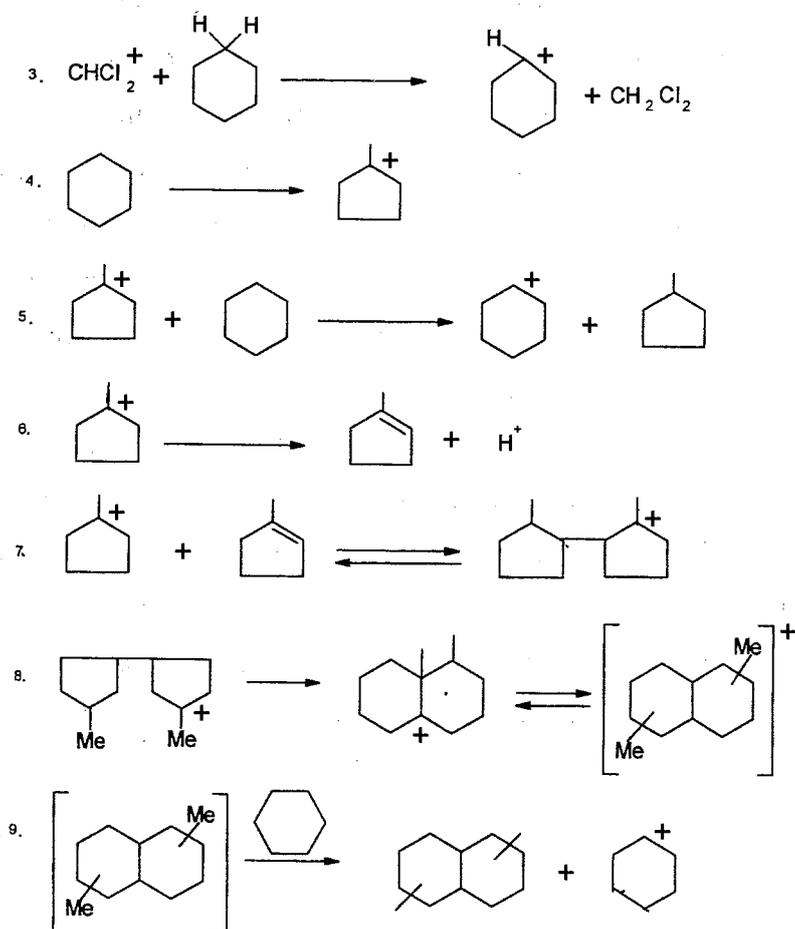
В докладе сообщается о предварительных результатах в изучении механизма превращения циклогексана в диметилдекалины под действием каталитической системы состоящей из алюминия и полигалогенметана.

Недавно найдена каталитическая система, состоящая из алюминийорганических соединений (АОС), полигалогенметана и комплекса переходного металла, которая в мягких условиях активировывает циклоалканы. В этой работе было высказано предположение, что действующим началом указанной каталитической системы является хлорид алюминия, который образуется *in situ* в ходе взаимодействия АОС с полигалогенметаном под действием комплекса переходного металла. Предположение было сделано на основе сопоставления литературных данных по активации циклоалканов с помощью  $AlCl_3$  с полученными данными. Было обнаружено, что в этой системе  $AlCl_3$ , образующийся *in situ*, более активен, чем обычный  $AlCl_3$  по отношению к циклоалканам. С другой стороны можно предположить, что активация алканов в данной системе происходит под действием восстановленных форм переходных металлов, присутствующих в системе. Для получения  $AlCl_3$  *in situ* мы использовали более простую реакционную систему без участия переходных металлов, в которой хлорид алюминия получается при взаимодействии металлического алюминия с полигалогенметанами. Результаты исследования указанной системы показали, что предположения оказались правильными. Действительно действующим началом изученной каталитической системы является хлорид алюминия, полученный *in situ*.



## PP-55

Предполагаемый механизм наблюдаемых превращений циклогексана в бицикланы включает ряд стадий. На первой стадии алюминий (Al) вступает в реакцию с хлороформом ( $\text{CHCl}_3$ ), образуется тетрахлорэтан и хлорид алюминия ( $\text{AlCl}_3$ ) (1). Образовавшийся ( $\text{AlCl}_3$ ) взаимодействует с ( $\text{CHCl}_3$ ), наблюдается образование активного катиона (2), который в дальнейшем вступает в реакцию с циклогексаном (3). Путем отрыва атома водорода образуются карбокатион циклогексана и метилхлорида. Далее протекает изомеризация карбокатиона с образованием катиона метилциклопентана (4). Из карбокатиона метилциклопентана и циклогексана в результате передачи заряда циклогексану образуется метилциклопентан (5), который мы наблюдаем в ходе эксперимента. При генерировании циклоалкилкарбеновых ионов, происходит отрыв протона и образуется олефин – метилциклопентен (6). Присоединение олефина к карбокатиону метилциклопентана приводит к образованию дициклоалкилкарбеня (7), его перегруппировка приводит к образованию диметилдекалия (8). В ходе следующей реакции происходит передача заряда от атома циклогексана к диметилдекалию (9) приводящая к образованию диметилдекалина.



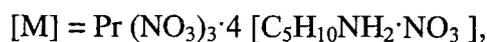
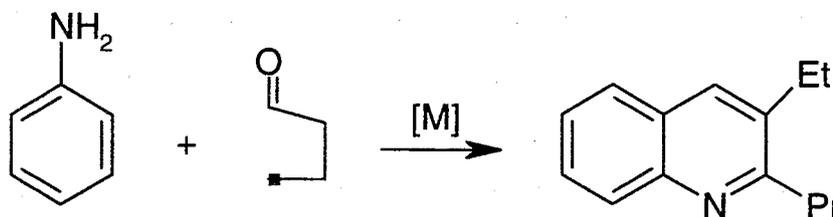
## СИНТЕЗ ХИНОЛИНОВ С УЧАСТИЕМ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ Pr и Nd

Селимов Д.Ф., Пташко О.А.

*Институт нефтехимии и катализа Академии наук Республики Башкортостан  
и Уфимского научного центра РАН, Уфа, Россия  
E-mail: ink@anrb.ru*

В докладе обсуждаются полученные авторами результаты по синтезу замещенных хинолинов конденсацией анилина с альдегидами под действием новых катализаторов на основе соединений редкоземельных элементов.

На примере взаимодействия анилина с масляным альдегидом установили, что в присутствии катализаторов на основе комплексов Pr и Nd в полярных растворителях при температуре  $\sim 100-120^\circ\text{C}$  образуется 2-(*n*-пропил)-3-этил-хинолин с выходом 55-75%. Наряду с целевым продуктом идентифицировали *N*-бутиланилин, а также продукты конденсации исходного альдегида в димер и тример.



Изучено влияние природы катализатора, лигандного окружения, растворителя, температуры на выход и состав продуктов взаимодействия анилина с масляным альдегидом с целью выбора наиболее оптимальных условий для проведения данной реакции.

Предложен наиболее вероятный механизм реакции конденсации анилина с альдегидом под действием каталитических систем на основе редкоземельных элементов.

## АСИММЕТРИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ В РЕАКЦИИ МИХАЭЛЯ

Семенов Б.Б., Смушкевич Ю.И., Курковская Л.Н.\*, Левина И.И.\*

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
125047 Москва, Россия

Факс: +7 095 200 4204; E-mail: SMU@muctr.edu.ru, semenovb@mail.ru

\*ИБХФ РАН, Москва 117977, Россия

В настоящей работе нами приводится диастереоселективный и диастереоспецифичный результат протекания реакции Михаэля, из ахиральных реагентов и растворителей, при щелочном катализе.

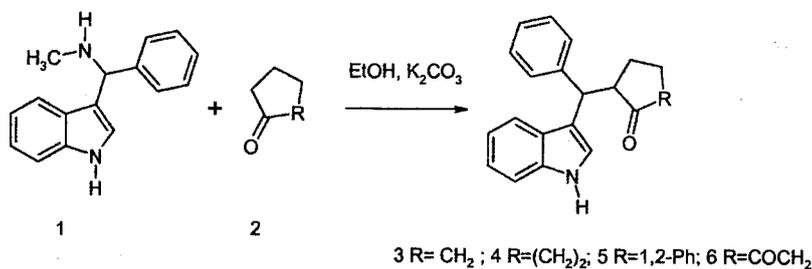
Циклические кетоны обладают значительным синтетическим потенциалом.

Для расширения области исследования соединений содержащих индолилфенилметильный фрагмент, мы продолжаем работу над созданием ключевых соединений, содержащих этот фрагмент.

В настоящей работе мы приводим несколько новых “перспективных” на наш взгляд продуктов моноалкилирования циклических кетонов.

Ранее нами была показана возможность алкилирования *N*-[1*H*-индол-3-ил-(фенил) метил]-*N*-метиламином различных СН кислот<sup>1</sup>. Однако циклические кетоны в реакции алкилирования  $\alpha$ -фенил-*нор*-грамином не использовались, для восполнения этого пробела в качестве алкилируемых соединений мы использовали циклогексанон, циклопентанон, 1,2-циклогександион,  $\alpha$ -тетралон.

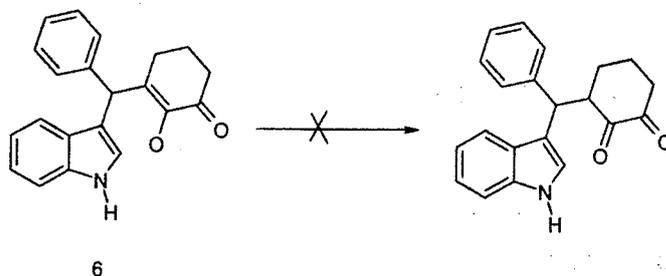
В качестве исходного соединения был использован *N*-[1*H*-индол-3-ил-(фенил) метил]-*N*-метиламин **1**<sup>2</sup>.



В наших стандартных условиях соединение **1**, в присутствии карбоната калия в качестве катализатора, алкилирует циклические кетоны **2**, причем алкилирование протекает только в  $\alpha$ -положение к карбонильной группе. При проведении алкилирования мы предположили, что, когда образуется в результате реакции **2** ахиральный центр, возможно образование двух диастереомеров в не равных количествах, что соответствует литературным данным<sup>3</sup>. Действительно, мы наблюдали этот диастереоселективный результат, при алкилировании циклопентанона **3**,

по-видимому этот результат является следствием преимущественной lk(like) attack<sup>4,5,6</sup>. В случае циклогексанона 4 – образуются 2 диастереомера в равных количествах, что противоречит литературным данным. Мы предполагаем, что этот результат является следствием равно вероятной like или unlike attack<sup>4,5,6</sup>.

В случае 1,2-циклогександиона был получен продукт алкилирования 6 и по данным ЯМР <sup>1</sup>H спектроскопии он находится только в окси форме.



В случае  $\alpha$ -тетралона 5 был получен только один диастереомер. Этот диастереоспецифичный результат протекания реакции является предметом отдельного изучения.

Таким образом, нами проведена ранее не описанная в литературе не диастереоселективная, диастереоселективная и диастереоспецифичная реакция Михаэля в индольном ряду.

Строение всех вновь синтезированных соединений подтверждено ЯМР <sup>1</sup>H, масс-спектрометрией и данными элементного анализа.

#### Список литературы:

1. Семенов Б.Б., Смушкевич Ю.И., Известия АН., Серия Химическая 2001., 521.
2. Семенов Б.Б., Смушкевич Ю.И., Гринцелев-Князев Г.В., Антипин М.Ю. Известия АН., Серия Химическая 2001., 543.
3. R. Aitken, S.N. Kilenyi, *Asymmetric Synthesis*, Chapman & Hall, 1992, P.235.
4. V. Prelog, G. Helmchen, *Angew. Chem.*, 1982, S.614.
5. D. Seebach, V. Prelog, *Angew. Chem.*, 1982, S.696
6. K. Mislow, J. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.*, 1984, Vol 106, P.3319.

## ОСНОВНЫЙ КАТАЛИЗ ПРИ ПЕРЕАМИНИРОВАНИИ $\alpha$ -ФЕНИЛ -НОР-ГРАМИНА

Семенов Б.Б., Смушкевич Ю.И., Курковская Л.Н.\*, Левина И.И.\*

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
125047 Москва, Россия*

*Факс: +7 095 200 4204 E-mail: SMU@muctr.edu.ru, semenovb@mail.ru*

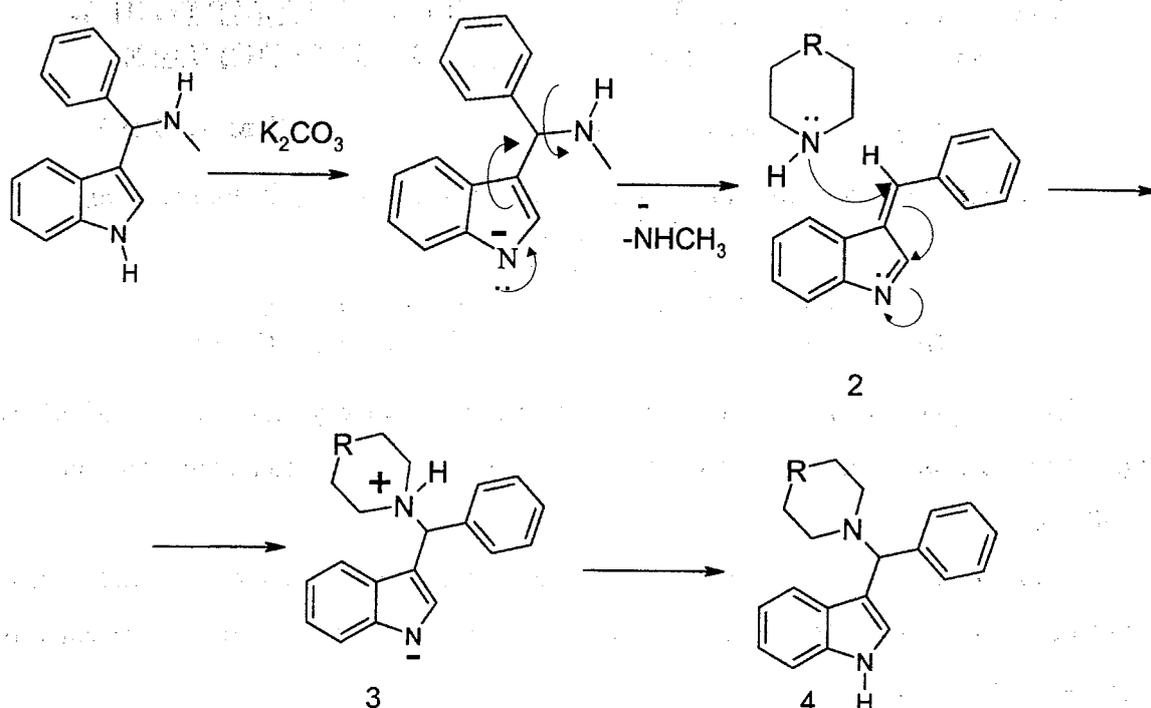
*\*ИБХФ РАН, Москва 117977, Россия*

В данной работе нами при создании новой связи C-N использованы алкилирующие свойства  $\alpha$ -фенил -нор-грамина в условиях щелочного катализа.

В продолжение изучения реакции Михаэля<sup>1</sup>, нами проведено присоединение некоторых циклических вторичных аминов к 3-[(Z)-фенилметилен]-3H-индолу. В качестве модельных алкилируемых соединений нами были выбраны морфолин, пиперидин, 4-бензилпиперидин в виду их доступности. В качестве катализатора нами был выбран поташ.

В качестве алкилирующего соединения мы использовали  $\alpha$ -фенил -нор-грамин<sup>2</sup>. Как показано нами ранее,  $\alpha$ -фенил -нор-грамин легко алкилирует нитросоединения<sup>3</sup>, циануксусные эфиры, ациклические 1,3- дикарбонильные соединения<sup>4</sup>, в том числе и диастереоселективно (de 90%)<sup>5</sup>, вместе с тем алкилирование циклических вторичных аминов  $\alpha$ -фенил -нор-грамином ранее не было известно и представляет несомненный интерес, при синтезе тризамещенных несимметричных 3-индолильных производных метана, содержащих в качестве одного из заместителей циклический третичный амин.

$\alpha$ -Фенил -нор-грамин **1** гладко алкилирует циклические амины в изопропиловом спирте в присутствии поташа. Формально описываемое превращение можно назвать переаминированием, но реакция, по-видимому, имеет многоступенчатый характер. На первой стадии происходит образование аниона из соединения **1** с дальнейшим элиминированием метиламина и образованием 3-[(Z)-фенилметилен]-3H-индола **2**. Присоединение к последнему амина по Михаэлю приводит к аниону **3**, протонирование которого приводит к соединениям **4 (а-с)**:



R=O(a),CH<sub>2</sub>(b),CHCH<sub>2</sub>Ph(c)

### Список литературы:

1. Michael, J.Prakt.Chem.,1887, Vol.,35. P. 349;Am.Chem.J.,1887, Vol. 9, P. 115.
2. В.Н. Русинова, Ю.И. Смушкевич, О.В. Теленкова, М.В. Васин, Н.Н. Суворов, Х.Г.С., 1974, 2, 211.
3. Семенов Б.Б., Смушкевич Ю.И., Известия АН Сер. Хим., 2002, № 1, С. 174.
4. Семенов Б.Б., Смушкевич Ю.И., Известия АН Сер. Хим., 2001, № 3, С. 521.
5. Семенов Б.Б., Смушкевич Ю.И., Известия АН Сер. Хим., 2001, № 3, С. 543.

## ЭТИЛ (2R\*)-2-[(R\*)1H-ИНДОЛ-3-ИЛ-(ФЕНИЛ)МЕТИЛ]-3-ОКСОБУТАНОАТ] И СИНТЕЗЫ НА ЕГО ОСНОВЕ

Семенов Б.Б., Смушкевич Ю.И., Курковская Л.Н.\*, Левина И.И.\*

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,

125047 Москва, Россия

Факс: +7 095 200 4204;

E-mail: SMU@muctr.edu.ru, semenovb@mail.ru

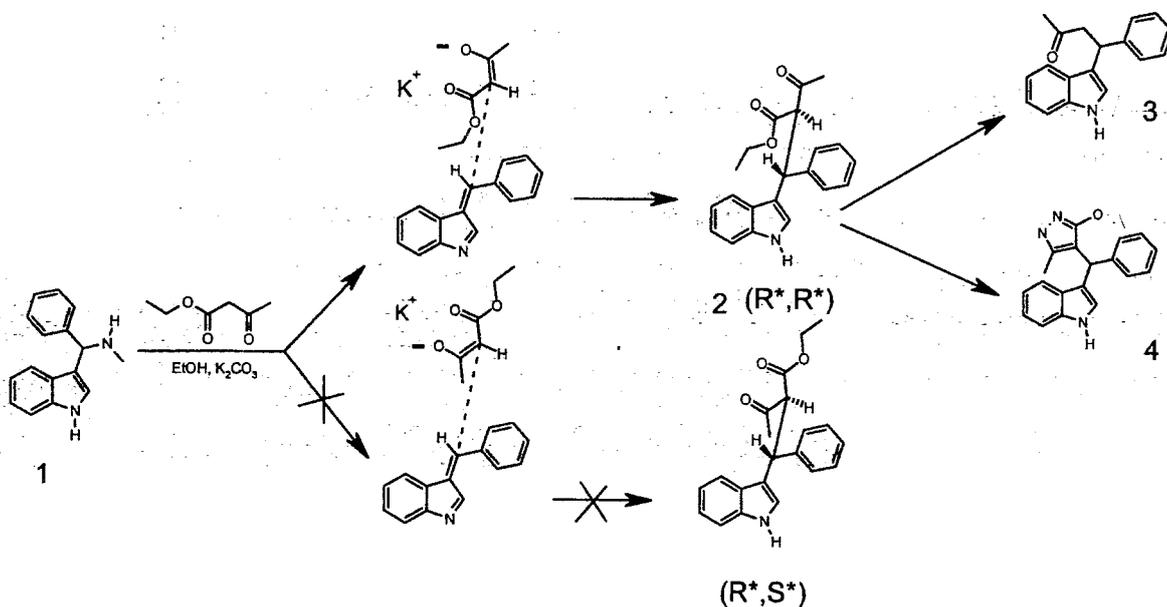
\*ИБХФ РАН, Москва 117977, Россия Тел: +7 095 939 74 66

Данная работа посвящена асимметрическому синтезу этил (2R\*)-2-[(R\*)1H-индол-3-ил-(фенил)метил]-3-оксобутаноата] в условиях слабощелочного катализа (d.e.90%).

Монозамещенные ацетоуксусные эфиры широко используются при синтезе индольного ядра по Фишеру, для получения пиразолонов, метилкетонов, замещенных уксусных кислот и др<sup>1</sup>.

В виду этого нам показалось интересным получить этил 2-[1H-индол-3-ил-(фенил)метил]-3-оксобутаноат **2** и исследовать его некоторые свойства.

В литературе описано алкилирование β-дикарбонильных соединений грамином<sup>2,3</sup>. α-Фенил-нор-грамин **1** гладко алкилирует ацетоуксусный эфир в этиловом спирте в присутствии карбоната калия в атмосфере инертного газа с образованием этил 1H-индол-3-ил-(фенил)-метил]-3-оксобутаноата **2** с выходом 76%. Объяснение этого стереохимического результата приведено нами в работе<sup>4</sup>. В данной работе следует отметить, что меньшие стерические препятствия реализуются при lk (like) attack<sup>5,6,7,8</sup>:



Исходя из строения этил (2R\*)-2-[(R\*)1*H*-индол-3-ил-(фенил)метил]-3-оксобутаноата **2** можно предположить, что это соединение будет существовать как в кетонной, так и в енольной формах. Однако при регистрации ЯМР <sup>1</sup>H в CDCl<sub>3</sub> енольной формы не было зафиксировано.

Некоторые синтетические возможности этого ключевого соединения, для синтеза производных индолил-3-фенилметана проиллюстрированы нами на представленных примерах получения 4-[1*H*-индол-3-ил(фенил)метил]-5-метил-1*H*-пиразол-3-ола **4** и 4-(1 *H*-индол-3-ил)-4- фенил-2-бутанона **3**. 4-[1*H*-индол-3-ил(фенил)метил]-5-метил-1*H*-пиразол-3-ол **4** был получен при реакции этил 2-[1*H*-индол-3-ил(фенил)метил]-3-оксобутаноата **2** со значительным избытком гидразин гидрата в токе инертного газа, в о-ксилоле с выходом 62%. По данным ЯМР <sup>1</sup>H соединение **4** находится в форме 1*H*-пиразол-3-ола, а не в форме 2,4-дигидро-3*H*-пиразол-3-она. Использование более низко кипящих растворителей, таких как метанол, этанол, изопропанол, а также бензол и толуол с азеотропной отгонкой воды, по данным ТСХ, не позволяет провести реакцию до конца.

При щелочном гидролизе этил 2-[1*H*-индол-3-ил (фенил) метил]-3-оксобутаноата **2** 5% LiOH в смеси диоксан / вода 1/1 нами был получен с выходом 31% 4-(1 *H*-индол-3-ил)-4- фенил-2-бутанон **3**. Исходя из строения соединения **3**, имеющего один хиральный центр, можно было ожидать наличие в спектре ЯМР <sup>1</sup>H двух магнитно не эквивалентных *гем*-протонов, что и было зафиксировано.

#### Список литературы:

1. M. Clifton, D. Fenick, S. Gasper, D. Falvey, J. Org. Chem., 1994, Vol 59, P.8023.
2. D. Lytle, D. Weisblat, J. Am. Chem. Soc., 1949, Vol 71, P. 3079.
3. H. Snyder, J. Am. Chem. Soc., 1949, Vol. 71, P. 663.
4. Семенов Б.Б., Смушкевич Ю.И., Гринцелев-Князев-Г.В., Антипин М.Ю., Изв. АН., Сер. Хим. 2001, С: 543.
5. R. Aitken, S.N. Kilenyi, Asymmetric Synthesis, Chapman & Hall, 1992, P.235.
6. V. Prelog, G. Helmchen, Angew. Chem., 1982, S.614.
7. D. Seebach, V. Prelog, Angew. Chem., 1982, S.696
8. K. Mislow, J. Siegel, J. Am. Chem. Soc., 1984, Vol 106, P.3319.

## 3-[1*H*-ИНДОЛ-3-ИЛ- (ФЕНИЛ) МЕТИЛ]-2,4-ПЕНТАНДИОН И СИНТЕЗЫ НА ЕГО ОСНОВЕ

**Семенов Б.Б., Смушкевич Ю.И., Курковская Л.Н.\*, Левина И.И.\***

*Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
125047 Москва, Россия*

*Факс: +7 095 200 4204; E-mail: SMU@muctr.edu.ru, semenovb@mail.ru*

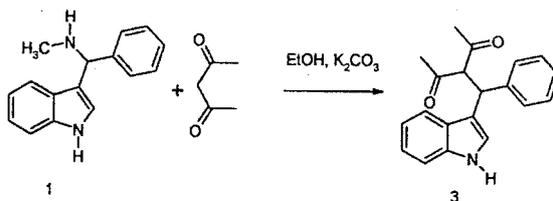
*\*ИБХФ РАН, Москва 117977, Россия*

*Тел: +7 095 939 74 66*

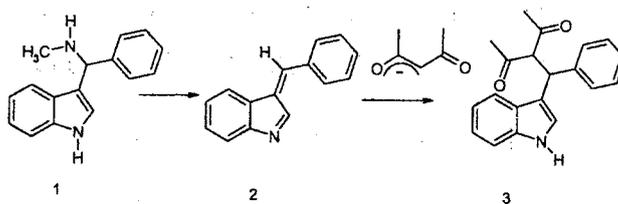
Данная работа посвящена синтезу 3-[1*H*-индол-3-ил- (фенил)метил]-2,4-пентандиона в условиях слабощелочного катализа.

Монозамещенные 1,3- дикетоны широко используются в органической химии<sup>1-6</sup> в частности для синтеза замещенных 3,5-диметил пиразолов<sup>7-10</sup>, изоксазолов<sup>8,10</sup>, пиримидинов<sup>11,12</sup>. В работе<sup>12</sup> приведена их противовирусная активность, 4-замещенные производные 3,5- диметилизоксазола были предложены как антиконвульсанты<sup>13</sup>.

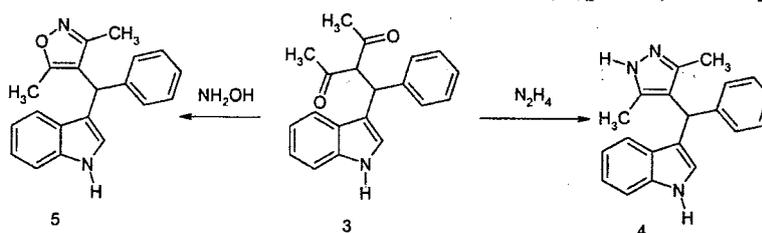
При синтезе 3-[1*H*-индол-3-ил-(фенил) метил]-2,4-пентандиона **3** нами в качестве исходного соединения был использован *N*-[1*H*-индол-3-ил- (фенил) метил]-*N*-метиламин **1**<sup>14</sup>.



*N*-[1*H*-индол-3-ил- (фенил) метил]-*N*-метиламин **1** в спирте в присутствии карбоната калия в качестве катализатора, в атмосфере инертного газа гладко алкилирует ацетилацетон с образованием 3-[1*H*-индол-3-ил(фенил)метил]-2,4-пентандиона **3** с выходом 71%. Исходя из строения соединения **3** имеющего 2 диастереотопные ацетильные группы можно было ожидать, что в спектре ЯМР <sup>1</sup>H данного соединения будут присутствовать два синглета магнитно не эквивалентных метильных групп, что и было зарегистрировано. По-видимому, реакция протекает через образование енолята ацетилацетона, который в дальнейшем алкилируется 3-[(*Z*)-фенилметилен]-3*H*-индолом **2**, образующимся из *N*-[1*H*-индол-3-ил- (фенил) метил]-*N*-метиламина **1** с образованием в качестве единственного продукта реакции 3-[1*H*-индол-3-ил-(фенил)метил]-2,4-пентандиона **3**:



Некоторые синтетические возможности данного соединения представлены нами в настоящей работе. В качестве исходного соединения для синтеза 3-[(3,5-диметил-1*H*-пиразол-4-ил) (фенил) метил]-1*H*-индола **4** был использован 3-[1*H*-индол-3-ил(фенил)метил]-2,4-пентандион **3**. Реакция была проведена в атмосфере инертного газа в ИПС. Выход соединения **4** составил 28%. При реакции 3-[1*H*-индол-3-ил(фенил)метил]-2,4-пентандиона **3** с 2 молями свободного гидроксилamina в изопропиловом спирте образуется с выходом 26% 3-[(3,5-диметил-4-изоксазолил) (фенил) метил]-1*H*-индол **5**:



Исходя из строения соединения **4** можно предположить, что в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  две метильные группы не должны магнитно отличаться друг от друга, вследствие отсутствия заместителя при атоме азота в пиразольном цикле и возможностью миграции протона между атомами азота пиразольного цикла, что и было зарегистрировано. Также исходя из строения соединения **3** можно было ожидать, что в спектре ЯМР  $^1\text{H}$  будут присутствовать сигналы двух магнитно неэквивалентных метильных групп, что и было зарегистрировано.

Строение всех приведенных соединений подтверждено ЯМР  $^1\text{H}$ , масс-спектрометрией и данными элементного анализа.

### Список литературы:

1. В.А. Шуидик, В.А. Гладкая, Укр. Хим. Жур., - 1981. - V.10. - С. 1085.
2. В.П. Криволапов, Е.В. Николаева, Х.Г.С., - 1983. - С. 1401.
3. Г.Я. Ременников, А.А. Килищенко, В.М. Черкасов, Х.Г.С., - 1983. - С. 1393.
4. Г.Я. Ременников, А.А. Килищенко, В.М. Черкасов, Х.Г.С., - 1987. - С. 508.
5. R. Sutherland, A. Abd-El-Aziz, Synth. Commun., - 1987. - V.17. - P.393.
6. Г.Я. Ременников, А.А. Килищенко, Укр. Хим. Жур., - 1985. - V.51. - С. 313.
7. В.В. Кузменко, Т.А. Кузменко, А.М. Симонов, Х.Г.С., - 1983. - V.2. - С. 256.
8. Н.С. Зефилов, С.И. Козюшков, Т.С. Кузнецова, Х.Г.С., - 1983. - V.6. - С. 801.
9. Г.А. Лановая, В.П. Михеева, С.В. Орлова, Х.Г.С., - 1989. - С. 337.
10. В.А. Исмаилов, М.Р. Байрамов, Азерб. Хим. Жур. - 1988. - С. 73.
11. В.А. Шужгик, Н.Н. Власова, Х.Г.С., - 1977. - С. 1484.
12. Л.М. Станкьявичене, А.П. Станкьявичус, Хим. Фарм. Жур. - 1987. - С.459.
13. J. Seydel, K.-J. Schaper, E. Coats, J.Med.Chem., - 1994. - V.37. - P.3016.
14. Семенов Б.Б., Смушкевич Ю.И., Гринцелев-Князев Г.В., Антипин М.Ю. Известия АН., Серия Химическая 2001., 543.

## ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН С УЧАСТИЕМ АЛЬФА-ФОРМЫ КИСЛОРОДА НА ЦЕОЛИТАХ FeZSM-5

Семиколонов С.В., Дубков К.А., Староконь Е.В., Панов Г.И.

*Институт катализа имени Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия*

Известно, что разложение закиси азота на поверхности железосодержащих цеолитов ZSM-5 протекает с образованием новой формы поверхностного кислорода, названной альфа-формой.  $\alpha$ -Кислород обладает высокой реакционной способностью: уже при комнатной температуре он участвует в реакциях изотопного обмена, окисления водорода, CO и различных углеводородов, включая метан.  $\alpha$ -Кислород устойчив на поверхности при температуре ниже 300°C, а выше этой температуры происходит его необратимая десорбция с выделением в газовую фазу молекулярного кислорода.

В данной работе исследована реакция изотопного обмена  $\alpha$ -кислорода с молекулярным кислородом при температурах от -40 до 250°C. Показано, что гетеромолекулярный изотопный обмен с  $\alpha$ -кислородом протекает с высокой скоростью даже при отрицательных температурах (-40°C). В реакции наблюдается первый порядок как по молекулярному кислороду, так и по  $\alpha$ -кислороду и низкая энергия активации, кажущаяся величина которой составляет 4.6 ккал/моль. Найдено, что в присутствии  $\alpha$ -кислорода на поверхности молекулярный кислород способен обмениваться с кислородом решетки цеолита ZSM-5 уже при температуре выше 130°C. В тоже время, в отсутствие  $\alpha$ -кислорода гетерообмен с кислородом решетки цеолита наблюдается только при температуре выше 450°C. Показана неравноценность  $\alpha$ -кислорода в реакции изотопного обмена с молекулярным кислородом: на поверхности цеолита FeZSM-5 присутствуют два типа центров, составляющие 36 и 64% поверхностного кислорода, соответственно, и показывающие различную энергию активации в обмене (4.2 и 6.4 ккал/моль, соответственно). Найдено, что в присутствии  $\alpha$ -кислорода скорость гомомолекулярного обмена выше скорости гетерообмена примерно на два порядка. Гомообмен кислорода протекает с нулевой энергией активации.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТОВ НЕАДДИТИВНОСТИ В КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ { $\text{Na}_2\text{S} + \text{CuSH} + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CuCl}_2/\text{ПААГ}$ }

Сивцева А.В.

*Московский Государственный Университет им. Ломоносова,  
химический факультет, Воробьевы горы,  
ДС МГУ, Д-414 Москва, 119234, Россия  
E-mail: Sianva@rambler.ru*

Изучение эффекта неаддитивности важно для изучения неравновесных каталитических систем и разработки подходов к управлению каталитическими реакциями.

В качестве катализатора был выбран медь(II)-содержащий полиакриламидный гидрогель (ПААГ) со степенью сшивки 2% и набухаемостью 20 г  $\text{H}_2\text{O}/\text{г}$  полимера. Относительная гибкость полимерной матрицы позволяет наблюдать тонкие эффекты как увеличения (разработка катализатора), так и понижения (старение катализатора) активности в процессе реакции, также возможную «настройку» катализатора на процесс. Эти эффекты могут быть незаметными или малозаметными в случае конформационно нелабильных жестких подложек.

В работе исследовано совместное протекание двух модельных параллельных реакций на примере окисления сульфида натрия и цистеина молекулярным кислородом в водных растворах, в присутствии вышеуказанного катализатора. Субстраты, сульфид натрия и цистеин, являются постадийно окисляющимися. При этом можно было ожидать, что промежуточные продукты их окисления могут проявлять собственную каталитическую активность, оказывающую заметное влияние на активность системы в целом.

При широком варьировании соотношения концентраций субстратов в смеси установлено отклонение скорости поглощения кислорода от аддитивных значений. Кривые аддитивности вычисляли путем сложения объемов кислорода, найденных из соответствующих концентрационных зависимостей, полученных при раздельном окислении субстратов. Неаддитивные кривые получали при изучении кинетики поглощения кислорода при совместном окислении сульфида натрия и цистеина.

Отмечено, что соотношение концентраций субстратов и длительность проведения опытов влияет на величину и знак эффекта неаддитивности, и при варьировании этих параметров можно наблюдать положительный, отрицательный и знакопеременный эффекты. Характер эффекта зависит также от суммарной концентрации субстратов.

Высказано предположение, что на возникновение и динамику эффекта неаддитивности могут влиять следующие факторы: 1. Появление в ходе реакций продуктов, оказывающих ускоряющее (или тормозящее) действие на каталитическую активность системы. 2. Возникновение на катализаторе новых активных центров при его модификации субстратами (например,  $\text{Cu}_x\text{CuS}_y$  или  $\text{Cu}_x\text{S}_y$ ), обладающих собственной каталитической активностью в модельных реакциях.

## CONVECTIVE RADIAL HEAT TRANSPORT IN CYLINDRICAL FIXED BEDS

**Smirnov E.I., Muzykantov A.V., Kuzmin V.A., Kronberg A.E.\* , Zolotarskii I.A.**

*Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, pr. Akad. Lavrentieva, 5, 630090 Novosibirsk, Russia*

*\*Department of Chemical Engineering, Twente University of Technology, P.O. Box 217, 7500  
AE Enschede, the Netherlands*

*E-mail: esmirnov@catalysis.nsk.su*

Enhancement of radial heat transfer in catalytic tubular reactors with fixed beds has been the subject of intense scientific research for the last 50 years. The prominent factors that influence on the effectivity of packed bed reactors are:

1. overall activity of the catalyst;
2. heat transfer properties of fixed bed;
3. pressure drop over the catalyst bed.

It is conventional opinion that optimal combinations of these factors can be achieved by choosing of the catalyst dimensions and the reactor tube diameter. Shape of catalyst particles is seldom taken into consideration. Usually, solid spheres or pellets are used.

At the same time for some processes a number of companies has started the marketing of catalysts with improved shape last years. These are processes of methanol oxidation into formaldehyde and steam reforming. The most known catalysts for steam reforming are produced now by ICI Katalco, Great Britain (4-hole pellet, quadralobe), Haldor Topsoe, Denmark (7-hole pellet), BASF, Germany (clover leaf), Sud-Chemie, Germany (wheels). But the optimal catalyst shape for a given process is still debatable as it is demonstrated by a hard competition between the above-mentioned catalysts. The problem has not been studied systematically on a fundamental level.

In this work the original approach was used to characterize the hydrodynamics of gas flow through cylindrical packed beds. This approach has been developed to modify the methods of the radial thermal conductivity and the pressure drop calculations for beds packed by solid cylinders and shaped particles. The results of the hydrodynamic approach have been compared with experiments on radial heat transfer in packed beds. As shaped particles Rashig rings, 6-spoke wheels, 4-hole and 52-hole cylindrical pellets were taken.

Generally effective radial thermal conductivity in the packed bed core is composed of the conductivity without flow and the convective part of the thermal conductivity:

$$\lambda_{er,core}^* = \lambda_{bed}^* + K \cdot Re Pr, \quad (1)$$

where  $\lambda_{er,core}^* = \lambda_{er,core} / \lambda_f$  and  $\lambda_{bed}^* = \lambda_{bed} / \lambda_f$ ,  $\lambda_f$  – fluid thermal conductivity,  $K$  – the empirically determined parameter, depending on: the ratio of the particle diameter and the bed diameter; the bed porosity and also the particles shape.

For solid particles without channels the value of  $K$  is studied and presented in literature with good accuracy [1-5]. The models, proposed by Dixon [1] and Bauer and Schlunder [5] are able to describe the radial thermal conductivity in beds packed by particles with more complex forms, particularly Rashig rings. But these models are not suitable for calculation of the bed thermal conductivity for any arbitrary particle shape because of necessity experimental determination of empirical parameters for each of the shape.

The condition of the hydraulic resistance equivalence in the fixed bed at the external flow and at the flow inside the shaped particle channel was the start point of the proposed hydrodynamic model. It makes possible to calculate the velocities of the flow around the particle ( $u_{out}$ ) and in the particle channels ( $u_{hole}$ ) at the given superficial velocity ( $u_0$ ). After the real velocities calculation the radial thermal conductivity and the pressure drop over the packed bed can be calculated. The radial thermal conductivity of the packed bed core has been defined as:

$$\lambda_{er,core}^* = \lambda_{bed}^* + \frac{1}{k} \cdot [\varepsilon_{bed} \cdot Re_{out} + \varepsilon_{hole} \cdot (1 - \varepsilon_{bed}) \cdot Re_{hole}] \cdot Pr, \quad (2)$$

where  $\varepsilon_{bed}$  – bed porosity without account of porosity of grains;  $\varepsilon_{hole}$  – porosity of one grain;  $k$  – the modified coefficient of the model of Bauer and Schlunder [5] for cylindrical particles:

$$k = \frac{8}{1.78} \cdot \left[ 2 - \left( 1 - \frac{2}{D/d_p} \right)^2 \right] \quad (3)$$

Reynolds numbers  $Re_{out}$  and  $Re_{hole}$  are expressed through calculated velocities;  $d_p$  – diameter of equivalent-volume sphere. From the equations (1) and (2) the convective heat transport parameter  $K$  is:

$$K = \frac{1}{k} \cdot \left[ \varepsilon_{bed} \cdot \frac{u_{out}}{u_0} + \varepsilon_{hole} \cdot (1 - \varepsilon_{bed}) \cdot \frac{d_{hole}}{d_p} \cdot \frac{u_{hole}}{u_0} \right] \quad (4)$$

In the following Table the experimental and calculated from hydrodynamic model values of the parameter  $K$  are presented. The Table contains the bed porosities and geometrical dimensions of cylinders and shaped granules. It shows that suggested hydrodynamic model is in a good agreement with the experimental data.

No	Grain	$\epsilon_{bed}$	$K$ experi- mental	$K$ theore- tical
1	Ceramic cylinder: diameter 10 mm, length 10 mm	0.3 8	0.15	0.151
2	Ceramic cylinder: diameter 14 mm, length 9 mm	0.4 2	0.14	0.144
3	Ceramic ring: outer diameter 14 mm, length 14 mm, wall thickness 3.5 mm	0.4 1	0.16	0.162
4	Copper ring: outer diameter 14 mm, length 14 mm, wall thickness 1 mm	0.4 1	0.21	0.206
5	Ceramic wheel: outer diameter 18 mm, length 16 mm, 6 holes, wall thickness 2 mm	0.4 2	0.17	0.170
6	Ceramic wheel: outer diameter 15 mm, length 7 mm, 6 holes, wall thickness 1 mm	0.3 9	0.23	0.220
7	Ceramic 52-hole block: outer diameter 19 mm, length 17 mm, square holes 1.5×1.5 mm	0.4 8	0.14	0.151
8	Ceramic 4-hole pellet: outer diameter 14 mm, length 17 mm, hole diameter 4 mm	0.4 0	0.20	0.198

Use of shaped particles in fixed beds can significantly improve the radial heat transfer, reduce the pressure drop over the bed and enhance the specific surface of the bed.

The proposed hydrodynamic model for the calculation of the convective radial thermal conductivity and the pressure drop in packed bed has the advantage in comparison with known from literature. The main advantage of this model is that the radial thermal conductivity for all cylindrical particles with arbitrary number and form of the channels is described by one formula with constant parameters. The model is very helpful for finding optimized dimensions of cylindrical catalyst grains as well as numbers and form of the grain channels for design of tubular fixed bed reactors.

The authors would like to thank NATO's Scientific Affairs Division for the support (grant SfP-972557).

- 
- [1] Dixon, A.G. Wall and particle shape effects on heat transfer in packed beds. *Chem. Eng. Comm.* 71, 1988
  - [2] VDI Warmteatlas, 4<sup>th</sup> ed., VDI Vrelag GmbH, Dusseldorf, 1984
  - [3] Specchia V., Baldi G. and Sicardi, S. Heat transfer in packed bed reactors with one phase flow. *Chem. Eng. Comm.* 4, 1980
  - [4] Dixon A.G. and Cresswell D.L. Theoretical prediction of effective heat transfer parameters in packed beds. *AIChE Journal* 25(4), 1979
  - [5] Bauer R. and Schlunder E.U. Effective radial thermal conductivity of packings in gas flow. Part I. Convective transport coefficient. *Int. Chem. Eng.*, 18(2), 1978

## ОПТИМИЗАЦИЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ D-ГЛЮКУРОНАТА НАТРИЯ

Смоленцева Е.В., Кряжов А.Н., Белянин М.Л., Пестряков А.Н.,  
Филимонов В.Д.

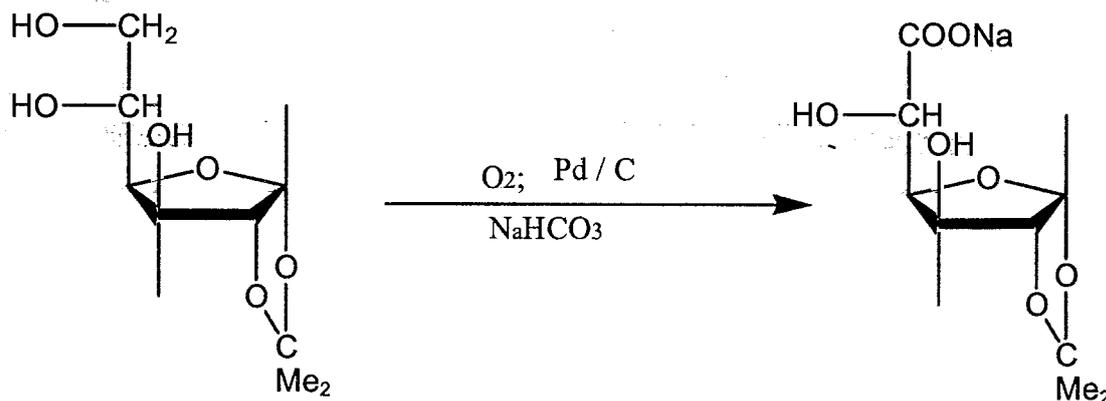
*Томский политехнический университет, кафедра органической химии,  
пр. Ленина, 30, Томск 634034, Россия  
E-mail: anp@tspace.ru*

D-глюкуроновая кислота (ГК), ее соли и другие производные являются ценными биологически активными соединениями и находят широкое применение в медицине. Являясь продуктом жизнедеятельности человеческого организма, ГК обладает противовоспалительными, обезвреживающими и общеукрепляющими свойствами. Связывание эндогенных и экзогенных токсических веществ является главной функцией ГК. На этом основано ее применение для лечения алкогольных, наркотических, медикаментозных и других отравлений.

Анализ имеющихся литературных данных говорит о том, что наиболее перспективным следует считать каталитический метод жидкофазного окисления 1,2-изопропилиден-D-глюкофуранозы (ИПГ) до натриевой соли 1,2-изопропилиден-D-глюкуроновой кислоты (Na-ИПГ). Недостатками данного метода являются большое содержание благородных металлов Pt и Pd (в нашем случае - Pd) в катализаторе и низкий выход продукта. Целью данной работы является оптимизация процесса путем изучения влияния состава катализатора (типа носителя, содержания Pd и присутствия модификаторов) на выход продукта и скорость процесса. Особое внимание уделено выделению и очистке конечного продукта.

В качестве носителей использовался ряд углей соответствующих ГОСТ 4453-74 от различных производителей (Китай, Пермь), а также Новосибирский сибунит.

Процесс описывается следующей реакцией:



## PP-64

Известно, что процесс окисления протекает с изменением pH среды в меньшую сторону, а по литературным данным для реакции необходима слабо щелочная среда, поэтому бикарбонат натрия прибавлялся постепенно по мере изменения pH среды. Контроль за процессом окисления проводился полуколичественным методом тонкослойной хроматографии с использованием ТСХ-пластин «Плазмохром». Окисление проводилось при температуре 400°C (литературные аналоги - при 700°C).

Также известно, при полной конверсии происходит появление побочных продуктов, например щавелевой кислоты. Поэтому оптимальным оказалось завершение процесса при 70-80% конверсии, что соответствует 100-часовому периоду проведения процесса и согласуется с литературными данными. При этом получены выходы около 30% чистого целевого продукта, соответствующие 100%-ной конверсии субстрата.

Исследования показывают, что выход целевого продукта прямо зависит от количества мелкодисперсного палладия, находящегося в реакторе. Однако сорбционная способность угольных носителей по металлу ограничена, а при высоком содержании палладия он образует крупные агрегаты, сравнительно слабо связанные с поверхностью носителя. Поэтому повышение содержания металла приводит к значительным его потерям в процессе реакции. Для окисления в жидкой фазе молекулярным кислородом предложен катализатор, содержащий 5 мас. % Pd на активированном угле.

Эксперименты показали, что каталитические характеристики образцов на различных углях приблизительно одинаковы при равном содержании металла. При этом в отличие от пермского и китайского углей сибунит не требует предварительной обработки в азотной кислоте, однако его стоимость существенно выше.

Изучено влияние модифицирующих добавок в катализатор соединений меди и лития на выход продукта и кинетику процесса. Введение Cu дало сокращение времени реакции на 20-30%, добавки Li на процесс практически не влияют.

Результатом работы стало нахождение оптимального времени проведения процесса, снижение температуры, уменьшение расхода Pd и оптимальный выбор основы для катализатора.

## МЕХАНИЗМ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДОРОДА С АЛЬФА-КИСЛОРОДОМ НА ЦЕОЛИТАХ FeZSM-5

Староконь Е.В., Дубков К.А., Паукштис Е.А., Володин А.М., Панов Г.И.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, пр. Акад. Лаврентьева, 5,  
Новосибирск 630090, Россия  
E-mail: Starokon@catalysis.nsk.su*

С использованием кинетических и изотопных методов исследован механизм низкотемпературной реакции водорода с анион-радикальной формой поверхностного кислорода (альфа-кислород), образующийся образующейся при разложении  $N_2O$  на цеолите FeZSM-5. Показано, что реакция имеет первый порядок по водороду и ее скорость пропорциональна концентрации альфа-кислорода. Энергия активации реакции, измеренная для  $H_2$  и  $D_2$  в области температур от +20 до  $-100^\circ C$ , составляет 3.2 и 5.3 ккал/моль, соответственно.

Реакция протекает с большим кинетическим изотопным эффектом (kH/kD), который в зависимости от температуры изменяется в пределах 3.4-41. Это указывает на то, что лимитирующая стадия реакции включает диссоциацию молекулы водорода. Температурная зависимость изотопного эффекта дает величину 2.1 ккал/моль, близкую к разности нулевых энергий связей в молекулах  $H_2$  и  $D_2$ , что свидетельствует об отсутствии существенного вклада в реакцию туннельного эффекта.

Диссоциативный механизм реакции согласуется с данными, полученными методом ИК-спектроскопии *in situ*. Взаимодействие водорода с альфа-кислородом сопровождается образованием на поверхности цеолита новых гидроксильных групп (п.п. 3635 и 3674  $cm^{-1}$ ), идентификация которых подтверждается наличием изотопного сдвига как при замене  $H_2$  на  $D_2$ , так и при замене  $^{16}O$ -альфа на  $^{18}O$ -альфа. Стехиометрическое отношение  $H_2$ :O-альфа согласуется с ранее сделанным выводом о парном расположении альфа-центров.

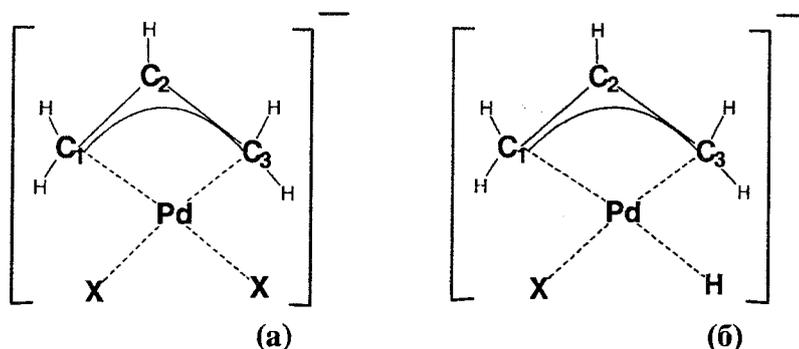
## DFT CALCULATIONS OF ANIONIC DIHALIDE AND HYDRIDEHALIDE ( $\eta^3$ -ALLYL)PALLADIUM COMPLEXES

Tkatchenko O.Yu., Belov A.P.

*Lomonosov Moscow State Academy of Fine Chemical Technology  
pr. Vernadskogo 86, Moscow 119571, Russia  
E-mail: out@pochtamt.ru*

( $\eta^3$ -Allyl)palladium complexes play an important role in the catalytic synthesis of organic compounds. Theoretical investigation is able to give information about the influence of coordination sphere composition on the complex structure. This information is important to evaluate reactivity of the complex.

The series of anionic dihalide [ $\eta^3$ -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>PdHX]<sup>-</sup> and hydridehalide [ $\eta^3$ -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>PdX<sub>2</sub>]<sup>-</sup> complexes (X = F, Cl, Br, I) were theoretically studied. DFT calculations with PBE functional [1] in the large orbital basis set with pseudopotential SBK [2] were carried out. Program kindly submitted by the author D.N.Laikov (Moscow State University) [3] was used.



Some structural and charge characteristics of the complexes were found to depend linearly on the halide-ion Klopman electronegativity.

Strong *trans*-effect of hydride-ion was revealed, at the same time it is intensified with the halide-ion electronegativity rising.

[1] Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Phys. Rev. Lett. 1996. V.77. P.3865.

[2] Stevens W.J., Basch H., Krauss M. J.Chem. Phys. 1984.V.81 P.6026.

Stevens W.J., Basch H., Krauss M., Jasien P. Can. J. Chem. 1992. V70.P.612.

Cundari T.R., Stevens W.J. J.Chem. Phys. 1993. V.98. P.5555.

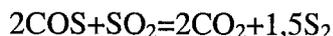
[3] Laikov D.N. Chem. Phys. Lett. 1997. V.281. P.151.

## КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ SO<sub>2</sub> ОКСИДОМ УГЛЕРОДА В ПРИСУТСТВИИ ЗАКРЕПЛЕННЫХ НА ПОЛИМЕРНУЮ МАТРИЦУ КОМПЛЕКСОВ Cu(II), Fe(III)

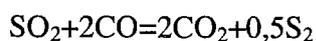
Турдыкулова А.К., Емельянова В.С.

*Казахский национальный университет им. аль-Фараби, Алматы, Казахстан*

Изучена кинетика реакций восстановления сульфита натрия оксидом углерода в присутствии закрепленных на полиэтиленимин комплексов меди (II) и железа (II). С целью выяснения роли полимерной матрицы исследовали кинетику восстановления оксидом углерода в присутствии аммиаков меди (II) и железа (II). Результаты показали что конверсионные кривые аналогичны как для мономерных, так и для полимерных лигандов. Отличие состоит в активности и стабильности систем. Растворы аммиаков и полиэтилениминовых комплексов меди и железа в изученной области концентраций металлов имеют pH в интервале 8-10. В этой области в соответствии с диаграммой состояния кислородных соединения серы (IV) в водных растворах в зависимости от кислотности SO<sub>2</sub> находится в виде SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, и поэтому в качестве источника SO<sub>2</sub> использовали Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> и изучали восстановление сульфита натрия оксидом углерода в соответствии с реакцией



Суммарная реакция



Для всех изученных систем поведение редокс-потенциала в ходе опыта аналогично. Исходный редокс-потенциал системы CuSO<sub>4</sub>-NH<sub>3</sub>(ПЭИ)-H<sub>2</sub>O находится в интервале 600-450 мВ, системы FeSO<sub>4</sub>-NH<sub>3</sub>(ПЭИ)-H<sub>2</sub>O - 500-370мВ, причем  $d\varphi/dC_{\text{Na}_2\text{SO}_3} < 0$ ;  $d\varphi/dC_{\text{NH}_3(\text{ПЭИ})} < 0$ ;  $d\varphi/dC_{\text{Cu(Fe)}} > 0$ ;  $d\varphi/dT > 0$ , т.е. редокс-потенциал изученных систем описывается уравнением Нернста в виде

$$\varphi = \varphi^0 + \frac{RT}{F} \ln \frac{[M^{n+1}] \beta_j C_{\text{SO}_3^{2-}} \alpha_j C_L}{[M^n] \beta_i C_{\text{SO}_3^{2-}} \alpha_i C_L}$$

где  $\beta_i, \beta_j, \alpha_i, \alpha_j$  - константы образования комплексов меди (II) и (I), и железа (III) и (II) с лигандами L и сульфит-ионом, соответственно.

## PP-67

Зависимость начальной скорости поглощения оксида углерода от исходной концентрации сульфатов металлов описывается уравнением первого порядка

$$W_{CO} = k_1 \cdot C_{Me(II)}$$

Решение уравнения методом наименьших квадратов позволило определить величину  $k_1$  для каждой системы которая представлена в таблице 1.

**Таблица 1.** Кинетические параметры восстановления  $Na_2SO_3$  оксидом углерода в системе  $Me(Cu, Fe)SO_4-NH_4OH(ПЭИ)-Na_2SO_3-CO$

Система	$k_1, \text{мин}^{-1}$
$CuSO_4-NH_3-NaSO_3$	$4 \cdot 10^{-3}$
$CuSO_4-ПЭИ-NaSO_3$	$7 \cdot 10^{-3}$
$FeSO_4-NH_4OH-NaSO_3$	0,1
$FeSO_4-ПЭИ-NaSO_3$	1,1

Детально изучено влияние всех компонентов на скорость поглощения кислорода. Экспериментальные результаты на примере полиэтиленминовых комплексов железа описываются уравнением

$$W_{CO} = \frac{k_j C_{Fe^{2+}} \sigma_j C_{ПЭИ} \beta_j C_{SO_2} \gamma P_{CO}}{\sum_{j=0}^2 \sigma_j C_{ПЭИ}^j \sum_{j=0}^3 \beta_j C_{SO_2}^j \sum_{j=0}^1 \gamma P_{CO}}$$

В рамках полуэмпирического метода РМЗ проведен расчет пространственного и электронного строения переходных состояний реакции каталитического окисления монооксида углерода диоксидом серы и предложена схема механизма восстановления сульфита натрия оксидом углерода в растворе  $Me(Cu, Fe)SO_4-П(NH_3, ПЭИ)-H_2O$ .

## ФОРМИЛИРОВАНИЕ БЕНЗОЛА И ЕГО ГОМОЛОГОВ В ПРИСУТСТВИИ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРОВ

Тырлов А.А., Кустов Л.М.

*Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского РАН. 119991, Москва,  
Ленинский просп. 47, Россия  
E-mail: lmk@ioc.ac.ru*

Процесс получения ароматических альдегидов по методу Гаттермана-Коха привлекателен, прежде всего, возможностью непосредственного введения карбонильной группы в исходное ароматическое соединение. Катализатором реакции является хлорид алюминия, однако, его использование имеет ряд недостатков - необходимость использования большого избытка катализатора, трудность его отделения от продуктов реакции и невозможность регенерации.

Все более широкое применение в каталитических процессах находят ионные жидкости - полярные соединения, содержащие ионы органической и неорганической природы, имеющие температуру плавления ниже 0°C. Известны ионные жидкости, обладающие сильной льюисовской кислотностью и проявляющие высокую активность в различных реакциях [1]. Одним из преимуществ использования таких катализаторов является низкая растворимость в них органических соединений, что упрощает отделение продуктов реакции.

Целью работы явилось исследование влияния условий реакции и состава ионных жидкостей на их каталитическую активность в формилировании бензола, толуола, ксилолов и мезителена окисью углерода.

Формилирование ароматических соединений проводили в автоклаве под давлением СО 50 атм, при температуре 30-110°C в течение 1 ч.

Было показано, что среди ряда известных ионных жидкостей на основе хлорида алюминия наибольшую активность показывают соединения содержащие катионы триметиламмония и N-метил- N-бутилимидазолия. Увеличение температуры реакции до 70°C во всех случаях приводит к снижению выхода соответствующих альдегидов в результате уменьшения растворимости субстратов в ионных жидкостях. При температуре выше 110°C формилирование толуола не происходит.

С увеличением числа метильных групп в исходном соединении, выход соответствующих альдегидов может снижаться в результате уменьшения растворимости субстрата в ионной жидкости.

Обнаружено явление уменьшения скорости реакции в результате образования комплексов ионных жидкостей с ароматическими альдегидами. Изучено влияние промотирующей добавки CuCl на активность ионных жидкостей.

1. C.M. Gordon, Applied Catalysis A: General, v. 222, 2001, p. 101-117

## КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА ГАЗОВ ОТ МЕТАНОЛА НА ГЕТЕРОГЕННЫХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Фещенко Л.И., Сорока Л.С., Бочкарев В.В.

*Томский политехнический университет, Томск*

Проведено исследование процесса окисления метанола на гетерогенных металлокомплексных катализаторах. Были исследованы на каталитическую активность меламинафталоцианиновые комплексы кобальта, никеля и хрома и пирополимеры меламиноформальдегидного и фталоцианинового комплекса кобальта. Испытание каталитической активности проводили на проточной установке при температурах 20-300°C. Результаты проделанной работы показывают, что в интервале температур 200-300°C при относительной скорости газа 50000 (1/ч) на исследуемых катализаторах достигается достаточно высокая степень очистки (80-99%).

## PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF BINARY CRYSTALLINE PHOSPHATES OF ZIRCONIUM AND TRANSITION METALS

Y.V. Frolova<sup>1,2</sup>, S.N. Pavlova<sup>2</sup>, V.A. Sadykov<sup>2</sup>

<sup>1</sup>*Novosibirsk State University, Pirogova st, 2, 630090, Novosibirsk, Russia*

<sup>2</sup>*Boreskov Institute of Catalysis, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences,  
pr. Lavrentieva, 5, 630090, Novosibirsk, Russia*

*E-mail: frolova@catalysis.nsk.su*

Framework zirconium phosphates of the NZP type have a stable flexible structure enabling to conduct homovalent as well as heterovalent cation substitution without substantial variation of the lattice characteristics. These materials possess a high ion (including proton) conductivity, high radiation and corrosion stability, ultra-low thermal expansion. The catalysts on the basis of these thermodynamically stable systems appear to be promising for the acid-catalyzed and red-ox processes of hydrocarbons transformation. The crystalline structure and properties of  $\text{MeZr}_4(\text{PO}_4)_6$  (Me = Co, Mn, Ni, Cu, Zn) have not been adequately studied.

In this work crystalline framework binary phosphates of zirconium and Co (Mn) have been synthesized by sol-gel method followed by thermal treatment. Effect of the preparation procedures, nature and concentration of cations on the phase composition and structure of the zirconium phosphates has been studied on the different synthesis stages by TGA, FTIRS, XRD, SIMS and differential dissolution method of phase analysis. The state and coordination of cations have been investigated by UV-VIS DIR spectroscopy.

According to TGA data the crystallization of binary zirconium phosphates proceeds in the temperature range from 700 to 900°C. The thermal treatment of the samples at 900°C results in the formation of binary framework phosphates of zirconium and cobalt (manganese) with monoclinic or rhombohedral structure. The monophase crystalline systems are formed only at the stoichiometric ratio of Co/Zr equal to 1/4. The strong splitting of absorption band at 1150-1000  $\text{cm}^{-1}$  corresponding to valent vibrations and shifts of absorption bands of deformation vibrations at 630-540 and 400  $\text{cm}^{-1}$  indicate distortion of  $\text{PO}_4$ -tetrahedrons. The incorporation of Co and Mn cations in the flexible phosphate structure causes this distortion.

The implementation of differential dissolution method of phase analysis shows that the solubility of cobalt decreases with increasing calcination temperature, though SIMS data demonstrate that the segregation of cobalt share observes on the surface with increasing calcination temperature.

## **PP-70**

It has been shown by UV-VIS DIR spectroscopy that in the zirconium phosphate structure cobalt (2+) cations are stabilized and they have both tetrahedral and octahedral coordination.

The catalysts based on binary phosphates of zirconium and Co (Mn) have high activity in the oxidative dehydrogenation of propane into propylene. The most remarkable peculiarities of these systems are that they are not subjected to coking.

**ACKNOWLEDGEMENT:** The authors are thankful to colleagues of the BIC department of physico-chemical methods.

## МОДИФИКАЦИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ ХРОМОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГАЗОФАЗНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА

**Хасаншин Р.А.<sup>1</sup>, Мушина Е.А.<sup>2</sup>, Подольский Ю.Я.<sup>2</sup>,  
Вахбрейт А.З.<sup>1</sup>, Бобров Б.Н.<sup>1</sup>, Бобрешова Е.Е.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> *ОАО «Казаньоргсинтез, Казань, Россия*

*E-mail: hasanshin.rustem@mail.ru*

<sup>2</sup> *ИНХС им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия*

*E-mail: Mushina@ips.ac.ru*

Полимеризация этилена на металлоорганических катализаторах, открытая в 50-тых годах и на сегодняшний день остается основным методом получения полиэтилена высокой и средней плотности. Прогресс в этой области, достигнутый за последние годы, связанный в первую очередь с открытием металлоценовых катализаторов полимеризации олефинов и новых методов получения стереорегулярных полимеров, привел к получению полиолефинов с уникальными свойствами. Однако немаловажная роль в получении полимеров с заданными свойствами принадлежит модификации катализаторов уже известных и широко применяемых в промышленности.

Данное исследование направлено на модификацию промышленного катализатора газофазной полимеризации этилена на основе бис-трифенилсиллилхромата S-2. Изучалось влияние различных количеств цирконийорганических соединений в катализаторе S-2 и промотора (тетрагидрофурана) на активность катализатора, молекулярно-массовые и структурные характеристики образующегося полимера, а также его физико-механические свойства.

В представленной работе изучалась модификация промышленного хромового катализатора S-2 олигоденильными комплексами циркония. Если взятые по отдельности как хромовые, так и циркониевые катализаторы известны давно и изучены достаточно подробно, то априорная оценка совместной работы двух активных центров полимеризации на поверхности гетерогенного носителя в получаемом биметаллическом катализаторе без проведения экспериментов была невозможна.

В связи с этим, первоначально нами исследовалось влияние количественного соотношения между активными компонентами катализатора (Cr/Zr) на его активность в реакции полимеризации. Полученные на этом этапе результаты показали, что существенного подавления активности хромовых центров в результате модификации не происходит, но наблюдается некоторое снижение общей активности катализатора пропорционально количеству введенного циркониевого комплекса. При этом наряду с

получением высокомолекулярного полиэтилена отмечалось также и образование низкомолекулярных олигомеров этилена. Этот факт может указывать на то, что хромовые и циркониевые центры на поверхности силикагеля работают независимо и наблюдаемое снижение активности катализатора может быть связано с ингибированием полимеризации образующимися в процессе работы олигомерами.

Поэтому дальнейшие исследования были направлены на подавление олигомерообразования во время полимеризации. Одним из методов решения этой проблемы может быть модификация полученного биметаллического катализатора кислородсодержащими соединениями и в частности простыми эфирами, таким например, как тетрагидрофуран (ТГФ). Проведение полимеризации этилена на катализаторе S-2, модифицированном цирконийорганическим комплексом и ТГФ показало, что такой подход вполне оправдан – удалось значительно снизить образование олигомерных продуктов, причем активность катализатора сохранилась и осталась на уровне немодифицированного. Для ответа на вопрос о том, какой же активный центр – хромовый или циркониевый подвергается модифицированию при взаимодействии с ТГФ, были поставлены дополнительные эксперименты с катализатором S-2, обработанным различными количествами ТГФ (от 0,25 до 3,0 моль ТГФ/моль Cr). Полученные результаты показывают, что с увеличением мольного отношения ТГФ/Cr до 1,0 активность катализатора прямо пропорционально снижается от значения характерного для исходного катализатора до практически нулевого значения и не изменяется при дальнейшем увеличении соотношения ТГФ/Cr до 3,0. Это указывает на то, что при взаимодействии биметаллического хром-циркониевого катализатора с ТГФ в первую очередь подвергаются модификации в основном Zr-содержащие активные центры, вероятно вследствие более высокой кислотности, хромовые же центры остаются практически неизменными.

Более детальное изучение свойств этого катализатора выявило некоторые особенности его поведения, возникшие вследствие модификации. Наблюдается несколько сниженная активность его по отношению ко второму сомономеру (бутен-1) в реакциях сополимеризации, а так же более широкое молекулярно-массовое распределение получаемого полиэтилена и как следствие этого, приобретение им нового комплекса свойств.

Таким образом, можно сказать, что модификация промышленного катализатора S-2 органическими комплексами циркония и ТГФ приводит к получению катализатора полимеризации этилена, использование которого позволяет получать полиэтилен с другими, недоступными для катализатора S-2, свойствами и тем самым расширить области применения получаемого полимера.

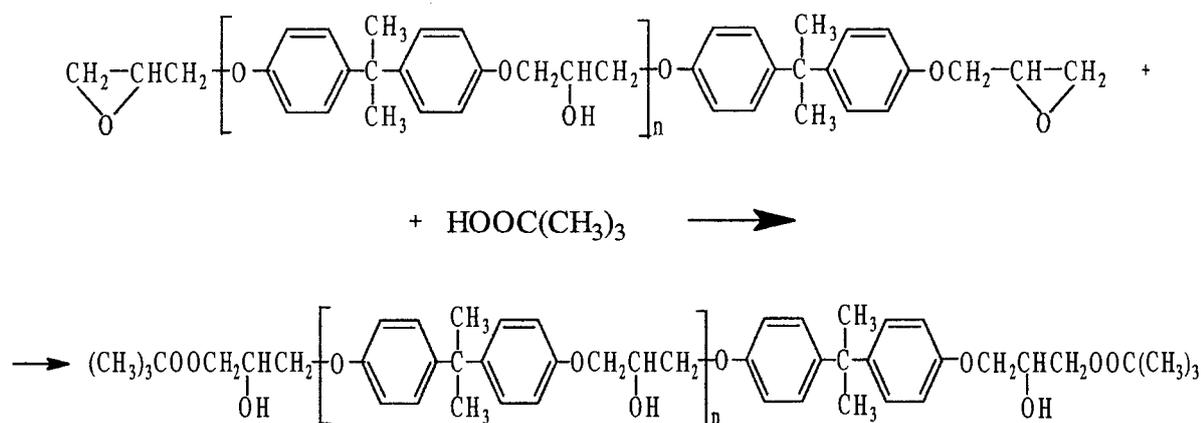
## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ 18-КРАУН-6 ПРИ СИНТЕЗЕ ПЕРОКСИДНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ ЭД-20\*

Червинский Т.И.

Национальный университет «Львовская политехника», Львов, Украина  
E-mail: mbratych@polynet.lviv.ua

Известно [1-3], что для синтеза пероксидных производных эпоксидных смол используют неорганические основания [1], кислоты Льюиса [2] и четвертичные аммониевые соли [3]. Применение как катализатора реакции химического модифицирования эпоксидных смол гидропероксидами кислот Льюиса приводит к полному замещению эпоксидных групп на пероксидные. При использовании неорганических оснований и четвертичных аммониевых солей получают продукты, которые кроме пероксидных групп содержат остаточные эпоксидные.

Нами изучена возможность химического модифицирования диановой эпоксидной смолы ЭД-20 трет-бутилгидропероксидом в присутствии 18-Краун-6 по уравнению:



где  $n = 0 - 1$ .

Показано, что при 50°C в присутствии даже 30% мольных Краун-эстера на одну эпоксидную группу реакция между диановой эпоксидной смолой ЭД-20 и трет-бутилгидропероксидом практически не протекает.

Предложено использовать как со-катализатор реакции хлорид цинка. Установлено, что оптимальное соотношение Краун-эстера + ZnCl<sub>2</sub> составляет 1:3% мольных на одну эпоксидную группу. Структура синтезированных соединений подтверждена спектроскопическими и химическими методами исследования. Изучена

подтверждена спектроскопическими и химическими методами исследования. Изучена возможность их использования как структурных агентов композиционных материалов при создании защитных лаковых покрытий.

**ЛИТЕРАТУРА:**

1. Братычак М.Н., Медведевских Ю.Г., Кучер Р.В. Химическое модифицирование эпоксидных смол трет-бутил-гидропероксидом. // Украинский химический журнал. – 1983.- Т.49, №8. - с. 4-5.
2. Братычак М.Н., Медведевских Ю.Г., Бычков В.А., Пучин В.А. Химическое модифицирование эпоксидной смолы ЭД-20 трет-бутил-гидропероксидом в присутствии эфирата трехфтористого бора. // Украинский химический журнал. – 1988. -Т. 54, №2. - с. 211-215.
3. Базиляк Л.И., Медведевских Ю.Г., Братычак М.Н. Химическая модификация диановой эпоксидной смолы ЭД-22 гидропероксидами в присутствии четвертичных аммониевых солей. // Украинский химический журнал. - 2001. - Т. 67, №11. – с. 58-63.

\* Работа выполнена под руководством д.х.н., проф. Братычака М.Н.

## АКТИВНОСТЬ ЦЕОЛИТОВ ТИПА ZSM-5 РАЗНОГО ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА В РЕАКЦИИ РАЗЛОЖЕНИЯ N<sub>2</sub>O

Чернявский В.С., Иванов А.А.

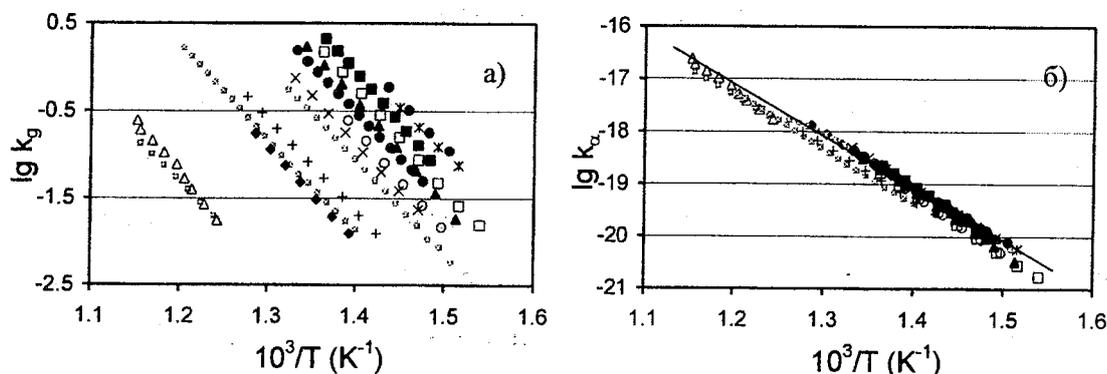
*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090 Новосибирск, пр. Академика  
Лаврентьева, 5, Россия  
E-mail: cher@catalysis.nsk.su*

Интерес к катализаторам на основе цеолита ZSM-5 связан с тем, что с их участием происходит высокоселективное окисление бензола в фенол закисью азота (ВТОР-реакция) [1]. Эта реакция протекает на  $\alpha$ -центрах, представляющих собой комплексы железа, стабилизированные в матрице цеолита.  $\alpha$ -Центры могут быть сформированы в цеолитных матрицах разных химических составов: Al-ZSM-5, Ga-ZSM-5, В-ZSM-5, Ti-ZSM-5 [2-4]. Их активность в ВТОР-реакции определяется только концентрацией  $\alpha$ -центров. Активность единичного  $\alpha$ -центра мало зависит от состава матрицы, в которой они сформированы, и с экспериментальной точностью является одинаковой для всех цеолитов. Первой стадией ВТОР-реакции является взаимодействие N<sub>2</sub>O с  $\alpha$ -центрами с образованием поверхностной формы кислорода,  $\alpha$ -кислорода [1,2]. Представляло интерес изучение реакции разложения N<sub>2</sub>O на цеолитах типа ZSM-5 разного состава.

Изучение активности в реакции разложения N<sub>2</sub>O на цеолитах состава: Ga-ZSM-5, В-ZSM-5, Ti-ZSM-5, с различным содержанием железа проводилось в условиях температурно-программированного режима в проточной установке. Было показано, что все исходные цеолиты проявляли активность только при наличии Fe в этих матрицах.

Для сопоставления каталитических свойств разных цеолитных матриц были вычислены из экспериментальных данных константы скорости реакции, рассчитанные по первому порядку по N<sub>2</sub>O. На Рис. показаны зависимости  $k_g$  (а) и  $k_\alpha$  (б), отнесенные на грамм цеолита и на один  $\alpha$ -центр, от температуры в аррениусовских координатах для исследованных образцов. Из Рис. "а" видно, что для всех образцов зависимости  $k_g$  хорошо описываются линейными функциями. Несмотря на большие различия в активности, для катализаторов одной каталитической системы с разным содержанием Fe все линии имеют близкий наклон, что говорит о близких величинах энергии активации, которые лежат в пределах 46-54 ккал/моль. Другая картина наблюдается для константы скорости  $k_\alpha$  (Рис. "б"). Для всех цеолитов с разным содержанием Fe (приведено в скобках, вес.%) и разного химического состава аррениусовские зависимости  $k_\alpha$  описываются практически единой

линейной зависимостью с энергией активации 50 ккал/моль. Это значит, что  $\alpha$ -центры в разных цеолитных матрицах обладают идентичными каталитическими свойствами в разложении  $N_2O$ , а активность цеолита в разложении  $N_2O$  определяется только концентрацией  $\alpha$ -центров.



**Рис.** Аррениусовские зависимости констант скоростей разложения,  $k_g$  ( $g\ s^{-1}$ ), рассчитанных на грамм цеолита, (а) и  $k_\alpha$ , рассчитанных на один  $\alpha$ -центр, (б), для

$\Delta$ Fe-TS (0.11)	$\blacksquare$ Fe-BS (0.09)	$\boxtimes$ GaS (0.02)
$\times$ Fe-TS (0.51)	$\blacklozenge$ Fe-BS (0.24)	$\boxplus$ GaS (0.05)
$\blacktriangle$ Fe-TS (0.95)	$+$ Fe-BS (0.52)	$\bullet$ GaS (0.14)
$\square$ Fe-TS (1.80)	$\circ$ Fe-BS (1.02)	
$\blacksquare$ Fe-TS (3.00)	$\times$ Fe-BS (2.49)	
	$\bullet$ Fe-BS (4.25)	

титаносиликатов, боросиликатов и галлосиликатов:

Условия реакции: 5 мол.%  $N_2O$  в He, время контакта – 1 сек., скорость нагрева -  $2^\circ C/мин$

В скобках приведено содержание Fe, вес.%

**Литература:**

[1] G.I. Panov, A.S. Kharitonov, V.I. Sobolev, Appl. Catal. A: General, 98 (1993) 1.  
 [2] L.V. Pirutko, A.K. Uriarte, V.S. Chernyavsky, A.S. Kharitonov, G.I. Panov, Micropor. and Mesopor. Mater., 48 (2001) 345-353.  
 [3] G.I. Panov, V.S. Chernyavsky, A.K. Uriarte, L.V. Pirutko and A.S. Kharitonov, Appl. Catal. A:, 227 (2002) 143-157.  
 [4] Javier Pérez-Ramírez, Freek Kapteijn, Guido Mul, Jacob A. Moulijn, Catal. Communic. 3 (2002) 19.

## СИНТЕЗ НАНЕСЕННЫХ ПЛАТИНО-РЕНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ МЕТОДОМ ЦИРКУЛЯЦИОННОЙ ПРОПИТКИ. ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПРИГОТОВЛЕНИЯ НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАТАЛИЗАТОРОВ

Чесак С.В., Белый А.С.

*Омский филиал института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Омск,  
ул. Нефтезаводская-54, Россия  
E-mail: belyi@incat.okno.ru*

На проточной микрокаталитической установке были исследованы каталитические свойства Pt–Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторов, синтезированных по технологии циркуляционной пропитки различными способами. Определен наиболее оптимальный способ приготовления катализатора.

Приготовление промышленных катализаторов обычно осуществляется путем механического перемешивания пропиточного раствора и носителя (барабанная пропитка). Данная технология имеет ряд недостатков: неуправляемость процесса сорбции активных компонентов, истирание гранул вследствие перемешивания, безвозвратные потери дорогостоящих реагентов (платины и рения). Технология циркуляционной пропитки [1] отличается от существующей способом пропитки (циркуляция раствора вместо механического перемешивания), разделением во времени и регулированием скорости отдельных операций, изменением их последовательности, а также условий сорбции и распределения активных компонентов.

Для приготовления катализаторов в качестве носителя использовался сульфатсодержащий  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (носитель катализаторов риформинга серии ПР-50, 51). Приготовление образцов включало следующие стадии: вакуумирование носителя (40 г); предобработка в течение 60 мин. водным раствором: CH<sub>3</sub>COOH (3% масс., образец 1, 2); CH<sub>3</sub>COOH + HCl (2 и 1% масс. соответственно, образец 3); HCl, а затем CH<sub>3</sub>COOH (1,7 и 2% масс., образец 4); подача и циркуляция отработанного раствора (H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> + HReO<sub>4</sub>) с предыдущей пропитки; дозированный ввод в течение 50 минут водного раствора: H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> + HReO<sub>4</sub> + HCl (образец 1, 2); H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> + HReO<sub>4</sub> (образец 3, 4); циркуляция раствора без подогрева продолжительностью: 20 минут (образец 1, 3, 4); 80 минут (образец 2); с подогревом до 80°C продолжительностью 60 мин., (образец 1, 3, 4).

Синтезированные методом циркуляционной пропитки катализаторы испытывались на проточной микрокаталитической установке. Сырьем для испытаний

## PP-74

служил н-гептан. Испытания проводились при температурах: 460, 480, 500, 520°C и мольном отношении  $H_2$ :гептан=5. Результаты испытаний дали возможность рассмотреть влияние способа приготовления катализатора на его каталитические свойства. Параметры, по которым проводилось сравнение образцов: активность (удельная производительность по ароматическим углеводородам при данной температуре); селективность (зависимость выхода углеводородов C5+ от содержания ароматических соединений в стабильном катализате); стабильность (скорость изменения удельной производительности катализатора по ароматическим углеводородам в зависимости от количества пропущенного гептана).

В качестве образца сравнения приводится катализатор PP-51, приготовленный методом барабанной пропитки в промышленных условиях (Ангарский завод катализаторов, НК «Юкос»)

---

[1] Дуплякин В.К., Белый А.С., Родионов А.В., Алфеев В.С./ Новая технология пропитки при производстве нанесенных катализаторов // Химия и технология топлив и масел. 1991. Т.1. С24 – 25.

## ТЕКСТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРИРОДНОГО МОНТМОРИЛЛОНИТА

Чиркова О.А.

*Омский филиал института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
644040, г. Омск, ул. Нефтезаводская, 54, Россия  
E-mail: val@incat.okno.ru*

Хорошо известно, что многотоннажное производство адсорбентов и носителей катализаторов нецеолитной структуры базируется на синтетических оксидах алюминия и кремния. Традиционные промышленные методы их получения через гидроксиды являются многостадийными и дорогостоящими. В то же время в промышленном катализе все большее применение находят композитные материалы, включающие в свой состав природное минеральное сырье. Характерным примером этого является матрица катализаторов крекинга, содержащая до 50% монтмориллонита.

Однако в исходном состоянии природные материалы, как правило, непригодны в качестве носителей, даже в тех случаях, если к ним не предъявляют жестких требований по химической чистоте и фазовому составу, а главным образом, из-за неудовлетворительных текстурных характеристик – низких значений удельной поверхности и объема пор.

Цель настоящей работы состояла в изучении возможностей увеличения удельной поверхности и объема пор путем введения в систему структурообразующих органических полимеров, обеспечивающих увеличение удельной поверхности и объема пор.

Исходный материал представляет собой глину Таганского месторождения с удельной поверхностью 60 м<sup>2</sup>/г и объемом пор 0,09 см<sup>3</sup>/г, следующего химического состава в мас. %: Na<sub>2</sub>O – 1.6 - 1.9; CaO – 0.8 – 2.0;

MgO – 2.2 – 3.8; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 18 – 24; SiO<sub>2</sub> – 64 – 76; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 1.5 - 4.0.

В ходе выполнения работы изучались процессы гидратации исходной глины, диспергирования, механохимической активации, сорбции полимеров, сушки и прокаливания, а также влияние параметров на текстурные характеристики и прочность материала. Установлено, что введение в гидратированный или мехактивированный монтмориллонит структурообразующих добавок в количестве 5-10% позволяет увеличить удельную поверхность на 80-100 м<sup>2</sup>/г и объем пор на 0,5-0,6 см<sup>3</sup>/г по сравнению с исходной глиной.

## PP-75

В качестве структурообразующих добавок использовались органические водорастворимые полимеры: карбоксиметилцеллюлоза, поливиниловый спирт, поливинилацетат, полиакриламид, крахмал.

Наиболее эффективным с точки зрения достижений заданных характеристик текстуры и высокой прочности гранул оказалось введение в состав диспергированного материала поливинилацетата, поливинилового спирта, карбоксиметилцеллюлозы.

Совокупность полученных научных результатов послужила теоретической основой технологии создания формованных носителей для получения Селективных Сорбентов Воды (ССВ). Технический уровень ССВ на новых носителях превосходит осушители, получаемые на основе синтеза алюминия, а значительно меньшая их стоимость существенно увеличит рентабельность производства адсорбентов широкого назначения.

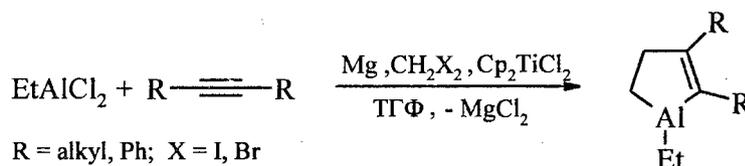
## НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА АЛЮМАЦИКЛОПЕНТ-2-ЕНОВ С УЧАСТИЕМ КОМПЛЕКСОВ ТИТАНА

**Шайкин Р.В., Хафизова Л.О., Ибрагимов А.Г., Джемилев У.М.**

*Институт нефтехимии и катализа Академии наук Республики Башкортостан и  
Уфимского научного центра РАН, Уфа, Россия  
E-mail: ink@anrb.ru*

Согласно<sup>1</sup>, синтез алюмациклопент-2-енов осуществляют реакцией циклоалюминирования ацетиленов с помощью  $\text{AlEt}_3$  в присутствии каталитических количеств  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ .

Продолжая исследования в данном направлении, мы установили, что при взаимодействии  $\text{EtAlCl}_2$  с дизамещенными ацетиленами в тетрагидрофуране в присутствии активированного  $\text{Mg}$ , являющегося акцептором галогенид-ионов, и каталитических количеств  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  образуются 1-этил-2,3-диалкил(фенил)алюмациклопент-2-ены с высокими выходами и селективностью. Необходимым условием образования алюмациклопент-2-енов является медленное введение в реакционную среду метилendigалогенидов, которые в условиях реакции генерируют молекулы этилена.



Обсуждается вероятный механизм циклоалюминирования ацетиленов, который включает генерирование в условиях реакции титанацклопропеновых интермедиатов и этилена из метилendigалогенидов. Включение получаемого *in situ* этилена по Ti-C связи титанацклопропенов формирует титанацклопент-2-еновые интермедиаты, переметаллирование которых исходным  $\text{EtAlCl}_2$  приводит к 1-этил-2,3-диалкил(фенил)алюмациклопент-2-енам.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 01-03-32705).

<sup>1</sup> U.M. Dzhemilev, A.G. Ibragimov, A.P. Zolotarev. *Mendeleev Commun.*, 1992, №4, p.135.

# QUANTUM-CHEMICAL SIMULATION OF THE FORMATION OF ALLYLIC COMPLEXES OF PALLADIUM IN CONDITION OF CARBONYLATION

Shamsiev R.S., Belov A.P.

*Lomonosov State Academy of Fine Chemical Technology  
119571 Moscow, Vernadskiy av. 86  
E-mail: shamsiev@pisem.net*

Carbonylation of olefins is of practical interest as an effective method of synthesis of different oxygen-containing organic compounds [1,2]. The information on the mechanism and energetic parameters of separate reaction steps is needed for control of such processes. The modern computational methods allow to get such information by quantum-chemical simulation.

This work is aimed to the simulation of elementary steps of the formation of allyl palladium complexes. The calculations based on the density functional theory in approximation PBE [3] have been performed using the program written by D.N. Laikov [4]. Large orbital basis sets of contracted Gaussian-type function were used in conjunction with the effective core potential SBK [5] and density-fitting basis sets of uncontracted Gaussian-type function. We used the technique of intrinsic reaction coordinate for studying in detail the elementary steps.

The stationary points and potential energy profiles of the studied steps were defined. It was established, that a stage of oxidative addition  $[(\eta^2\text{-C}_3\text{H}_5\text{Cl})\text{Pd}(\text{CO})_2] \Rightarrow [(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{PdCl}(\text{CO})_2]$  (intrusion of palladium on link C - Cl) had the greatest value of activation energy. A stage of  $(\eta^3\text{-}\eta^1)$  isomerization has the least value of activation energy. The data obtained are in agreement with conventional principles about the mechanisms of catalytic carbonylation of unsaturated compounds [6].

- 
- [1] J. Tsuji, J. Kiji, S. Imamura, M. Morikawa, *J. Am. Chem. Soc.*, 1964, 86, 4350.  
[2] W.T. Dent, R. Long, G.H. Whitfield, *J. Chem. Soc.*, 1964, 1588.  
[3] J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 1996, 77, 3865.  
[4] D.N. Laikov, *Chem. Phys. Lett.*, 1997, 281, 151.  
[5] W.J. Stevens, M. Krauss, H. Basch and P.G. Jasien, *Can. J. Chem.*, 1992, 70, 612.  
[6] J. Tsuji, *Pure Appl. Chem.*, 1999, 71, 1539.

QUANTUM CHEMICAL INVESTIGATION OF OXIDATION  
ETHYLENE TO ACETALDEHYDE  
CATALYZED BY PALLADIUM (II) COMPLEXES

Shamsiev R.S., Belov A.P.

*Lomonosov State Academy of Fine Chemical Technology  
119571 Moscow, Vernadskiy av. 86  
E-mail: shamsiev@pisem.net*

The oxidation of ethylene to acetaldehyde at the presence of palladium (II) complexes falls into number of multistage catalytic processes, which mechanism was studied experimentally in details [1]. The additional information on the reaction mechanism can be obtained by method of a computer simulation.

The purpose of this research was the simulation of all steps of ethylene conversion to acetaldehyde catalyzed by palladium complexes. The calculations based on the density functional theory in approximation PBE [2] have been performed using the program written by D.N. Laikov [3]. Large orbital basis sets of contracted Gaussian-type function were used in conjunction with the effective core potential SBK [4] and density-fitting basis sets of uncontracted Gaussian-type function. We used the technique of intrinsic reaction coordinate for studying in detail the elementary steps.

The structural parameters of all intermediates and transition states, and also value of activation parameters were defined. The results of calculation showed, that the limiting stage of the process is the formation  $\sigma$  - organopalladium compound. The data obtained are in agreement with conventional principles about the mechanism of a catalytic oxidation of ethylene to acetaldehyde [1].

---

[1] Moiseev I.I.  $\pi$  - Complexes in liquid phase oxidation of olefins. -, Nauka, Moscow, 1970 (in Russian).

[2] J.P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett., 1996, 77, 3865.

[3] D.N. Laikov, Chem. Phys. Lett., 1997, 281, 151.

[4] W.J. Stevens, M. Krauss, H. Basch and P.G. Jasien, Can. J. Chem., 1992, 70, 612.

## ДИНАМИКА ПРОТОНОВ И ВОДЫ В $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ : ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ $^2\text{H}$ ЯМР

Шегай Т.О., Степанов А.Г.

*Институт катализа им. Г.К. Борескова,  
пр-т академика Лаврентьева, 5, 630090, Новосибирск, Россия  
E-mail: shegai@catalysis.nsk.su*

Гетерополиокислоты (ГПО) широко известны, как катализаторы самых различных химических реакций: гидратации, алкилирования, окисления-восстановления и изомеризации [1]. Высокая подвижность протона в ГПО ставит их в один ряд с суперкислотами и является причиной эффективности этих катализаторов. Изучая динамику протонов и воды, мы попытались объяснить их высокую подвижность, и установить в какие движения они оказываются вовлечены.

Исключительно внутримолекулярный характер квадрупольного взаимодействия и чувствительность формы линии к различным типам движения обуславливает высокую эффективность  $^2\text{H}$  ЯМР в изучении динамики молекул в твердом теле.

В данной работе методом  $^2\text{H}$  ЯМР спектроскопии, было проведено исследование динамики воды в дейтерированном аналоге  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  с различным содержанием кристаллизационной воды ( $n=5.5$  и  $0.1$ ).

Выводы о динамике протонов и воды делались на основе анализа формы линии и температурной зависимости времени продольной релаксации  $T_1$ . Для ГПО с  $n=5.5$  при 163-193К форма линии  $^2\text{H}$  ЯМР соответствует переориентации молекулы воды посредством прыжков на  $180^\circ$  вокруг оси  $C_2$ . Были сделаны оценки скорости переориентации и энергии активации для этого вида движения, которые составили  $5-60 \times 10^6$  Гц и  $E_a=21 \pm 5$  кДж/моль. При температуре выше 333К наблюдаемая форма линии  $^2\text{H}$  ЯМР соответствует быстрому вращению гидроксониевого иона  $\text{H}_3\text{O}^+$  вокруг оси  $C_3$  с частотой  $2 \times 10^8$  Гц. Малая величина энергии активации этого вида движения, в который вовлечены вода и протон,  $E_a=8.0 \pm 0.6$  кДж/моль, указывает на слабую связь  $\text{H}_3\text{O}^+$  с атомами кислорода гетерополианионов ГПО в ее вторичной структуре.

Для ГПО с  $n=0.1$  форма линии  $^2\text{H}$  ЯМР представляет собой суперпозицию двух сигналов, соответствующих изотропной переориентации протонов и „неподвижных“ протонов, прочно связанных с атомами кислорода гетерополианиона. Анализ температурной зависимости скорости релаксации  $T_1$  показал наличие двух минимумов в этой зависимости, что свидетельствует о наличии двух видов движений протонов,

осуществляемых с различными скоростями. Оценка энергии активации этих видов движения,  $E_a=7.0\pm 0.6$  кДж/моль, указывает на слабую связь протонов с атомами кислорода ГПК, что может обуславливать высокую подвижность протонов и их способность протонировать углеводороды в кислотных каталитических превращениях с участием ГПК.

---

[1] Okuhara, T., N. Mizuno, and M. Misono, *Catalytic chemistry of heteropoly compounds*. Adv. Catal., 1996. 41: p. 113-252.

## КРЕКИНГ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ПРОМОТИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ

О.В. Щукина, Л.Д. Волкова, Н.А. Закарина

*Институт органического катализа и электрохимии  
им. Д.В. Сокольского, Алматы, Казахстан*

Промоотированные цеолитсодержащие катализаторы широко используются в нефтехимической промышленности в процессах конверсии углеводородов, к числу которых относится и крекинг углеводородов.

В представленном сообщении рассмотрено влияние гетерополикислот (ГПК) и многозарядных катионов на свойства цеолитсодержащих катализаторов крекинга. Катализаторы крекинга содержали 15% NaHY цеолита. В качестве матрицы и связующего использовали казахстанские таганскую и нарынкольскую глины, активированные  $H_2SO_4$ .

Катализаторы испытывали в крекинге изопропилбензола (ИПБ), керосино-газойлевой фракции (КГФ) с  $T_{кип.}=205-350^{\circ}C$  и вакуумного газойля (ВГ) с  $T_{кип.}=350-500^{\circ}C$ . Определяли активности контактов, подвергнутые термообработке при  $550^{\circ}C$  и  $750^{\circ}C$ . Реакцию осуществляли в микроимпульсном реакторе (крекинг ИПБ), и в реакторе с неподвижным слоем катализатора (ОСТ 38.01176-79) (крекинг КГФ, ВГ).

В качестве модифицирующих добавок испытаны  $SiMo_{12}$ -гетерополикислота (ГПК) и многозарядные катионы:  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ce^{3+}$  (1 масс. %).

Данными рентгенофазового анализа (DRON- 4x0.7 с Co-анодом) показано, что таганская глина относится к бентонитовым, содержит 65% монтмориллонита и обладает хорошими связующими свойствами. Нарынкольская глина, содержащая значительные количества мусковита и гидрослюды, относится к числу слюдистых и обладает повышенной термостабильностью. Различаются глины и катализаторы на их основе по величинам удельных поверхностей. Для таганской глины эти величины составляют 179 и 194  $m^2/g$  для нарынкольской 100 и 135  $m^2/g$ , соответственно.

Проверены 2 способа внесения ГПК. Способ 1 состоял в пропитке композиции из (NaHY+глина) ГПК с последующим формованием. В способе 2 ГПК вносили в предварительно активированную глину, а затем смешивали с NaHY. Показано, что катализаторы, приготовленные по способу 2, более активны и термостабильны.

После  $T_{обр} = 750^{\circ}C$  степень превращения ИПБ для катализаторов, приготовленных по способу 1, снижается на 9-15%, а по способу 2 при оптимальном содержании ГПК – всего на 3%. Катализаторы на основе таганской глины в присутствии ГПК более термостабильны, чем на нарынкольской. На основании данных

РФА и электронной микроскопии высказаны предположения о причинах различного влияния ГПК в способах 1 и 2.

Для предотвращения отравления цеолитсодержащих катализаторов серо- и азотсодержащими соединениями, входящими в состав сырья, исследовано влияние модифицирования многозарядными катионами. Показано, что введение катионов повышает активность и термостабильность контактов в крекинге ИПБ. Для катализаторов на таганской глине катионы можно расположить в последовательности:  $Fe^{3+} > Ce^{3+} \geq Cu^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+}$ . На нарынкольской глине наиболее эффективной добавкой является медь. Рассчитаны энергии активации и кажущиеся константы скорости в крекинге ИПБ. Отмечено понижение энергии активации при переходе к промотированным образцам.

Смешанные композитные катализаторы на основе таганской и нарынкольской глин, содержащие в качестве модифицирующих добавок ГПК и медь, проверены в крекинге КГФ и ВГ кумкольской нефти. На лучших образцах катализаторов на основе нарынкольской глины выход бензина при крекинге КГФ составил 58,2%, а при крекинге ВГ – 45%. Для катализаторов на таганской глине эти цифры составляют 53,2 и 41%, соответственно.

Несколько меньшие выходы бензина в случае крекинга реального сырья на катализаторах на таганской глине, возможно, связаны с распределением пор. Данными низкотемпературной адсорбции азота ("Accusorb") показано, что промотирование NaHY-цеолитсодержащих катализаторов на нарынкольской глине гетерополикислотой приводит к расширению области пор с  $R_{зф} = 50 \div 80 \text{ \AA}$  и сокращению области пор до  $50 \text{ \AA}$ , характерных для исходной нарынкольской глины. По данным электронной микроскопии внесение ГПК вызывает глубокое взаимодействие с компонентами глины, приводящее к образованию различных структур типа  $Mo(Si, Al)_2$ ,  $MoSi_2$ ,  $Ca_2SiO_4$ ,  $CaMoO_4$  и др. Расширение пор, по-видимому, положительно сказывается на крекинге крупных молекул углеводородов нефтяных фракций.

Исходная таганская глина по сравнению с нарынкольской содержит большее число мелких пор. Введение ГПК, не меняя области распределения пор, приводит к увеличению количества пор с  $R_{зф} < 50 \text{ \AA}$ , что определяет, очевидно, меньшую крекирующую активность этих контактов в крекинге углеводородного сырья.

Таким образом, промотирование NaHY-цеолитсодержащих катализаторов ГПК и модифицирующими катионами можно добиться повышения выхода бензина при крекинге КГФ и ВГ.

## КИНЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ ЦИКЛОАЛЮМИНИРОВАНИЯ ОЛЕФИНОВ $AlEt_3$ В ПРИСУТСТВИИ $Cp_2ZrCl_2$

**А.Т. Юлдашбаев, Л.В. Парфенова, С.В. Русаков, Л.М. Халилов, У.М. Джемилев**

Институт нефтехимии и катализа АН РБ и УНЦ РАН, Уфа, Россия

E-mail: [ink@anrb.ru](mailto:ink@anrb.ru)

В рамках программы изучения механизма реакции циклоалюминирования [1], нами проведен ряд экспериментов по исследованию кинетических закономерностей взаимодействия  $Cp_2ZrCl_2$  и  $AlEt_3$ , которые являются основными компонентами при формировании каталитически активного комплекса (\*), являющегося ключевым в реакции циклоалюминирования [2,3].

В настоящей работе нами расширен экспериментальный материал – получены данные кинетических исследований при различных температурах.

На рис.1 приведена зависимость изменения концентрации продукта циклоалюминирования от температуры системы  $AlEt_3-Cp_2ZrCl_2$ : с увеличением температуры скорость расходования олефина возрастает, что, по-видимому, связано с увеличением скорости образования ключевого интермедиата реакции – циклического пятичленного биметаллического комплекса состава  $Cp_2Zr(Cl)CH_2CH_2AlEt_2$  (рис.2.).

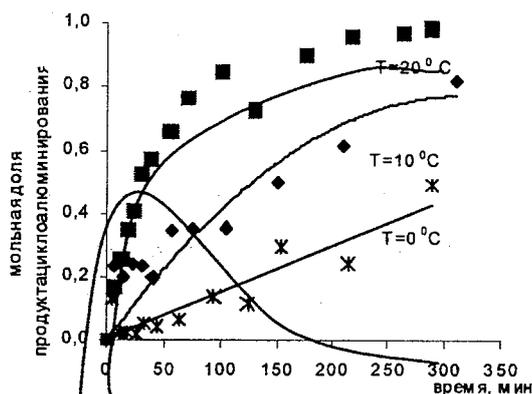


Рис. 1.

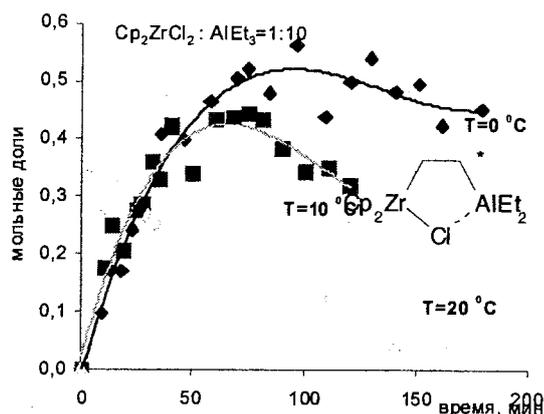


Рис. 2.

Таким образом, в работе выявлены основные закономерности поведения реакционной смеси в зависимости от температуры и рассчитаны величины энергетических барьеров активации элементарных стадий исследуемой реакции.

[1] У.М. Джемилев и др. // Изв.АН. Сер.хим., 1989, №2, с. 207.

[2] Л.М. Халилов, Л.В. Парфенова и др. // Изв.АН. Сер.хим., 2000, № 12, с.2086.

[3] С.В. Русаков и др. // Изв.АН. Сер.хим., 2001, №12, с.2229.

## РАЗРАБОТКА БЛОЧНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ С ПОНИЖЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ОТРАБОТАННЫХ ГАЗОВ ДИЗЕЛЬНЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ

Яшник С.А., Кузнецов В.В., Исмагилов З.Р., Данченко Н.М.\*, Денисов С.П.\*

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, пр. Акад. Лаврентьева, 5, Россия  
E-mail: zri@catalysis.nsk.su*

*\*Уральский Электрохимический комбинат, Новоуральск, Россия*

Для нейтрализации отработавших газов бензиновых и дизельных двигателей от монооксида углерода, углеводородов и оксидов азота с высокой эффективностью используются нанесенные Pt- и/или Pd- и/или Rh-содержащие катализаторы на основе керамических или металлических блочных [1,2] носителей. Большой интерес представляет разработка катализаторов с частичной или полной заменой благородных металлов на оксиды переходных металлов, которые являются дешевой альтернативой благородным металлам в качестве катализаторов глубокого окисления.

Среди оксидов переходных металлов оксиды меди и марганца имеют высокую активность в окислении СО и углеводородов [3,4], но более подвержены спеканию при высоких температурах и более чувствительны к отравлению соединениями серы, чем благородные металлы. Оксиды марганца по сравнению, например, с оксидом меди, характеризуются более низкой летучестью при высоких температурах в присутствии паров воды и слабо взаимодействуют с оксидом алюминия с образованием шпинели  $MnAl_2O_4$  [5]. С другой стороны, образование высокотемпературных соединений Mn и Al (например, гексаалюминатов разного состава) обеспечивает высокую стабильность Mn-Al-O-катализаторов на основе оксида алюминия, модифицированного добавками  $La_2O_3$ ,  $CeO_2$  и  $MgO$  [3,6].

Данная работа посвящена разработке блочного катализатора с пониженным содержанием благородных металлов для нейтрализации отработанных газов дизельных двигателей. В работе исследовано влияние содержания оксида марганца (0-10 мас.%) и благородных металлов (Pd или Pt, 0-1.0 мас.%) на активность катализатора в модельной реакции окисления метана.

Исследование активности как гранулированных, так и блочных с вторичным покрытием Mn-Al-O- катализаторов с добавками Pt или Pd в количестве 0.5-1.0 мас.% в реакции глубокого окисления метана показало, что катализаторы, содержащие  $MnO_x$  и Pd или Pt, проявляют большую активность в окислении метана, чем чистые Pt- и Pd-катализаторы. Наблюдаемый синергетический эффект, проявляющийся в

увеличении активности, наиболее ярко выражен при введении добавок Pt в Mn-Al-O-катализаторы, предварительно прокаленные при 500°C или 900°C (Рис.).

Учитывая, что при работе дизельных двигателей возможны локальные перегревы катализатора до 800-900°C за счет попадания и сгорания капель несгоревшего топлива на катализаторе, было исследовано влияние температуры (900°C) и времени (4-10 ч) прокаливания на активность катализатора в реакции окисления метана. Гранулированные Mn-Al-O-катализаторы с 0.5 мас.% Pd или Pt, практически не теряли своей активности после прокаливания при 900°C в течение 10 ч. При этом, температура 50%-ного превращения метана составляла ~360-375°C и ~400-405°C на модифицированных Pd или Pt Mn-Al-O-катализаторах, соответственно.

Предложенные составы блочных катализаторов обеспечивают достаточно высокую активность и термостабильность (до температур 900°C). Активность данных катализаторов не уступает активности промышленного Pt-Rh-катализатора.

Авторы признательны INTAS (99-1044) за поддержку.

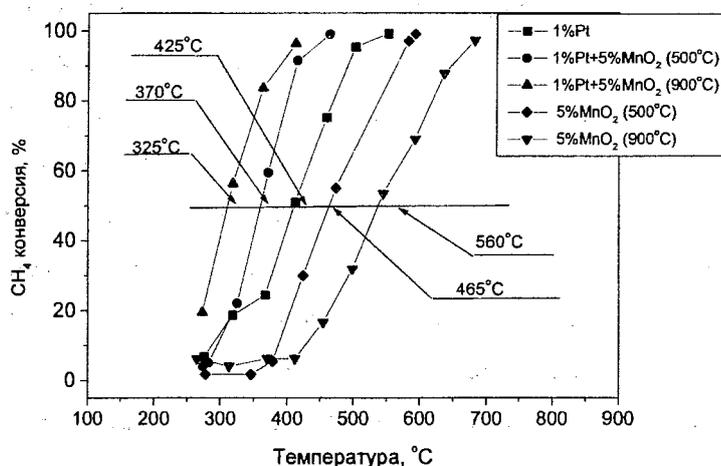


Рис. Температурные зависимости конверсии метана на блочных катализаторах.

1. Н.М. Попова. Катализаторы очистки выхлопных газов автотранспорта. - Алма-Ата: Наука, 1987. - 224с.
2. G.V. Chernich, Z.R. Ismagilov, R.A. Shkrabina, A.V. Kalinkin //Proceed 3-rd Int. Congress on Catalysis and Automotive Pollution Control, - Preprints Brussel, 1994, V.2, p.245-252.
3. Л.Т. Цикоза, З.Р. Исмагилов, Р.А. Шкрабина, и др. //в Сб. Семинара памяти профессора В.В. Поповского "Закономерности глубокого окисления веществ на твердых катализаторах", 2000, 22 Мая, Новосибирск, с.276.
4. S.A. Yashnik, L.T. Tsykoza, Z.R. Ismagilov, V.V. Kuznetsov, V.A. Ushakov. //3<sup>rd</sup> European Workshop on Environmental Catalysis 'Environmental catalysis. A Step forward' (Ed. G.Centi, P.Ciambelli), May 2-5, 2001, Maiori (Italy), p. 255.
5. B.R. Strohmeier, D.M. Hercules, J. Phys. Chem., V.88, 1984, p.4922.
6. Патент (РФ) № 2185238. Л.Т. Цикоза, С.А. Яшник, З.Р. Исмагилов и др.

## ZIRCONIUM COMPLEXES INCLUDING 2-INDENYLPHOSPHINE LIGANDS - PROMISING OLEFIN POLYMERIZATION CATALYSTS

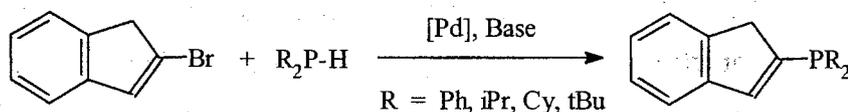
**Izmer V.V., Kazul'kin D.N., Ryabov A.N., Beletskaya I.P., Voskoboynikov A.Z.**

*Department of Chemistry, M.V. Lomonosov Moscow State University,  
Leninskie Gory, GSP-3, Moscow 119899, Russia  
E-mail: izmer\_slava@mail.ru*

For the last two decades chemistry of Group IV metallocenes exhibits a vigorous growth because of extraordinary catalytic activity of these compounds in olefin polymerization. It was shown that more electron-rich cyclopentadienyl (indenyl, fluorenyl) ligands in the coordination sphere of zirconium favor fast and efficient catalytic reaction. On the other hand, well-designed metallocene precursors involving substituents and/or bridges in definite positions of cyclopentadienyl (indenyl, fluorenyl) fragments can result in highly stereospecific polymerization because of space blocking of cationic zirconium center by these substituents. From this point of view, metallocenes including electron-rich organophosphorous(III) substituents in cyclopentadienyl ring could be of particular importance. However, synthesis of the respective indenyl ligands by interaction of indenyl-lithium salts with organophosphorous(III) halides has some limitations. Only isomeric 1(3)-P-substituted indenenes can be obtained in this way, while 2-alkyl(aryl)phosphido substituted analogues (including compounds with phosphorus bridge in position 2) are still inaccessible.

For the synthesis of 2-R<sub>2</sub>P substituted indenenes we have developed several synthetic procedures based on metal-catalyzed transformations of 2-bromo-1H-indene. Recently, Beletskaya, Kazankova et al. have reported Pd-catalyzed coupling of vinyl bromides with Ph<sub>2</sub>PSiMe<sub>3</sub> giving the respective diphenylphosphinoethenes in good yields. In our case, we have shown that 2-bromo-1H-indene also reacts with Ph<sub>2</sub>PSiMe<sub>3</sub> to form 1H-inden-2-yl(diphenyl)-phosphine (1) with 89% yield in the presence of Pd(II) complex.

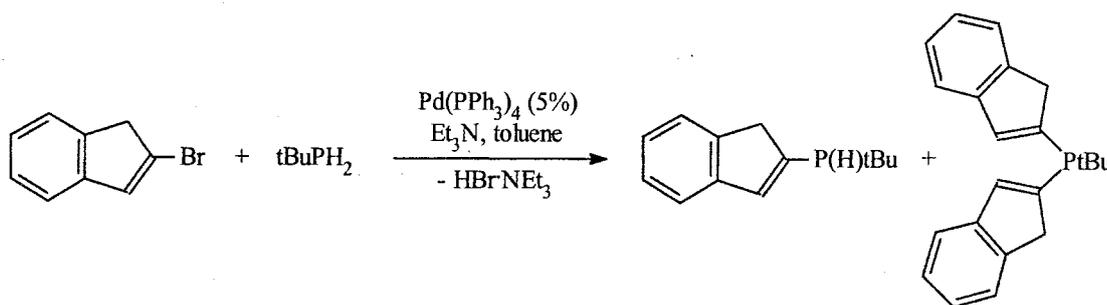
On the other hand, vinyl halides and triflates are known to react with Ph<sub>2</sub>PH in the presence of Pd catalyst and a base to form the respective cross-coupling products. We have shown that this procedure could be applied for the synthesis of 2-R<sub>2</sub>P substituted indenenes. Moreover, this reaction takes place for both Ph<sub>2</sub>PH and various dialkylphosphines. In this way, the desired phospho-indenenes with Ph<sub>2</sub>P, Cy<sub>2</sub>P, iPr<sub>2</sub>P substituents in position 2 were obtained in almost quantitative yields in the presence of Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> and Et<sub>3</sub>N as a base in toluene at reflux.



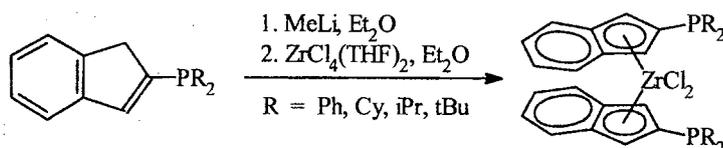
## PP-83

Analogously, we have shown, that in the best conditions 1H-inden-2-yl trifluoromethane-sulfonate reacts with dicyclohexylphosphine to form the respective 2-indenylphosphine in almost quantitative yield.

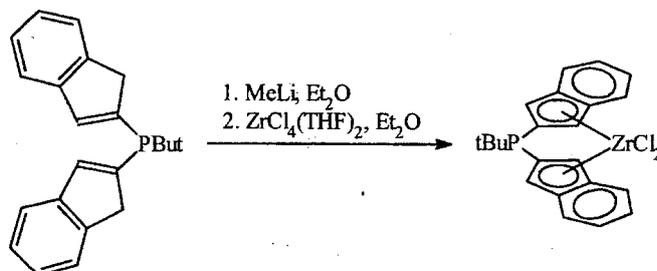
Synthesis of alkyl- and aryldi(indenyl)phosphines could be achieved using metal-catalyzed reactions of 2 eq of 2-bromo-1H-indene with primary phosphines. No examples of similar reactions with vinyl halides have been described so far. Moreover, the respective Pd-catalyzed reactions of primary phosphines with aryl halides proceed slowly and were applied either for aryl iodides or for primary alkylphosphines. In this study, we have found that  $t\text{BuPH}_2$  reacts readily with 2-bromo-1H-indene in the presence of  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  and  $\text{Et}_3\text{N}$  to form both mono- and di-substitution products in ratio which depends on the reagents ratio used.



Zirconocenes involving 2- $\text{R}_2\text{P}$ -substituted indenyl ligands were obtained using exchange reaction between  $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$  and the respective lithium-indenyls.



*Ansa*-zirconocene of  $C_s$  symmetry including  $t\text{BuP}$  bridge in position 2 of indenyls has been prepared from  $\text{ZrCl}_4(\text{THF})_2$  and di-lithium salts the respective ligand.



All newly synthesized organophosphorus compounds were isolated in good yields and unambiguously characterized by NMR spectroscopy and other analytical methods. *Bis*[2-(dicyclohexylphosphino)indenyl]zirconium dichloride and the above-mentioned *ansa*-zirconocene were characterized by X-ray crystal structure analysis.

# SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NOVEL Ni(II)-BASED ORGANOMETALLIC COMPLEXES

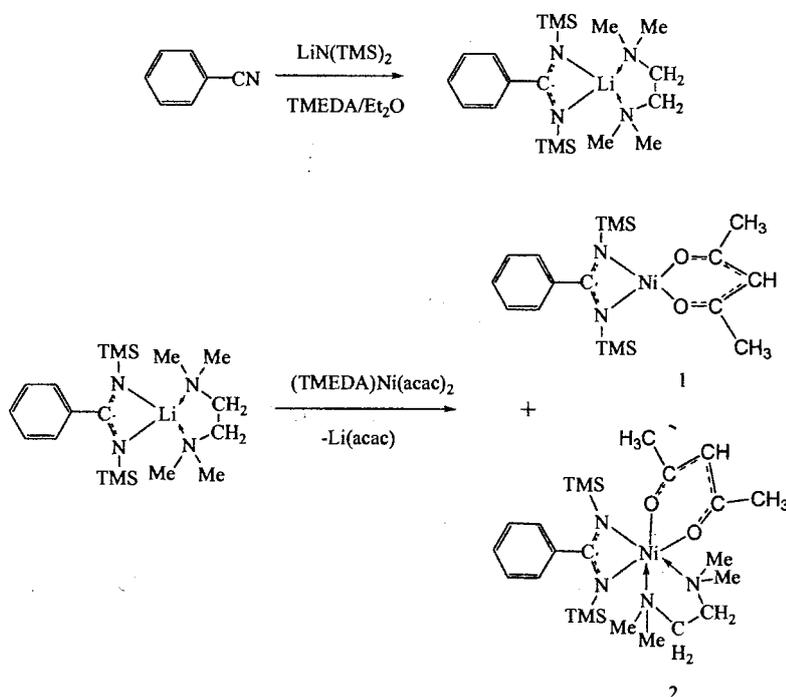
**E. Nelkenbaum, M. Kapon and M.S. Eisen**

*Department of Chemistry and Institute of Catalytic Science and Technology,  
Technion-Israel Institute of Technology, Haifa 32000, Israel  
E-mail: nelza@techunix.techion.ac.il*

Although early-transition-metal catalysts currently dominate in industrial polymerization processes, there has been a trend towards the development of catalytic systems based on late-transition-metals, which have the potential to yield polyolefins with unusual microstructures [1]. The reduced oxophilicity and hence the greater functional group tolerance of late-transition-metals relative to the early-transition-metals allows the copolymerization of  $\alpha$ -olefins with functionalized monomers [2].

Within the variety of ligation the chelating benzamidinate ancillary ligands have been described and used in the synthesis of the potential olefins polymerization catalysts. Regarding the previous results of designing new late-transition-metal catalysts we have raised the question concerning Ni(II) benzamidinate complexes acting as a promising precursors for the polymerization and copolymerization of olefins.

In this work we present the synthesis and X-ray structures of a new Ni(II)-based complexes bearing the N,N'-bis(trimethylsilyl)benzamidinate ligand.



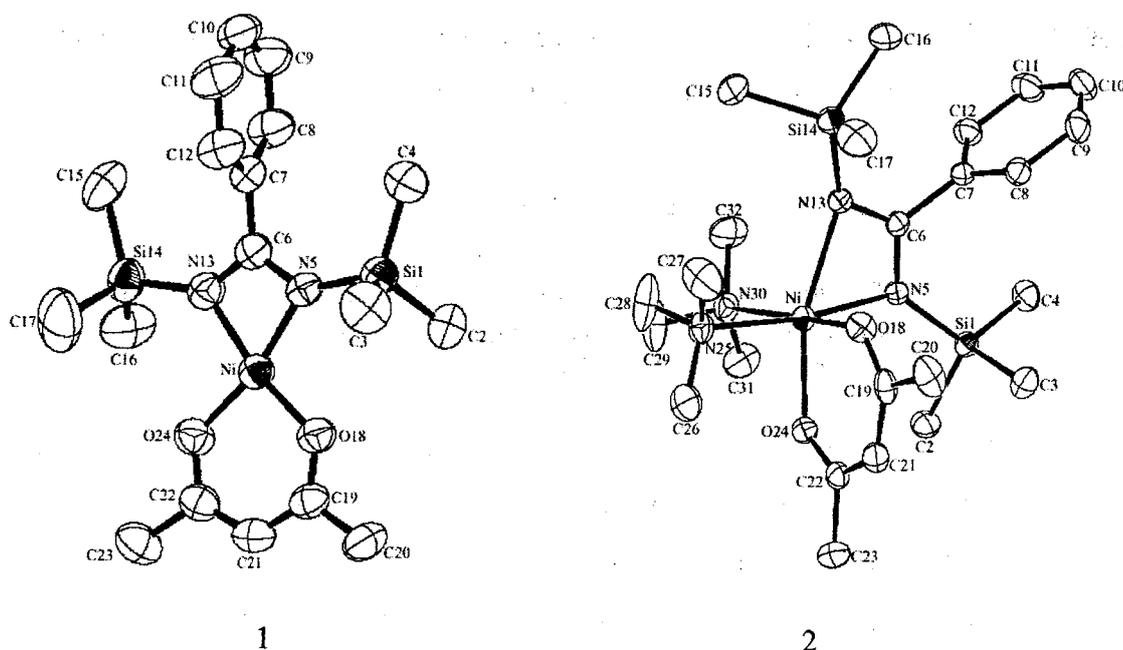


Fig. 1. X-ray structures of complexes N,N'-bis-(trimethylsilyl)benzamidinate–acetylacetonate Ni (II)

Methylation of these complexes with MeLi in ether solution have produced (benzamidinate)nickel dimer complex:

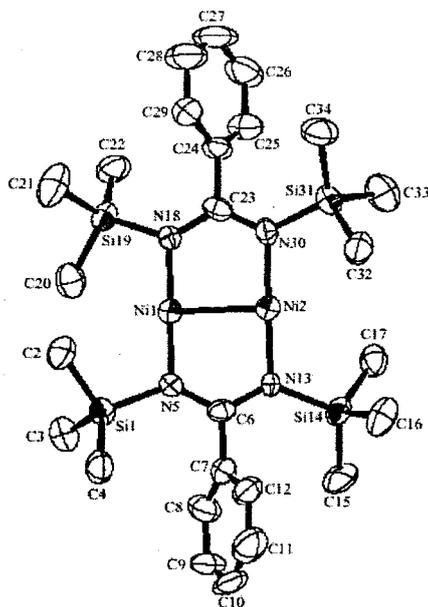


Fig. 2. X-ray structure of (benzamidinate)nickel dimer complex

[1] Ittel S.D., Johnson L.K., Brookhart, M., *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 1169- 1203 and refs. therein.

[2] Younkin T.R., Connor E.F., Henderson J.I., Friedrich S.K., Grubbs R.H., Bansleben D.A., *Science*, **2000**, 287, 460.

## КАТАЛИЗАТОРЫ ОЧИСТКИ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ ОТ ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЕЙ

Догадина Н.В., Корсукова А.В.

*Саратовский государственный университет, Саратов, Россия*

*E-mail: DogadinaNV@info.sgu.ru*

Дисперсные кремнеземы (диатомиты, трепелы, опоки и пр.) давно привлекают к себе внимание как сорбенты и катализаторы широкого спектра применения. Все эти минералы характеризуются развитой пористой структурой, достаточной механической прочностью, устойчивостью к воздействию кислот и щелочей, а также дешевизной и доступностью. От чистых глинистых минералов и дисперсных кремнеземов опоку выгодно отличает большая механическая прочность при значительной обменной емкости, что является немаловажным фактором для промышленного использования сорбента.

Установлено, что гальванический шлам, представляющий собой природный сорбент - кремнезем, состоит из оксидов кремния, алюминия, железа, кальция и магния, на которых адсорбированы медь, никель или хром.

При очистке сточных вод гальванических производств методом адсорбции тяжелых металлов на различных сорбентах образуется большое количество шлама, содержащего медь, никель, хром и другие металлы.

Известно [1], что в процессах очистки промышленных газовых выбросов от органических растворителей (бензола и толуола) применяются катализаторы, содержащие никель, медь, хром, цинк, магний, нанесенные чаще всего на оксид алюминия или оксид кремния.

В данной работе приведены результаты исследований по каталитической очистке газовых выбросов от бензола и толуола в присутствии отработанных гальванических шламов, содержащих 0,12-0,75 мас.% меди. В работе использованы гетерогенные медь-, никель- и цинксодержащие каталитические системы на природном носителе – опоке.

Исследования проводились на модельных паровоздушных смесях, близких по составу к реальным производственным газовым выбросам, содержащим 0,14-0,24 об.% органического вещества (толуол, бензол) в реакторе проточного типа.

Отработанный медьсодержащий сорбент перед испытанием выдерживался в токе воздуха при температуре 200-300°C в течение 1-2 ч [2].

## PP-85

Катализатор обеспечивает 100-процентную очистку газовых выбросов от бензола и толуола в интервале температур 250-350°C и объемных скоростях очищаемого газа 4500-10000 ч<sup>-1</sup> (таблица).

Установлено, что глубокое окисление толуола и бензола протекает на всех изученных катализаторах, содержащих медь, никель и цинк. Однако, наибольшая степень превращения толуола наблюдается в присутствии катализаторов 0,25-0,75 мас.% Cu/опока.

**Таблица.** Результаты испытаний предлагаемых катализаторов в процессе очистки газов от толуола и бензола

Содержание меди, мас.%	Концентрация толуола, об.%		Концентрация бензола, об.%		Степень окисления толуола, %
	Начальная	Конечная	Начальная	Конечная	
0,12	0,17	0,01	0,19	0,02	94,1
0,12	0,14	0,01	0,20	0,03	92,9
0,25	0,18	0,02	0,16	0,01	87,5
0,25	0,16	отсутств.	0,10	отсутств.	100,0
0,50	0,18	0,02	0,18	0,01	88,9
0,50	0,10	отсутств.	0,10	отсутств.	100,0
0,75	0,14	0,01	0,21	0,02	92,9
0,75	0,17	0,02	0,24	0,03	88,2

Таким образом, использование гальванических отходов, содержащих медь, никель и другие металлы, позволит сократить потребление этих дефицитных металлов в экологическом катализе, роль которого значительно возрастает в связи с ужесточением требований к газовым выбросам.

## ЛИТЕРАТУРА

1. *Попова Н.М.* Катализаторы очистки газовых выбросов промышленных производств. – Алма-Ата: Наука Каз. ССР, 1991. – 176 с.
2. *Кузьмина Р.И., Никифоров И.А., Кондрашова А.Н.* Применение отработанного сорбента в качестве катализатора очистки газовых выбросов // *Фундаментальные и прикладные исследования саратовских ученых для процветания России и Саратовской губернии.* Саратов: Изд-во СГУ, 1999. – С. 312-315.

## ПРИГОТОВЛЕНИЕ АЛЮМОНИКЕЛЬМЕДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПОДВЕРЖЕННЫХ ЭЛЕКТРОГИДРАВЛИЧЕСКОМУ УДАРУ

Иванова Ю.В., Ракитин С.А.

*Саратовский государственный университет, Саратов, Россия*

*E-mail: IvanovaUW@info.sgu.ru*

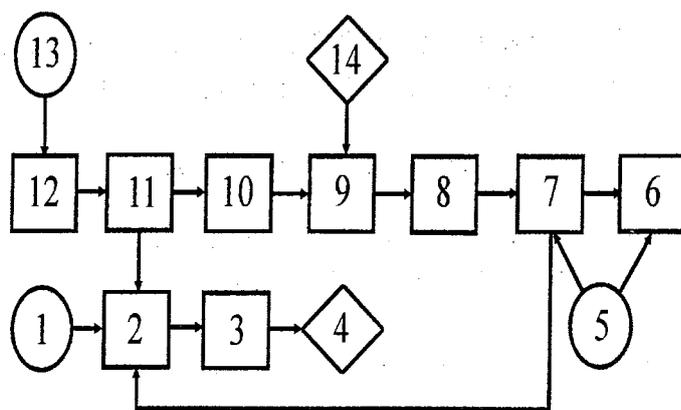
В данной работе рассматривается разработка новых, не содержащих благородных металлов высокоэффективных катализаторов очистки выхлопных газов автотранспорта. Актуальность работы определена необходимостью поиска дешевых катализаторов, получаемых из доступных компонентов и на основе простых технологий.

Влияние гидравлического эффекта на активность алюмоникельмедного катализатора исследовано при нанесении меди и никеля методом пропитки из водных растворов ацетата меди и нитрата никеля. Электрогидравлическому удару подвергалась гетерогенная система, включающая оксид алюминия и водные растворы солей активных металлов.

Установленный эффект повышения активности катализатора путем воздействия электрогидроудара на стадии формирования катализатора стимулировал исследование влияния экстремальных воздействий на традиционные нанесенные композиции экологического катализа, полученные путем нанесения активного компонента на оксид алюминия.

Для целевого воздействия на каталитическую систему использовано физическое явление, известное под названием электрогидравлического эффекта. Электрогидравлический эффект - это сложный комплекс явлений, возникающих при искровом разряде в жидкости: ионизация и разложение молекул вещества в плазме канала и возле нее; световое излучение канала разряда; мощные тепловые волны; интенсивное ультразвуковое излучение; пульсации парогазового пузыря; кавитационные процессы; импульсные магнитные поля.

Для приготовления катализаторов комплексной очистки газов от оксидов азота, углерода и углеводородов использована экспериментальная установка электрогидравлического удара (ЭГУ) типа ГХ-20,0-9 (рисунок).



**Рисунок.** Функциональная схема установки ЭГУ.

1 – блок защиты от тока и напряжения; 2 – блок управления; 3 – запоминающий осциллограф С1-79; 4 – высоковольтный усилитель; 5 – рентгеновская защита; 6 – химический реактор; 7 – разрядник вакуумный управляемый; 8 – емкостной накопитель разрядов; 9 – высоковольтный умножитель; 10 – высокочастотный трансформатор; 11 – высокочастотный преобразователь; 12 – источник питания высоковольтной части схемы; 13 – фильтр радиопомех; 14 – цифровой вольтметр.

Установка электрогидравлического удара типа ТХ-20,0-9 состоит из трех функциональных блоков. Основной блок включает: источник питания высоковольтной части схемы – 12; высокочастотный преобразователь – 11; высокочастотный трансформатор – 10; высоковольтный умножитель – 9; емкостной накопитель зарядов – 8; вакуумный управляемый разрядник – 7; блок управления – 2; химический реактор – 6. Сервисный блок установки обеспечивает безопасность оператора и состоит из рентгеновской защиты - 5 и узла защиты от тока и напряжения - 1, а также фильтра радиопомех - 13. Контроль за работой установки осуществляется с помощью блока контроля, состоящего из цифрового вольтметра В7-31 и запоминающего осциллографа С1-79. Обработка системы осуществлялась при варьировании межэлектродных промежутков от 1 до 30 мм при рабочем напряжении 25-30 кВ. Эффективное время воздействия – 1-2 мс.

Таким образом установлено, что использование ЭГУ при приготовлении алюмоникельмедного катализатора приводит к значительному увеличению активности катализатора комплексной очистки газовых выбросов от оксидов азота и углерода.

## ВЛИЯНИЕ СОСТАВА КОМПОЗИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ПРОЦЕСС ОКИСЛИТЕЛЬНОГО КРЕКИНГА МАЗУТА

**Магаева З.Т., Ибрашева Р.Х., Сулейменов М.А.**

*Казахский национальный университет им. аль-Фараби,*

*Алматы, Республика Казахстан*

*E-mail: ohtn@mail.ru*

Оптимизация процесса каталитического крекинга нефтяных остатков является актуальной задачей нефтеперерабатывающей промышленности вследствие дефицита среднедистиллятных фракций и уменьшающегося спроса на котельные топливо. Для ее успешного решения необходима разработка новых технологических способов осуществления крекинга, а также высокоэффективных и дешевых катализаторов из природного сырья. В настоящей работе установлены закономерности крекинга при 470<sup>0</sup>С мазута марки М-100 в 0,2% мас. суспензии с композитами из активированного чанканайского цеолита и нарынкольской глины в условиях непрерывной подачи суспензии в проточный реактор с объемной скоростью 1,0 час<sup>-1</sup>. Влияние соотношения компонентов в композитных катализаторах на выход продуктов крекинга исследованы при его проведении в присутствии в реакционной зоне добавок воздуха, подаваемого со скоростью 0,15 час<sup>-1</sup> (табл. 1).

Таблица 1.

Характеристики композитов		Выход продуктов крекинга, % мас.					
Конц. в композите активированного цеолита, % мас.	$S_{уд.}$ , м <sup>2</sup> /г	Газ	Бензин (до 185 <sup>0</sup> С)	Легкий газойль (185-350 <sup>0</sup> С)	Тяжелый остаток (после 350 <sup>0</sup> С)	Потери	Итого
0	11,8	2,8	2,0	33,9	62,3	0	101,0
5	-	1,9	1,2	48,8	48,4	0	100,3
10	20,5	0,9	0,9	61,0	37,5	0	100,3
13	-	1,2	1,1	77,2	20,3	0,2	100,0
14	17,7	0,8	1,1	85,7	11,9	0,5	100,0
15	-	1,1	1,1	67,8	29,9	0,1	100,0
20	17,2	1,3	1,3	54,1	42,8	0,5	100,0
50	-	1,3	1,1	43,5	53,5	0,6	100,0
80	-	1,4	1,0	36,5	60,8	0,3	100,0
100	9,1	1,1	0,9	32,0	65,6	0,4	100,0

Из табл. 1. следует, что оптимальным по выходу фракции легкого газойля является композит, содержащий 14% мас. цеолита, активированного при ионном обмене в растворе хлоридов лантана и аммония. Величины удельных поверхностей композитных катализаторов больше, чем у исходных глины и цеолита. Однако корреляции между значениями удельных поверхностей и крекирующей активностью до

## РР-87

легкого газойля для композитов различного состава не наблюдается. Следовательно, основным фактором, определяющим каталитические свойства исследованных композитов, является их химический состав. Результаты фракционной разгонки мазута марки М-100 показали, что в нем содержится 41,1% мас. остаточного легкого газойля и 57,7% мас. фракции, выкипающей при температуре выше 350<sup>0</sup>С. Из сопоставления этих значений с данными табл. 1 видно, что в продуктах крекинга как на активированном цеолите, так и на глине концентрация тяжелого остатка выше по сравнению с его содержанием в исходном мазуте. Это свидетельствует о различном механизме реакций, протекающих на композитных катализаторах и на составляющих их компонентах. Как видно из результатов, полученных при окислительном крекинге остаточного легкого газойля (табл. 2), как на глине, так и на цеолите в основном идет не процесс крекинга, а напротив, реакция конденсации молекул углеводородов, входящих в состав легкого газойля, в результате которой образуются высокомолекулярные углеводороды тяжелого остатка.

Таблица 2.

Конц. в композите активированного цеолита, % мас.	Выход продуктов крекинга, % мас.					
	Газ	Бензин (до 185 <sup>0</sup> С)	Легкий газойль (185-350 <sup>0</sup> С)	Тяжелый остаток (после 350 <sup>0</sup> С)	Потери	Итого
0	4,8	3,9	71,1	20,1	0,1	100,0
14	5,8	4,6	89,6	0	0	100,0
50	5,7	4,3	88,4	1,5	0,1	100,0
80	5,3	4,2	81,8	8,7	0	100,0
100	3,7	3,6	76,4	16,3	0	100,0

В присутствии 14%-ного цеолитсодержащего композита реакция конденсации углеводородов среднестиллятной фракции полностью подавляется. Таким образом, при окислительном крекинге мазута марки М-100 в 0,2%-ной суспензии 14%-ного цеолитсодержащего композита происходит симметричный распад молекул высокомолекулярных углеводородов с преимущественным образованием углеводородов среднестиллятной фракции.

## ПОЛИМЕРЫ ДИВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ ОЛИГОЭТИЛЕНГЛИКОЛЕЙ КАК МАТРИЦЫ ГЕТЕРОГЕННЫХ СВЕРХОСНОВНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

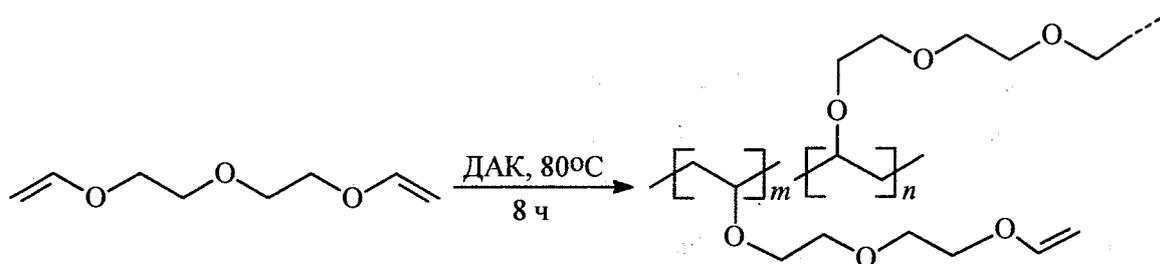
Морозова Л.В., Татарина И.В., Михалева А.И., Петрова О.В., Трофимов Б.А.

*Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН,  
664033 Иркутск, ул. Фаворского, 1, Россия  
E-mail: ol\_petr@irioch.irk.ru*

Повышенная каталитическая активность сверхоснований обусловлена связыванием катиона щелочного металла донорными фрагментами молекулы, разделяющим таким образом ионную пару сильного основания и повышающим активность его аниона в средах, слабо сольватирующих анионы [1-7].

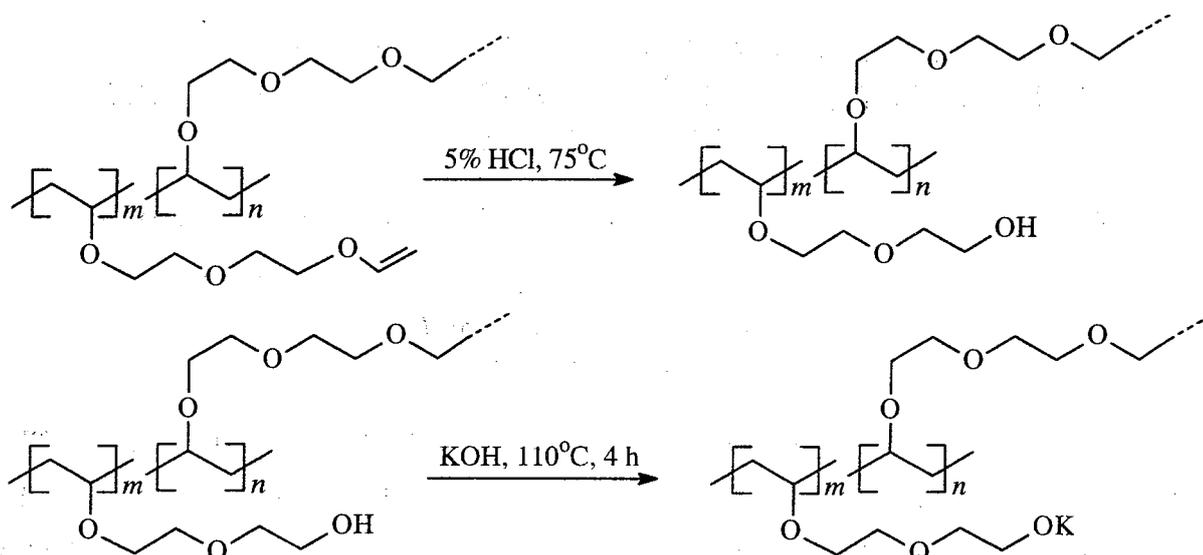
Дивиниловые эфиры олигоэтиленгликолей, например, дивиниловый эфир диэтиленгликоля (ДВДЭГ) впервые предложены нами для дизайна полимерных твердых сверхосновных катализаторов.

Ключевой стадией при этом является кросс-полимеризация дивиниловых эфиров олигоэтиленгликолей, формирующая крауноподобные наноразмерные полости, способные к фиксации катионов щелочных металлов.



Разработан простой и эффективный способ получения пористых порошкообразных, удобных для последующих модификаций полимеров ДВДЭГ с развитой поверхностью и регулируемой степенью сшивки макромолекул при полимеризации в среде инертного растворителя - изооктана. Пористость полученных полимеров ДВДЭГ достигает  $63 \text{ м}^2/\text{г}$ , размер пор -  $108\text{-}120 \text{ \AA}$  (10-12 нанометров), количество остаточных двойных связей - 30-45%.

Следующие этапы синтеза полимерных сверхосновных катализаторов - гидролиз поли-ДВДЭГ разбавленной HCl, количественно приводящий к высокогидрофильным гелям, и их взаимодействие с суспензией KOH (кипячение в толуоле), приводящее к полимерным нерастворимым алкоголятам.



Отмытые этанолом от непрореагировавшего KOH полимеры содержат до 5.6 – 13.1% K (26% от максимально возможного).

Полученные таким образом нерастворимые полимерные алкоголяты калия проявляют каталитическую активность в реакциях изомеризации пропаргиловых эфиров, в синтезе 2-метил-3-бутин-2-ола из ацетона и ацетилена по реакции Фаворского и винилировании гликолей.

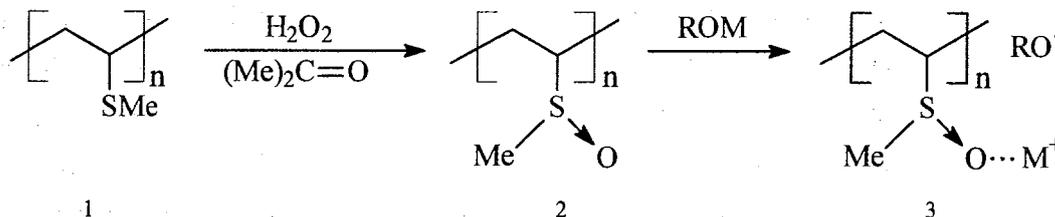
1. Б.А. Трофимов, А.И. Михалева, *N*-Винилпирролы. Новосибирск: Наука. 1984. 264 С.
2. Б.А. Трофимов, *Успехи химии*, **1981**, 50, 2, 248-272. *Chem. Abstr.*, 1981, 94. 522, 20795 s.
3. Б.А. Трофимов, *ЖорХ*, **1986**, 22, 9, 1991-2006. *Chem. Abstr.*, 1987, 106, 652, 77247 w.
4. В.А. Трофимов, *Sulfur Reports*, **1983**, 3, 3, 83-118.
5. В.А. Трофимов, *Z. Chem.*, **1986**, 26, 2, 41-49. *Chem. Abstr.*, 1986, 104. 224319 563, q.
6. В. Трофимов, N. Gusarova, L. Brandsma, *Main Group Chem. News.*, **1996**, 4, 1, 18-24.
7. Б.А. Трофимов, Гетероатомные производные ацетилена. Новые полифункциональные мономеры, реагенты и интермедиаты. М.: Наука. 1981, 319.

## ДИЗАЙН ТВЕРДЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СВЕРХОСНОВАНИЙ ДЛЯ КАТАЛИЗА РЕАКЦИЙ АЦЕТИЛЕНА

**Татарина И.В., Морозова Л.В., Михалева А.И., Петрова О.В.,  
Трофимов Б.А.**

*Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН,  
664033 Иркутск, ул. Фаворского, 1, Россия  
E-mail: ol\_petr@irioch.irk.ru*

В рамках разработанного нами общего подхода к созданию новых полимерных твердых сверхоснований для ускорения основно-каталитических реакций ацетилену получены макропористые полимеры винилметилсульфоксида (МВСО) **2**, способные к образованию полимерных оснований **3** за счет комплексообразования с гидроксидами и алколятами щелочных металлов:



M = Li, Na, K  
R = H, Alk

Формирование шитых трехмерных структур обеспечивается введением в полимеризата на стадии синтеза поли(винилметилсульфида) **1** сшивающего агента (например, дивинилового эфира диэтиленгликоля, 10-20%).

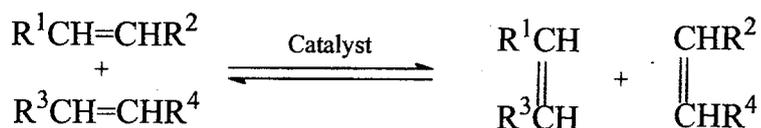
Проведено систематическое изучение каталитической активности новых комплексных полимерных сверхоснований в основно-каталитических реакциях ацетиленовых соединений. Показана принципиальная возможность их использования для катализа реакции прямого винилирования гликолей, изомеризации пропаргиловых эфиров в аллениловые, синтеза 2-метил-3-бутин-2-ола (МБ) из ацетилену и ацетону в среде ДМСО. В последнем случае каталитическая активность синтезированных оснований сопоставима с активностью КОН. Основными критериями оценки эффективности каталитического действия полимерных оснований в реакции этинилирования ацетону являлись выходы МБ и продолжительность действия катализаторов. Установлено, что новые катализаторы обеспечивают практически количественный выход МБ (до 93.7%) и, в отличие от КОН, работают несколько реакционных циклов.

## NOVEL ROUTES FOR THE FORMATION OF THE OLEFIN METATHESIS CATALYSTS IN HOMOGENEOUS SILICON-CONTAINING SYSTEMS

Chouvalova O.V., Bepalova N.B., Borisov R.S., Zaikin V.G.

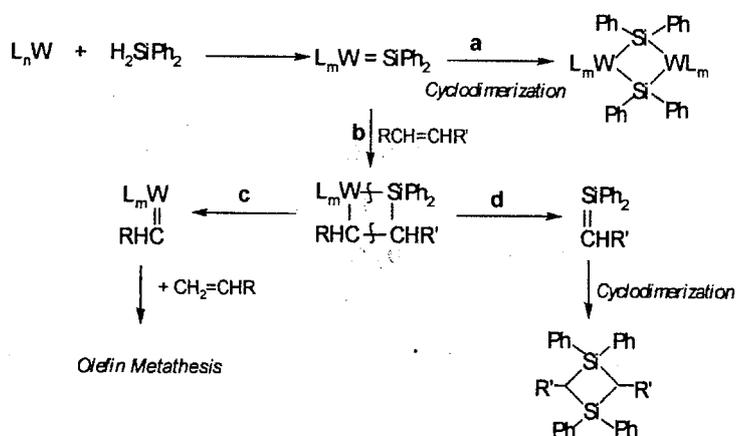
*A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, RAS,  
Leninsky prospect 29, Moscow, 119991, Russia  
E-mail: shuv@ips.ac.ru*

Olefin metathesis reaction is the interchange of alkylidene fragments between a pair of double bonds :



This reaction can be applied to the production of many organic and macromolecular products. This is largely due to the introduction of the well defined Mo and Ru – carbene catalysts developed by laboratories of Grubbs and Schrock. Nevertheless some of the catalyst systems where the initiator is generated during the reaction can be effective and much cheaper. Homogeneous catalytic systems  $\text{WCl}_6$  (or  $\text{WOCl}_4$ ) -  $\text{H}_2\text{SiPh}_2$ , where the initiators are generated *in situ*, can be applied for a number of olefin metathesis reactions: linear substrates with functional groups, RCM of functionalized unconjugated dienes and ROM of cyclic and bicyclic olefins containing O-, N-, Si –heteroatoms.

The results obtained for the catalyst systems allow to discuss the possibility of the unusual way for initiation of the reactions via metal-silylene intermediates - the analogs of metal-carbene species.



Metal-carbene and metal-silylene complexes have a lot of common features. Metal silylene complexes have the same electrophilicity as high valent metal-carbene complexes. More over metal-silylene complexes can produce metal-silacyclobutane intermediates by the reaction with unsaturated substrates (D. Tilley).

**КОМПЛЕКСНАЯ ИНФОРМАЦИОННАЯ ПОДДЕРЖКА НИОКР****Горбунова Е.А.**

*Институт катализа имени Г.К. Борескова СО РАН  
Институт экономики и организации промышленного производства  
E-mail: newkatya@yahoo.co.uk*

При создании новых технологических решений необходимо как можно раньше определить потенциальных потребителей технологии и систематически анализировать информацию об этих компаниях и их показателях, о конкурентоспособности их технологических решений, и степени присутствия на интересующем рынке. Маркетинговая оценка технологии особенно полезна в случае, когда идея еще только вступила в стадию разработки и требуется уточнить потребности конкретных компаний для получения эффективного конечного результата. Необходимо оценить потребности перспективных покупателей технологии, экономическую целесообразность создаваемого решения, временной интервал адаптации компании-потребителя к новой технологии.

В настоящем докладе рассматриваются возможности использования современных информационных источников в изучении рынка для технологии, характеризуется роль современных патентно-информационных продуктов в новом направлении информационной деятельности, именуемой «конкурентной разведкой», нацеленной на сбор разрозненных сведений о компаниях и переработкой их в систематизированные знания о потребностях рынка.



**ANNOTATIONS  
of the abstracts presented in  
Russian**

\*The affiliation  
and E-mail address  
of the presented  
author are only  
given.



## CATALYSIS IN FINE CHEMICALS SYNTHESIS (L-1)

**V.A. Semikolenov**, *Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia,*  
*semkoln@catalysis.nsk.su*

The key approaches to the design of the processes of fine chemical synthesis are observed. The individual steps consisting of the catalytic cycle are discussed. The mechanism of selective/stereoselective hydrogenation, isomerization, hydrogenolysis as well as acid-base catalysis is considered. The examples of the design of the catalytic processes of fine chemicals synthesis are presented.

## THE SUPPOTED BIMETALLIC CATALYSTS OF HYDROCARBON CONVERSION: THE MODELS OF ACTIVE COMPONENT, APPROACHES TO PURPOSEFUL SYNTHESIS

**Pakhomov N.A.**, *Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia,*  
*pakhomov@catalysis.nsk.su*

In the lecture a modern state of a problem in the field of research and preparation of the supported bimetallic platinum catalysts is considered. Models of active components of these type catalysts are given. They are based on ability of modifying additives to be reduced to the lowest degrees of oxidation (state including) up to a null valence and to interact with the supported platinum and the carrier.

All described in the literature and experimentally proved active components may be represented by five models. First two models are limiting variants when the additive does not interact chemically with the particles of active metal. Here the additive is present as an oxide phase (model I), or as particles of the metal not forming alloys with platinum in a volume (model II). The most interesting situation for reactions of hydrocarbon transformation, however, is the situation when there is a chemical interaction between active metal and the additive. In this case the active component may be represented by two alternative models (III and IV). The model III assumes

the interaction of the active metallic platinum species with the surface low-valent ions of modifying element. According to the model IV, the role of additives consists in formation of alloy. Thus in practice the mixed variant is frequently observed when part of the additive forms alloyed particles with platinum, and other part is reduced to the low-valence surface oxide (model V).

Existing distinctions in ability of modifying additives to form active components with platinum differing in the structure and composition make the development of the general theory of preparation of catalysts of the given class enough problematic.

In the lecture the common and specific principles of formation of the supported bimetallic catalysts at various stages of their preparation, including a stage of synthesis of impregnation solutions, are considered. Influence of conditions, ways and a sequence of deposition of precursors, conditions of thermal processing, activation and operation of catalysts in the process of formation of the supported alloyed particles are shown.

## X-RAY DIFFRACTION METHODS IN THE INVESTIGATION OF CATALYSTS (L-10)

**E.M. Moroz**, *Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia,*  
*Ella.Moroz@catalysis.nsk.su*

The possibilities of applying of X-RAY diffraction methods to the study of multicomponent highly dispersed systems (catalyst and supports) are examined. There are some X-RAY diffraction methods, which are used for investigation of well-crystallized systems: the method of qualitative and quantitative phase analysis, the method of determination of structural and substructural characteristics of the phase. Special X-RAY diffraction methods for investigation of highly dispersed materials are based on the integral analysis of the curve of the intensity of the X-RAY scattering: the method of radial electronic density distribution and the method of full profile analysis (RED and FPA). This

review shows the potentialities of the methods and presents the results of their using in order to obtain structural and substructural characteristics of the significant catalysts and supports: supported mono- and bi-metallic catalysts, alumina, carbon, spinels.

### **EXAFS-SPECTROSCOPY AND INVESTIGATION OF NANOMATERIALS (L-11)**

**D.I. Kochubey**, *Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia*, [kochubey@catalysis.nsk.su](mailto:kochubey@catalysis.nsk.su)

EXAFS-spectroscopy investigates high-dispersed catalysts and nanomaterials of complicated composition. The objects for investigation are X-ray amorphous and solid samples, i.e. the samples which can not be investigated by X-Ray diffraction structural methods. The method is used to study the structure of the local atom surroundings of the selected chemical element (coordination number, interatomic distance, Debye factor, type of the neighboring atom. Volume, surface or near-surface layers are analysed depending on the technique applied. The limitation of the method – investigation of the structure of the local atom surrounding starting from titanium, small range of the interatomic distances (not more than 8Å). Experimental methods of the investigations of nanomaterials using EXAFS-spectroscopy will be presented in the lecture.

### **MODELING OF THE KINETICS OF CATALYTIC REACTIONS (L-12)**

**A. Ermakova**, *Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia*, [anna@catalysis.nsk.su](mailto:anna@catalysis.nsk.su)

Mathematical modeling of catalytic reactions is of great importance in the designing of new chemical processes for the manufacture of valuable products, in solving the problems related to increasing efficiency and optimal control of existing industrial processes. Newly designed efficient catalysts should obviously not only shine at exhibition shelves, but being loaded

in a reactor, work efficiently to produce the target compounds. In order to solve successfully the tasks of reactor modeling and optimization, it is necessary to know the rate of chemical reactions on the particular catalyst. In other words, we need a set of mathematical equations describing in explicit form the dependence of the reaction rate from the variable parameters (concentration, partial pressure, partial fugacity, temperature and pressure) in the reactor. These equations are referred to as mathematical model of reaction kinetics or, simply, kinetic model.

Besides variable parameters, kinetic model includes other parameters determined by the reaction mechanism (reaction rate constants, rate constants of elementary reactions, activation energy). Currently, numerical values of these parameters can not be obtained by purely theoretical calculations. Experimental kinetic data for the given catalyst are needed for this purpose. Experiments help to specify (revise) suggested kinetic model and to quantify unknown parameters by adjusting (harmonizing) the experimental data with the suggested kinetic model. The content, adequacy, and predicting potential of the final product – conceptual kinetic model – depend on the used approach for model designing. At present, “kinetic designing”, i.e. development of adequate kinetic models, is the subject of original research. It is based on purposeful planning of kinetic experiments in order to obtain informative data file, on correct estimation of experimental error and data correction by statistic methods. Determination of numerical values of parameters – parametric identification – is based on appropriate mathematical, statistical and calculation methods. Computational approaches to parametrical identification depend essentially on the character of experimental data obtained with an ideal-stirred flow reactor, or an ideal plug flow reactor, or a closed reactor, etc. Indeed, mathematical equations describing the reactors of these types belong to different classes of

equations of mathematical physics. In some cases we deal with a set of differential equations with nonlinear right members, in others - with a set of nonlinear algebraic equations, which are implicit with respect to variable parameters measured experimentally.

The set of mathematical, computing and statistical methods used for parametrical identification is referred to in English as "estimator". This term can be translated into Russian as «идентификатор» ("identifier"). Modern computers are of primary importance in the realization and permanent perfection of the identifier.

Within the given time limits, the lecture will present in more detail the above methods for kinetic models designing.

#### MATHEMATICAL ASPECTS OF MODELING OF CATALYTIC REACTIONS DYNAMICS (L-14)

**N.A. Chumakova**, *Boriskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia,*  
*chum@catalysis.nsk.su*

Some methods of the theory of ordinary differential equations (ODEs) and computer science will be considered in application to mathematical modeling of the complex dynamics in kinetic models of catalytic reactions. The heterogeneous reaction of hydrogen oxidation on metallic catalysts is modeled by a three-dimensional system of nonlinear ODEs with fast, intermediate and slow variables being the concentrations of hydrogen and oxygen adsorbed onto the catalyst surface and oxygen dissolved into the subsurface layer of the metal, respectively. The assumption that the activation energies of the reaction steps depend on the state of the catalyst surface and subsurface layer is applied.

Examples of steady states multiplicity, bifurcations of periodic oscillations, parametric and phase portraits, maximal families of periodic and steady state solutions in a one-parameter two-dimensional subsystem will be done. We will discuss the phenomenon of "weakly

stable dynamics" of the global reaction rate. Its connection with both a strange attractor in the system considered and an influence of the global error in long-term numerical integration of ODEs as a source of stochastic effects will also be demonstrated.

#### THE ENZYMES AND BIOCATALYSTS DESIGN (L-15)

**S.N. Zagrebelny**, *Novosibirsk State University, Russia, snz@post.nsu.ru*

The enzymes as industrial catalytic agents have many advantages compared to usual catalysts widely used in chemical industry. They are much more effective in their catalytic action, don't need elevated temperatures and pressures, and are very specific to substrates and reaction pathway. All this results in decrease of energy and raw material consumption thus improving the economic indicators.

The enzymes could be used in various technological systems providing the possibility to conduct continuous processes even in the low water conditions which normally considered to be inconvenient for enzymatic reactions.

One of the advantages of enzymes as catalysts is the possibility of fine tuning the particular enzyme to some particular reaction. To date various techniques have been developed based on genetic engineering to modify the properties of the enzyme so that it could be made more stable at elevated temperatures, at special pH conditions, more suited to given substrate etc. Therefore, there is possibility to design the catalyst adapted to any particular reaction.

#### SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ZEOLITE- BASED NANOSYSTEMS USING BINUCLEAR RE AND MO COMPLEX PRECURRORS (OP-I-4)

**A.L. Kustov**, *Lomonosov Moscow State University, Russia, arkus@mail.ru*

Binuclear Re and Mo oxide nanoparticles stabilized in NaY matrix were prepared

using a conventional adsorption or incipient wetness technique from methanol solutions of  $\text{Re}_2\text{O}_3(\text{OMe})_6$ ,  $\text{ReMoO}_2(\text{OMe})_7$  and  $\text{Mo}_2\text{O}_2(\text{MeO})_8$  complexes followed by thermic decomposition. High dispersion of obtained oxide particles was evidenced by EXAFS, TPD- $\text{NH}_3$  and TPR- $\text{H}_2$  methods. Prepared catalysts were tested in model reactions of methanol oxidation.

#### **CATALYTIC SYSTEM "PLATINUM GROUP METAL – METALLIC SUPPORT" (OP-I-5)**

**Tupikova E.N.**, *Korolev Samara State Aerospace University, Russia,*  
*chem@ssau.ru*

The results of catalytic systems studies (Pt, Pd, Ir, Rh, Pt-Ir, Pt-Rh)/ $\text{Me}_x\text{O}_y/\text{Me}$ , where Me – aluminium, stainless steel or nickel and chrome steel, are presented. Catalytic activity structures on the surface of metallic support were synthesized using a method of autoclave thermolysis of complexes of platinum metals. It was shown that these systems show a catalytic activity in processes of complete oxidation, complete and selective hydrogenation of aromatic and olefin hydrocarbons, hydroisomerization and hydrogenolyses of alkanes. It was investigated the structure of the surface layers of catalytic systems.

#### **CONTROL OVER COUPLING OF CATALYST FORMATION, DEACTIVATION, AND REGENERATION PROCESSES AND THE CATALYTIC CYCLE ONES IN THE HECK REACTION WITH NONACTIVATED ARYL BROMIDES (OP-I-6)**

**Smirnov V.V.**, **Schmidt A.F.**, *Irkutsk State University, Russia,*  
*aschmidt@chem.isu.ru*

Simple catalytic system is reported capable of catalyzing effectively the reaction of bromoarenes with styrene in the air in the absence of any ligands. Quantitative yield of the product was achieved by the use of 0.04-1.6 mol%  $\text{PdCl}_2$ , 18%  $\text{HCOONa}$ , 112%  $\text{AcONa}$  and six-fold excess of

bromoarene (with respect to styrene) in DMF after 10 min at  $140^\circ$  or after 180 min at 100. Confirmation was obtained of the earlier reported assumption that colloid palladium particles formed in the course of the reaction are the main "reservoir" of catalytically active homogeneous Pd(0) complexes.

#### **MODIFYING EFFECT OF Mn AND Ce ON COPPER-CONTAINING CATALYSTS OF METHANOL DEHYDROGENATION (OP-I-7)**

**Vedyagin A.A.**, **Tsyrunnikov P.G.**,  
*Omsk Department of the Borekov Institute of Catalysis, Russia,*  
*zordos@mail.ru*

Modifying effect of manganese oxide and ceria was studied for copper supported on silica and carbon-like material Sibunit. The manganese oxide and ceria are not active in investigated reaction. For binary and ternary systems negative and positive modifying effects were observed in the case of Sibunit and silica, accordingly. The opposite modifying effects of manganese oxide and ceria could be explained by the different nature of their interaction with supports.

#### **THE ROLE OF SUPPORTS IN THE ETHYLENE GLYCOL CATALYTIC OXIDATION INTO GLYOXAL ON THE SUPPORTED SILVER CATALYSTS (OP-I-11)**

**Voronova G.A.**, *Tomsk Polytechnic University, Russia,*  
*voronovag@mail2000.ru*

The ethylene glycol catalytic oxidation into glyoxal on the supported silver catalysts has been studied. The effect of chemical composition and structure properties of synthetic and natural alumina-silica supports on the catalytic activity of supported silver catalysts has been shown. The method of supported silver catalysts preparation has been elaborated. The optimal chemical composition of supports has been determined. The most active catalytic system has been obtained on the base of 40%  $\text{SiO}_2$  and 60%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  support.

The correlation between the catalytic activity and the concentration of the acid Ag surface species has been established. The function of acid Ag surface species in the ethylene glycol oxidation mechanism has been suggested.

**DEVELOPMENT OF SOLID ACID CATALYST FOR ALKYLATION OF ISOBUTANE WITH BUTENES (OP-I-12)**  
**Lavrenov A.V., Duplyakin V.K., Paukshtis E.A., Balzhinimaev B.S., Omsk Department of Boreskov Institute of catalysis SB RAS, Omsk, Russia, lavr@incat.okno.ru**

Alkylation of isobutane with butenes is an essential process for production of the high quality gasoline. Sulfated zirconium oxide (SZ) has attracted considerable attention in the last few years due to its potential to form an active catalytic system to be used for hydrocarbon low-temperature conversion. In the present paper we present the characteristics of supported SZ on silica or alumina as a catalyst for alkylation of isobutane with butenes.

**THE INFLUENCE OF  $La_{1-x}A_xFeO_{3-y}$  (A=CA, SR) SUBSTITUTED PEROVSKITES MICROSTRUCTURE ON THEIR CATALYTIC PROPERTIES IN THE DEEP OXIDATION PROCESSES ( $CH_4$ , CO)**

**I.S. Yakovleva, L.A. Isupova, S.V. Tsybulya, G.N. Kryukova, G.M. Alikina, V.A. Rogov, V.N. Kolomiichuk and V.A. Sadykov**  
*Boreskov Institute of Catalysis SB RAS*  
*irga@catalysis.nsk.su*

XRD, BET, MDPD, TPR, and HREM were used to study the relation between the phase composition, real structure and catalytic properties of substituted  $La_{1-x}Ca_xFeO_{3-y}$ ,  $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-y}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) perovskites in CO/ $CH_4$  catalytic oxidation. Specific catalytic activity of samples in the reaction of CO/ $CH_4$  catalytic oxidation was found to correlate with the density of extended defects (interphase and intergrain

boundaries) and the amount of reactive oxygen easily removed by  $H_2$ -TPR at a middle temperatures.

**THE DIRECTED SYNTHESIS AND WAYS OF REGULATION OF POROUS STRUCTURE OF INDUSTRIAL MIX ALUMINIUM HYDROXIDE (OP-I-15)**

**Aptikasheva A.G., Lamberov A.A., Levin O.V., Egorova S.R., Kazan State Technological University, Russia, segorova@rambler.ru**

Structural characteristics of peptized industrial aluminium hydroxides are studied by method of low-temperature nitrogen adsorption. It is established, that in technological operations the basic transformation of aluminium hydroxides structure occurs by reorganization of primary structure of aluminium hydroxides; the mixture of aluminium hydroxides obtained by hot (slit shaped pores) and cold (cylindrical pores) precipitation results in formation of hydroxides with slit shaped pores; the process of increasing of wide porous component, probably, proceeds spontaneously (is more favourable thermodynamically), increasing of thin pores component requires the additional energy. The explanation of the observed phenomena is given on the basis of the offered mechanism of formation of industrial aluminium hydroxide porous system.

**THE INFLUENCE OF PRECALCINATION TEMPERATURE ON TURNOVER NUMBER FOR SUPPORTED PLATINUM AND PALLADIUM DEEP OXIDATION CATALYSTS (OP-I-16)**

**Chzhu D.P., Tsyurul'nikov P.G., Omsk Department of the Boreskov Institute of Catalysis, Russia, tsyr@mail.ru**

The effect of sharp increase of catalytic activity per one surface atom of metal (turnover number or T.O.N.) was revealed for catalysts Pt/MeOx and Pd/MeOx, where MeOx -  $Al_2O_3$ ,  $CeO_2$ ,  $ZrO_2$ , at the increase of precalcination temperature in air from

500 up to 700°C. This effect was established for model reactions of the complete oxidation of methane and n-pentane. For systems Pt/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pd/La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> the given effect was not observed. This phenomenon was associated with sintering of the supported metal at the increase of precalcination temperature. It was found, that one of the important factors accompanying change of T.O.N. for complete oxidation of hydrocarbons, was the increase of particles size of the supported metal.

The catalytic activity per one gram of catalyst decreased for all samples with increase of precalcination temperature.

#### **CO ISOTOPIC EXCHANGE REACTION OVER PT-RH/AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub> AND AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (OP-I-17)**

**Breeva N.V., Zhavoronkova K.N.**

*Mendeleev University of Chemical  
Technology, Moscow, Russia,  
lija7@cityline.ru*

The isotopic exchange reaction  $^{12}\text{C}^{18}\text{O} + ^{13}\text{C}^{16}\text{O} = ^{13}\text{C}^{18}\text{O} + ^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  has been studied over 0.4%Pt-0.1%Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. It was found, that two types of temperature dependence of specific catalytic activity ( $K_{sp}$ ) for Pt-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, as well as for  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> take place.

A concerted "four-center" mechanism for the exchange process at temperature <250°C on the Pt-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was proposed.

Mass spectrometric, chemisorption measurements have been employed.

#### **STRUCTURAL ORGANIZATION AND CATALYTIC PROPERTIES OF THE Cu<sup>2+</sup>-CONTAINING ZIRCONIUM DIOXIDE HYDROGEL (OP-I-19)**

**E.G. Kovalyova, A.B. Shishmakov,**

**V.G. Kharchuk, O.V. Kuznetsova,**

**I.N. Zhdanov, L.A. Petrov,**

**M.Yu. Yanchenko, L.S. Molochnikov,**

*Ural State Forest Engineering University  
Ekaterinburg, Russia, gek@mail.ur.ru*

The character of Cu<sup>2+</sup> - ions distribution on the surface of simple non-sulfated and

sulfated ZrO<sub>2</sub> hydrogels was studied by ESR spectroscopy. It is found that there are three types of Cu<sup>2+</sup>-compounds in a gels phase, namely, mononuclear Cu<sup>2+</sup>-complexes, their associates characterized by the increased local concentration of Cu<sup>2+</sup> ions and Cu<sup>2+</sup>-compounds giving no ESR spectra at the used frequency and temperature. The catalytic activity of different surface copper structures in the reaction of liquid-phase oxidation of trimethylhydroquinone (TMGQ) as a model of hydroxyarenes was determined.

It is found that the last-named Cu<sup>2+</sup>-compounds show the most catalytic activity in the TMGQ oxidation reaction. The data for the structural organization and catalytic activity of Cu<sup>2+</sup>-containing ZrO<sub>2</sub> hydrogels are compared to the corresponding dependences established for the earlier studied ones.

#### **ACTIVATED ALUMINIUM. REACTION WITH WATER AND ALCOHOLS (OP-I-20)**

**Basova I.A., Nizovski A.I., Bubnov A.V.**

*Omsk State Technical University, Russia,  
ofik@omsk.net.ru*

An interaction of aluminum and industrial alloys on its basis, activated with liquid metal alloy In-Ga, with water and alcohols is considered. It is shown that all used alloys interact with water and monatomic alcohols. Intermetallide, included in the structure of activated aluminum alloys, do not interact with water and alcohols.

#### **EFFECT OF PREPARATION CONDITIONS ON THE ACTIVITY OF Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CATALYSTS FOR DEEP OXIDATION (OP-I-21)**

**Lobyntsev E.A., Belaya L.A., Shitova N.B.,**

**Tsyruľnikov P.G., Omsk-Department of  
the Boreskov Institute of Catalysis SB RAS,  
Russia, tsyr@mail.ru**

This paper deals with the effect of platinum precursors and preparation conditions on the catalytic activity of catalysts for deep oxidation methane and CO. The platinum

precursors used in this work were  $H_2PtCl_6$ ,  $Pt(NO_3)_4$  and  $Pt_n(CO)_{2n}$ . The alumina was used as support. The catalysts were characterized by BET and  $H_2-O_2$ -titration. It was shown that the catalyst prepared from platinum carbonyl precursor were more active for the both reactions. This effect is connected with high platinum dispersity for these samples.

#### **SYNTHESIS OF MORDENITE-TYPE ZEOLITES USING VARIOUS SILICON AND ALUMINIUM-CONTAINING REAGENTS (OP-I-22)**

**Makhamatkhano R.A., Pavlov M.L., Kutepov B.I., Apkarimova G.I., Dzhemilev U.M.,** *Institute of Petrochemistry and Catalysis, Bashkortostan Republic Academy of Sciences and Ufa Scientific Centre of RAS, Russia, rest@mail.ru*

The wasteless, ecologically safe method for synthesis of zeolites of mordenite-type based on the use of wastes of crystal silicon production as a source of silicon was developed for the first time.

The possibility to obtain highly dispersed zeolite of mordenite-type (4-5  $\mu$ ) with the degree of crystallinity close to 100% with the use of sulfate aluminium solutions as aluminium-containing raw has been shown. Zeolites of mordenite-type with high mole ratio  $SiO_2/Al_2O_3=15-20$  are possible to be synthesized using various organic templates: monoethanolamine, isobutyl alcohol.

Hallosilicate with a structure of zeolite of mordenite-type was synthesized via crystallization of reaction mixture containing water solutions of silicate and sodium hydroxide and gallium nitrate.

Adsorbent was synthesized for acid gas media dehydration on the basis of highly dispersed zeolite of mordenite type and  $\gamma-Al_2O_3$  as a binder, surpassing known mordenite-containing adsorbent (40  $mg/cm^3$ ) by the adsorption properties (dynamic capacity to water vapors 45  $mg/cm^3$ ).

High catalytic activity of zeolites of mordenite type in decationated form was

shown for the first time in a synthesis of isoprenoid analogs of  $\alpha$ -tocopherol and linear dimers of  $\alpha$ -methylstyrene

#### **FORMATION OF OXIDE LAYERS CONTAINING TRANSITION METALS BY MICROARC OXIDATION (OP-I-23)**

**Khokhryakov Ye.V., Butyagin P.I., Mamaev A.I.,** *Institute of Physics of Strength and Material Science, Tomsk, Russia, atte@mail.tomsknet.ru*

The opportunity of formation of oxide catalytic layers on aluminium alloys by microarc oxidation is considered. The data on research of element composition of oxide layers and their morphology are given. The mechanism of formation of dispersible particles with participation of compounds from a solution and inclusion them in structure of the coatings are offered.

#### **THE INFLUENCE OF PRECURSORS AND PREPARATION CONDITIONS ON THE PROPERTIES OF Pt-Ru/SIBUNIT CATALYSTS FOR CO OXIDATION IN HYDROGEN RICH GAS MIXTURES (OP-I-26)**

**Shlyapin D.A., Snytnykov P.V., Tsyru'nikov P.G., Sobyenin V.A.,** *Omsk Department of the Boreskov Institute of Catalysis, Russia, dmitry\_shlyapin2@mail.ru*

A set of Pt-Ru/Sibunit catalysts was prepared and the activity of these catalysts in CO oxidation in hydrogen rich gas mixtures was determined.  $H_2PtCl_6$ ,  $Pt_n(CO)_{2n}$ ,  $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$  and ruthenium carbamide were used as a precursors of the Pt-Ru/Sibunit catalysts. Supporting of a ruthenium precursor and  $[Pt(NH_3)_4]Cl_2$  onto the surface of the Sibunit was performed by the impregnation from water solutions.  $Pt_n(CO)_{2n}$  and  $H_2PtCl_6$  was supported by adsorbing from acetone and water solutions respectively. The general content of Pt and Ru in catalysts was 0.5 % by mass. Besides the adsorption of the Pt precursors on Sibunit was studied.

$[Pt(NH_3)_4]Cl_2$  was found to be not adsorbed

on Sibunit. Also it is found, that the value of  $Pt_n(CO)_{2n}$  adsorption is more, than for  $H_2PtCl_6$ . It is revealed that the catalyst contained 0.2 % Pt + 0.3 % Ru was more effective than the other mixed catalysts. It was shown that the order of precursors deposition has a large influence on the catalytic activity.

#### **SYNTHESIS OF CATALYSTS BY METHOD OF ANODIC SPARK DEPOSITION (OP-I-27)**

**Vasilyeva M.S., Rudnev V.S., Tiyrina L.M., Kondrikov N.B., Gordienko P.S., Reshetar A.A., Far East National University, Vladivostok, Russia, sol@chem.dvgu.ru**

The traditional method of oxide catalyst formation is thermal decomposition of corresponding metal salts or hydroxides on the surface of previously prepared support. Method of anodic spark deposition represents certain possibility for synthesis of various high temperature oxide structures on metal surface.

In present work the effect of using of base  $Na_2B_4O_7$  electrolyte, containing salts of Mn(II), Mn(IV), Ni (II), Co (II), Fe (II) on formation, element and phase compositions, morphology of anodic spark coatings was investigated.

The possibility of using of anodic spark layers as catalysts and electrocatalysts was established upon studying their properties by a set of physical-chemical and chemical methods.

#### **CATALYTIC UNITS OF OXYGEN SENSORS (OP-I-28)**

**Tupikova E.N., Goryainova N.E., Yushina E.B., Korolev Samara State Aerospace University, Russia, chem@ssau.ru**

The catalytic elements of oxygen sensors are: potential generating electrochemical cell (PEC), forming the signal of functional dependence of EMF from oxygen partial pressure in complex gas mixtures, and catalytic block for preparing a gas probe and protecting of PEC. The functional

characteristics of PEC (the range of operating temperatures, dependence of EMF on composition, speeds and temperatures of gas streams, response time of sensor signal on changing of a composition of gas mixture) were determined. The effectivity of Pt, Pd, and Ir supported on the metallic porous block from MR catalysts in conditions modeling the working conditions of oxygen sensors is shown.

#### **PREPARATION OF LAYERED DOUBLE HYDROXIDES FROM SODIUM ALUMINIUM HYDROXYCARBONATE (DAWSONITE) (OP-I-29)**

**Starikova E.V., Tarasov K.A., Isupov V.P., Chupakhina L.E., Mitrofanova R.P., Novosibirsk State University, Russia, Katya@solid.nsc.ru**

Layered double hydroxides (LDHs) are widely used as catalysts and precursors for their preparation. Their general formula is  $[M^{2+}_{(1-x)}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$ , where  $M^{2+}$  -  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  etc,  $M^{3+}$  -  $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$  etc,  $A^{n-}$  - interlayer anions. In this work, a novel synthetic route to LDH has been investigated. It is based on topotaxial transformation of dawsonite  $NaAl(OH)_2CO_3 \cdot xH_2O$  into LDHs upon its interaction with aqueous solutions of salts of some metals. This allows one to obtain LDHs with the spinel ratio  $M^{2+}/Al = 1/2$  and avoid other disadvantages of the traditional coprecipitation method.

#### **STUDY OF THE EFFECT OF ALCOHOLS ON THE ACTIVITY OF CATALYTIC SYSTEM $[PPh_3]_4Ni +$ $BF_3 \cdot OEt_2$ IN LOW-MOLECULAR ETHYLENE OLIGOMERIZATION (OP-I-30)**

**Matveev D.A., Vil'ms A.I., Saraev V.V., Irkutsk State University, Russia, saraev@chem.isu.ru**

The activity of catalytic systems  $[PPh_3]_4Ni + BF_3 \cdot OEt_2 + ROH$  ( $R = Et, i-Pr, t-Bu, Bz$ ) in oligomerization of ethylene is studied depending on component ratio. It is

established that the dependence of catalytic activity on B/Ni ratio has extreme character for all used alcohol. The position of maximum of activity is displaced upon increasing of ROH/Ni ratio to the major values B/Ni. The magnitude B/Ni in extreme points grows in the following row: EtOH ~ BuOH < i-PrOH < t-BuOH. It is established that the promotion of catalytic systems is not connected with proton donation properties of alcohol.

**PREPARATION OF REFORMING CATALYST FOR AROMATIC HYDROCARBONS PRODUCTION (OP-I-33)**

**Dogadina N.V., Karyakin V.A., Rudenko V.A., Saratov State University, Russia, DogadinaNV@info.sgu.ru**

For the first time, influence of electrohydraulic blow on the properties of platinum-alumina catalyst for n-hexane aromatization is studied. It's found that under electrohydraulic treatment platinum hydrochloric acid reduces and forms surface centers active in n-hexane dehydrocyclization. The above effect significantly increases aromatic hydrocarbon yield.

**NATURE AND ACCESSIBILITY OF THE ACID SITES IN DEALUMINATED MORDENITES STUDIED BY FTIR OF ADSORBED ALKYL PYRIDINES (OP-II-1)**

**N.S. Nesterenko, V.V. Yushchenko, I.I. Ivanova, F. Fajula, Lomonosov Moscow State University, Russia, NSNesterenko@phys.chem.msu.ru**

Series of dealuminated by combination of calcinations and acid leaching procedures small-pore mordenites was prepared. Samples were characterized by chemical analysis, XRD, TPD<sub>NH3</sub>, IR and N<sub>2</sub> adsorption. In the series studied the increase of Si/Al ratio leads to the creation of mesopores and the increase of the contribution of Lewis sites with respect to Bronsted sites. The use of large bulky

molecules-substituted pyridines (Py, Lu, Coll, DTBPy, NPPy, TETPy) as probe molecules allowed to determine the accessibility of acid sites. The inaccessible sites were probed by CO. It was found that the accessibility of the acid sites increase with treatment severity.

**FMR OF METAL AND OXIDE NANOPARTICLES IN CATALYSTS: THE EFFECTS OF SUPERPARAMAGNETISM (OP-II-4)**

**M.M. Yulikov, O.N. Martyanov, V.F. Yudanov, Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Russia, yulikov@catalysis.nsk.su**

The effect of ferromagnetic resonance (FMR) line contraction with particle size decreasing is used to determine the particle-size distribution in ultra-disperse ferromagnetic powders. Previous model of de Biasi and Devezas (BD) is improved in order to include the high magnetic anisotropy case into consideration. Quite a good agreement between the model and the experimental data is achieved. Several spectral effects due to the superparamagnetism of nanoparticles are discussed. The analysis of FMR spectra is performed for several systems containing metal and oxide nanoparticles within the framework of the improved BD model.

**INVESTIGATION OF CRITICAL PHENOMENA IN REACTION OF CO OXIDATION OVER Pd(110): SURFACE RECONSTRUCTIONS, CHEMICAL WAVES AND OSCILLATIONS (OP-II-5)**

**A.V. Matveev, Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia, matveev@catalysis.nsk.su**

By means of temperature-programmed reaction, X-ray photoelectron spectroscopy and molecular beam technique the nature and reactivity of various forms of oxygen and CO have been investigated. Obtained results indicate that the chemically adsorbed surface oxygen species have the most reactivity. Based on the proposed

mechanism, chemical autowaves over the surface of catalyst and oscillations of the reaction rate were obtained within the narrow range of parameters, using simulations by Monte-Carlo technique. Surface reconstruction of Pd(110) plane (1×1) → (1×2) after adsorption of oxygen or CO molecules was taken in account. As a result elliptically stretched chemical waves could be seen in the course of modelling in close agreement with the known experimental data.

**STRUCTURE OF LOW-TEMPERATURE ZIRCONIA (OP-II-6)**  
**D.A. Zyuzin, E.M. Moroz, A.S. Ivanova, A.N. Shmakov, Borekov Institute of Catalysis SB RAS, Russia,**  
*zyuzin@catalysis.nsk.su*

Low-temperature samples of zirconium hydroxide and zirconia were studied by X-ray radial electronic density distribution (RED) method. Samples were obtained from aqueous solutions of zirconyl nitrate at pH 7 and 9, and then subjected to thermal treatment at 383K and 653K. It was shown, that low-temperature (383K) hydroxide represented nuclei of crystalline phase with the size of 10-15 Å, those near order structure resembled ZrO<sub>2</sub>. The thermal treatment at 653K resulted in the formation of mixtures of monoclinic and cubic phases of ZrO<sub>2</sub>, with the crystallite size of ~60 Å. The increased coordination numbers for Zr-O distances are observed.

**ETHYLENE GLYCOL OXIDATION INTO GLYOXAL. THE INFLUENCE OF REACTION MIXTURE AND INORGANIC PROMOTERS ON THE ACTIVITY OF CATALYSTS (OP-II-8)**

**Knyazev A.S., Vodyankina O.V.,**  
*Institute of Petroleum Chemistry SB RAS, Tomsk, Russia, kas854@mail.ru*

Under the influence of reaction mixture the Ag surface is drastically changed. Formation of microchannels and filament carbon deposits had been observed. Addition of inorganic promoters on the base

of phosphorous compounds allows to change the catalytic properties by increasing the catalytic Ag activity. The mechanism of surface reconstruction of promoted catalyst is connected with the high ionic conductivity of phosphorous-containing salts.

**STUDY OF METAL-PROMOTER INTERACTION IN RUTHENIUM CATALYST FOR LOW-TEMPERATURE AMMONIA SYNTHESIS (OP-II-10)**

**Yu.V. Larichev, B.L. Moroz, I.P. Prosvirin, S.N. Trukhan, V.I. Bukhtiyarov, Borekov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia,**  
*larichev@catalysis.nsk.su*

Mechanism of modification of electronic state of ruthenium having place during interaction between metal and promoter, and influence of this interaction on activity of this metal in reaction of ammonia synthesis have been studied. It was established, that when the sample was promoted by cesium there have place negative shift Ru3d in XPS spectra due to interaction metal-promotor. It was revealed considerable changes in action of promoter in the presence and absence of ruthenium particle on catalyst by combination of XPS and TPD.

**MECHANISMS OF FORMATION OF ADSORPTION AND OXIDE RECONSTRUCTIVE LAYERS DURING OXYGEN INTERACTION WITH Pd(110) SURFACE (OP-II-12)**

**A.I. Titkov, A.N. Salanov,**  
*Borekov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia,*  
*Titkov@catalysis.nsk.su*

Mechanisms of processes having place during interaction of oxygen with Pd(110) surface at pressure  $P_{O_2} = 10^{-6} - 10$  Pa and temperatures 400-1200 K have been investigated by thermal desorption spectroscopy (TPD) and mathematical modelling. It was established, that at low oxygen pressure ( $\leq 10^{-4}$  Pa) and

temperatures (<550 K) reconstructive chain structures (2×3)-1D and c(2×4) are formed on the surface of Pd(110), with increase of oxygen pressure ( $> 10^{-4}$  Pa) surface oxide film is formed. At high oxygen pressure ( $> 10^{-2}$  Pa) and temperatures (>550 K) surface oxide decompose and oxygen penetrate in the bulk of palladium.

**VOLTAMMETRY AS THE  
EVALUATION METHOD FOR  
CATALYTIC ACTIVITY OF  $\text{Cu}^{2+}$  -  
HYDROGEL OXIDE COMPLEXES IN  
HYDROXYARENES OXIDATION (OP-II-13)**

**Mikushina Yu.V., Kharchuk V.G.,  
Petrov L.A., Buldakova L.Yu.,  
Yanchenko M.Yu.,** *Institute of Organic  
Synthesis RAS, Ekaterinburg, Russia,  
Yanchenko@ihim.uran.ru*

The presence of hydrogels of IV group elements exert a great influence on the rate of oxidation of hydroxyarenes, especially with  $\text{Cu}^{2+}$  ions. By voltammetric methods was fixed the changing of redox-potentials both of hydroxyarene and Cu, contacting with these gels. The kinetic and voltammetric parameters are directly proportional.

**KINETIC OF AMMONIA OXIDATION  
REACTION OVER OXIDE  
CATALYSTS (OP-III-1)**

**E.F. Sutormina, V.A. Kuzmin, Boreskov**  
*Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk,  
Russia, selen@catalysis.nsk.su*

In this work we studied the kinetics of ammonia oxidation over ferrous oxide block catalysts modified with different amount of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . These catalysts are active in reaction of ammonia oxidation to NO and now are widely used in industry at the second stage. All experiments were carried out under industrial conditions ( $T=750-950^\circ\text{C}$ ,  $p=1\text{atm}$ ,  $U=0.3-0.9$  m/sec,  $C_{\text{inlet}}(\text{NH}_3)=1-9\%$ ). An on-line UV spectroscopic method has been developed for quantitative determination of ammonia, NO and  $\text{NO}_2$  concentrations. It was shown that reaction of ammonia oxidation over oxide catalysts is diffusion-

controlled: there is a dependence of reaction rate on linear gas velocity and slight dependence on temperature ( $E_a = 1.02$  kcal/mol), the reaction has first order for ammonia. All experimental data are in a good agreement with theoretical ones.

**DYNAMIC EFFECT IN  
HETEROGENEOUS CATALYSIS (OP-III-2)**  
**N.V. Lepekhina, A.A. Plackidkin,** *Tomsk  
Polytechnic University, Russia,  
vezunchick@yandex.ru*

In the work a new method for determination the acid-base properties of a catalyst surface is suggested. The method is based on recording the dynamic effect - a phenomenon occurring at interaction of atomic gases with the surface of a solid body. The method has no analogues, is free from restrictions existing in conventional techniques.

**ON THE KINETIC STUDY OF  
NATURAL GAS OXIDATION BY  
AEROSOL CATALYSIS  
TECHNOLOGY (OP-III-3)**

**M.A. Glikin, D.A. Kutakova, I.M. Glikina,**  
*East-Ukrainian National Universit,  
Severodonetsk Technological Institute,  
Ukraine, glikin@sdtcom.lg.ua*

A new way to development of the gasphase heterogeneous and catalytic processes - aerosol catalysis technology - is shown. At present it is well used for the processes of deep and partial oxidation of organic substances, the industrial and municipal wastes treatment, etc. These investigations are carried out in the flow-type reactor and in the gradientless reactor with vibrofluidized catalyst bed. We obtained the identical experimental data for both reactors. At present we are studying the process of deep natural gas oxidation in the gradientless reactor. Some kinetic characteristics of this process are considered.

**STEADY-STATE KINETICS OF  
PEROXIDASE OXIDATION OF  
ASCORBIC ACID IN THE PRESENCE  
OF INDOLE-3-ACETIC ACID (OP-III-4)**

**Rogozhina T.V., Rogozhin V.V., Yakutsk  
Medical Institute, Russia,  
vrogozhin@mail.ru**

Steady-state kinetics of ascorbic acid oxidation in the presence of indole-3-acetic acid (IAA) catalyzed by the horseradish peroxidase was studied. The values of the catalytic constants  $k_{cat}$  and  $K_m$  and inhibition constants  $K_i$  were determined at the pH from 4.5 to 7.0. Auxin was shown to inhibit the enzyme by competitive path by binding of one ascorbic acid molecule while peroxidase oxidation of two and more molecules of indole-3-acetic acid substrate displays noncompetitive nature of the inhibition. The possible mechanism of ascorbic acid oxidation in the presence of indole-3-acetic acid is suggested.

**OXIDATION OF METHANE IN  
QUARTZ AND CERAMIC TUBES (OP-III-5)**

**Slepterev A.A., Tsyru'nikov P.G.,  
Sal'nikov V.S., Omsk Department of the  
Boreskov Institute of Catalysis SB RAS,  
Russia, tsyr@mail.ru**

The homogeneous oxidation of methane with initial concentration up to 2,0% vol. in air was investigated at temperatures 750-1000°C. It is found that the oxidation of methane at high temperature in excess of oxygen goes through formation of carbon monoxide with selectivity up to 90%. The experimental kinetic dependencies of the methane conversion from the contact time, methane concentration, and temperature has determined.

**HOMOGENEOUS OXIDATION OF  
CARBON MONOXIDE IN CERAMIC  
TUBES (OP-III-5)**

**Slepterev A.A., Tsyru'nikov P.G.,  
Sal'nikov V.S., Omsk Department of the  
Boreskov Institute of Catalysis SB RAS,  
Russia, tsyr@mail.ru**

The kinetics of homogeneous oxidation of an intermediate oxidation product of

methane - carbon monoxide - was determined at concentrations interval of carbon monoxide up to 1,5% vol., at temperatures 750-1100°C, and at contact times 0,008 - 0,096 s.

**LOW TEMPERATURE LIQUID-  
PHASE OXYGENATION OF  
UNDECANE IN THE PRESENCE OF  
CATALYST BASED ON TRANSITION  
METAL COMPLEXES (OP-IV-1)**

**Bayahkmetova B.B., Shokorova L.A.,  
Zhubanov K.A., Moysa R.M.,  
Research Institute of New Chemical  
Technologies and Materials, Al-Farabi  
KazNU, Kazakhstan, Almaty,  
ludmila\_sh@nets.kz**

The kinetics of low temperature (30-50°C) liquid-phase oxidation of undecane by oxygen in the presence of catalyst based on cobalt(II) and copper(II) complexes modified by tin(II) compounds in non-aqueous solution have been investigated. The oxidation of undecane proceeds selectively to methyl-nonyl-ketone with conversion degree 15-20%. The results of investigation show that the studied Cu(II)-Sn(II) complexes demonstrated major activity than Co(II)-Sn(II) complexes. Kinetic and thermodynamic characteristics of the process have been determined.

**GALVANOCOAGULATIONAL  
TREATMENT OF THE  
PHENOLCONTAINING WATER  
SOLUTIONS (OP-IV-3)**

**Zhalsanova D.B., Batoeva A.A.,  
Ryazantsev A.A., Baikal Institute of Nature  
Management SB RAS, Ulan-Ude, Russia,  
abat@binm.baikal.net**

The results of galvanocoagulational removal of phenol and intermediate products of its oxidation - catechol, hydroquinone and n-quinone - from water solutions has been discussed. It is shown that full removing of the phenols is realized by sorption-catalytic mechanism. Catechol is practically completely oxidized by air oxygen to quinone, which then adsorbs on the iron hydroxides during galvanocoagulation and

is thereby eliminated from solution. Hydroquinone is completely oxidized, primarily to n-quinone, which is then decomposed under hydrogen peroxide action to carbonic acids, carbon dioxide and water.

#### **CATALYTIC NEUTRALIZATION OF LIQUID RADIOACTIVE ORGANIC WASTES OF ATOMIC PLANTS (OP-IV-5)**

**Karpenko B.I., Shevelev A.M., Pestryakov A.N., Ostrovskii Yu.V.,**  
*Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia, karpenko\_vita@mail.ru*

The presentation is devoted to the catalytic neutralization of liquid radioactive organic wastes of atomic plants containing organophosphorus compounds and radioactive nuclides by full oxidation of organic phase to harmless products and sorption of radioactive components on catalyst grain.

#### **STUDY OF CATALYTIC PROPERTIES OF Pt-CONTAINING CATALYSTS FOR N-PARAFFIN HYDROCARBONS CONVERSION (OP-IV-6)**

**Napalkov A., Djavadyan Y., Nazmutdinov D., Samara State Technical University, Russia, chtogr@sstu.edu.ru**

The work is devoted to synthesis and test of catalysts for isomerization of normal paraffin. A series of zeolite containing alumina catalysts impregnated with the solution of platinum compound was synthesized.

The synthesized catalysts were tested in reaction of n-hexane isomerization at microimpulsive plan with chromatographic analysis of reaction products.

It is experimentally revealed that the catalysts on the basis of super pure gel of aluminium hydroxide of the mark SB have higher isomerization activity.

#### **HETEROGENEOUS CATALYSTS OF EXHAUST GASES CLEANING (OP-IV-7)**

**Ivanova Yu.V., Chernyshevskii State University, Saratov, Russia, IvanovaUW@info.sgu.ru**

Raising of productivity along with environmental safety is one of the principal tasks of chemical industry. This problem cannot be solved without development and application of novel materials and technologies. The paper concerns copper- and nickel-containing catalysts with varying active component content.

#### **THE INVESTIGATION OF THE PROCESS OF ACETONE PRODUCTION BY DEHYDROGENATION OF ISOPROPYL ALCOHOL (PP-1)**

**Agamalieva F.M., Ajamov A.K., Azerbaijan State Oil Academy, Baku, Azerbaijan, AgamalievaFarida@mail.ru**

The analysis of publications devoted to this method of acetone production was fulfilled. It was revealed that the high process temperature (500-550°C) and low alcohol conversion were the main shortcomings of the process. It has been shown by thermodynamic investigation that acetone can be also obtained at low temperatures. The choice of the catalyst is of great importance. Based on the preliminary data it was established that the process of dehydrogenation of isopropyl alcohol has to be carried out on Me/MeO catalysts. The appropriate industrial catalyst was chosen. The process temperature changed in the interval of 100-300°C, contact time – 0,5-2,0 sec. The acetone yield was from 52 to 75%.

According to the fulfilled investigation it is stated that maximum acetone yield can be obtained at 200-275°C and contact time of 0,75-1,5 sec.

**OXIDATIVE P-O COUPLING OF  
WHITE PHOSPHORUS WITH  
PHENOL IN THE PRESENCE OF  
IODINE-CONTAINING CATALYTIC  
SYSTEMS (PP-2)**

**M.B. Aliev, F.Kh. Faizova,**

*R.R. Abdreimova, Institute of Organic  
Catalysis and Electrochemistry, Almaty,  
Kazakhstan, abdreimioce@nursat.kz*

The oxidative P-O coupling of white phosphorus with phenol, yielding triphenyl phosphate, occurs under oxygen atmosphere in the solutions of mixed catalytic systems, FeCl<sub>3</sub>-I<sub>2</sub> and NaNO<sub>2</sub>-I<sub>2</sub>. A mechanism of this reaction has been proposed based on the detailed kinetic and potentiometric studies. Relevant steps of the P<sub>4</sub> conversion may be considered: (i) the oxidation of P<sub>4</sub> by I<sub>2</sub> to produce P<sub>4</sub>I<sub>2</sub>; (ii) the aroxylation of these species to form a series of iodophosphoroxides through a fast cascade of electron-transfer processes, and, finally, (iii) the phenolysis of the final product of this reactions sequence resulting in triphenyl phosphate. An important role in carrying out the reaction in the expected way is played by the continuous oxidation of HI formed by NaNO<sub>2</sub> or FeCl<sub>3</sub>, and the subsequent reoxidation of NO or Fe(II) by oxygen. These oxidative steps are fundamental since they give back in the catalytic cycles all the components of the mixed systems I<sub>2</sub>, NaNO<sub>2</sub> and Fe(III), respectively.

**ELECTROCATALYTIC  
HYDROGENATION OF 3-  
CYANOPYRIDINE (PP-4)**

**Z.M. Astafieva, Institute of Phytochemistry  
Ministry of Education and Science,  
Karaganda, Kazakhstan,  
arglabin@phyto.kz**

The electrocatalytic hydrogenation of 3-Cyanopyridine on skeleton nickel catalyst was studied. The selective hydrogenation of C-N-group proceeds on "poisoned" nickel catalyst. The optimal conditions of electrocatalytic hydrogenation of 3-Cyanopyridine to 3-Pyridylmethylamine were found. The structure and purity of

obtained product were confirmed by IR-spectroscopy and GLC methods.

**ELECTROCATALYTIC  
HYDROGENATION OF PYRIDINIC  
ALKALOIDS (PP-5)**

**Z.M. Astafieva, L.A. Mussina, Institute of  
Phytochemistry Ministry of Education and  
Science, Karaganda, Kazakhstan,  
arglabin@phyto.kz**

The electrocatalytic hydrogenation of pyridinic alkaloids anabesine and nicotine on skeleton nickel catalyst was studied and the optimal conditions of electrocatalytic hydrogenation of these compounds were determined. The structures of hydrogenated alkaloids were confirmed by IR- and NMR-spectroscopy methods.

**ISOMERIZATION OF N-HEXANE ON  
ZEOLITE CONTAINING  
Pd-CATALYSTS (PP-6)**

**Autanov A.M., Shaymerdenova M.K.,  
Zakarina N.A., Sokolskii Institute of  
Organic Catalysis and Electrochemistry,  
Almaty, Kazakhstan, orgcat@nursat.kz**

The dependence of activity and selectivity of Pd-catalysts in n-hexane isomerization reaction on zeolite nature (ZSM-5,  $\beta$ , mordenite) and precursor of active metal on matrix of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and natural clays is investigated. It was shown that activity of Pd-catalysts depends on the nature of modifying zeolite (Pd/ZSM-5>Pd/Mordenite>Pd/ $\beta$ ), dispersion of metal phase and distribution of acid centers.

**CATALYTIC DESTRUCTION OF  
WASTE WATER ORGANIC  
IMPURITIES ON Fe-PILLAR  
MONTMORILLONITE (PP-7)**

**Badmaeva S.V., Baikal Institute of Nature  
Management SB RAS, Ulan-Ude, Russia,  
shan@binm.baikal.net**

The Fe-pillar montmorillonite (Fe-MM) was prepared by intercalation Mukhortala (Buryatiya) montmorillonite with Fe (III) – polyhydroxycomplexes.

The surface area after calcination at 500°C

as determined by the BET N<sub>2</sub> sorption method is 115 m<sup>2</sup>/g, average pore size is 84, 13 Å. The kinetics of dye oxidation by hydrogen peroxide on Fe-MM is studied at pH 2-5. The reaction orders on reagents and catalyst are determined.

**ACID DECARBOXYLATION OF  
2,4-DINITROPHENYLACETIC ACID  
(PP-8)**

**Baidakova L.K., Azeev V.N.,  
Semenov B.B., Rodionov I.L.,  
Smushkevich Yu.I., Mendeleev University  
of Chemical Technology, Moscow, Russia,  
semenovb@mail.ru**

Methods of "double use" of poly-nitrated compounds are of great importance now. In view of the fact we deemed it to be interesting to enhance synthetic potential of the methods. We used 2,4-dinitrophenylacetic acid, which can be readily obtained from commonly available starting materials, as model compound.

**PECULIARITIES OF ETHANE  
TRANSFORMATION ON  
CHROMIUM-PHOSPHATE  
CATALYSTS (PP-9)**

**Barenblat I.O., Golub N.P., Gomonay  
V.I., Szekeresh K.Ju., Uzhgorod National  
University, Uzhgorod, Ukraine  
homonaj@univ.uzhgorod.ua**

Chromium-phosphate has been synthesized and studied by chemical and physical-chemical methods (RPA, DTA and IR-spectroscopy). The sample acidity and acid centres distribution have been studied. The catalytic properties were studied in the reaction of ethane oxidation in a running plant under stationary and non-stationary conditions. The main products of the reaction are ethanol, ethane, acetic acid, CO and CO<sub>2</sub>. The reaction conducting under non-stationary conditions testifies to the fact, that CO and CO<sub>2</sub> are the products of ethane interaction with the active form O<sup>2-</sup> and ethanol interaction with the less active form O<sup>-</sup>.

**CATALYTIC GENERATION OF  
ALKYLHYPOCHLORITES FROM  
CCl<sub>4</sub> AND ALCOHOLS EFFECTED  
BY Mo AND V COMPLEXES AND A  
FURTHER OXIDATION OF ALKANES  
IN THEIR PRESENCE (PP-10)**

**R.Yu. Burangulova, Yu.Yu. Lavrentieva  
R.I. Khusnutdinov, N.A. Schadneva,  
Institute of Petrochemistry and Catalysis,  
Bashkortostan Republic Academy of  
Sciences and Ufa Scientific Centre of RAS,  
Russia, ink@anrb.ru**

An oxidation of alkanes, cycloalkanes and alkylaromatic compounds was carried out with the use of alkylhypochlorites (ROCl) generated in situ from CCl<sub>4</sub> and alcohols under the effect of molybdenum and vanadium: Mo(CO)<sub>6</sub> and VO(acac)<sub>2</sub> to give ketones and acids (60-86 % yield).

**SYNTHESIS, MODIFICATION,  
PHYSICO-CHEMICAL AND  
CATALYTIC PROPERTIES OF HIGH-  
SILICA ZEOLITE (PP-11)**

**Velichkina L.M., Institute of Petroleum  
Chemistry, Tomsk, Russia, dmeps@ipc.tsc.ru**

The Zeolites of ZSM-5 type were synthesized and the catalysts on theirs basis were prepared to be used in the process of the ennobling of a straight-run gasoline fraction of the crude oil. The influence of the pretreatment and introduction of various metals on the properties of zeolite-containing catalysts has been studied. The methods to increase the yield of the desired product, i.e. high-octane gasoline, have been shown.

**STUDY OF MASS TRANSFER ON THE  
PLATINUM GAUZES IN REACTION  
OF HYDROGEN AND AMMONIA  
OXIDATION (PP-12)**

**Vostrikov Z.Yu., Sutormina E.F.,  
Kuzmin V.A., Boreskov Institute of  
Catalysis, Novosibirsk, Russia,  
kva@catalysis.nsk.su**

In this work we studied the reaction of hydrogen and ammonia oxidation on woven and bound platinum gauzes to compare

mass transfer coefficients and temperatures for these types of gauzes. All experiments were carried out under industrial conditions. It was shown that values of mass transfer coefficients do not depend on gauze type. Studied reactions are diffusion-controlled and experimental data are in a good agreement with theoretical ones. The temperature of platinum gauzes was determined in reaction of hydrogen oxidation. Its value is closed to that calculated using equation of thermodiffusion, radiation and Luis number.

#### **THE FEATURES OF USING OF HONEYCOMB OXIDE BLOCKS AS A CATALYST IN THE PROCESS OF AMMONIA OXIDATION (PP-14)**

**Golovnya E.V., Telyatnikova T.V.,**  
*"ALVIGO-M" Ltd., Moscow, Russia,*  
*catalin@online.ru*

A number of experiments were conducted in order to find out some features of ammonia oxidation process. Different types of catalytic systems including honeycomb oxide catalysts were investigated at the laboratory-scale flow-through plant, ammonia conversion rate and NO<sub>x</sub> yield being measured according to the standard methods.

Analysis of experimental data allowed to formulate the way to determine optimal configuration of two-stage catalytic system in industrial plants for non-concentrated nitric acid production.

#### **CATALYTIC STAGE TRANSFORMATION IN COMPLEX COBALT-CONTAINING SYSTEMS (PP-15)**

**Golub N.P., Barenblat I.O., Gomonay V.I., Szekeresh K.Ju.,**  
*Uzhgorod National University, Uzhgorod, Ukraine,*  
*homonaj@univ.uzhgorod.ua*

Catalysts on the basis of magnesium phosphate and cobalt phosphate have been synthesized and their physical-chemical and catalytic properties in the reaction of stage oxidation have been studied. Complex

magnesium-cobalt-phosphate systems were obtained by the method of precipitation from the corresponding nitrate salts. The products of stage oxidation on polygenic phosphates are ethylene, carbon mono- and dioxides. Catalyst composition substantially influences their concentration. Magnesium phosphate directs the process of stage transformation predominantly in CO<sub>2</sub> and the incomplete oxidation products output is considerably smaller. Introducing certain quantities of cobalt phosphate into the composition of magnesium phosphate catalyst contributes to the change of active surface centres nature, that promotes the change of process direction to the formation of ethylene.

#### **COMPUTER-AIDED MODELLING OF REFORMING PROCESS ON THE BASIS OF TWO-LEVEL LUMPING (PP-17)**

**A.A. Dzhunusova, N.M. Ostrovskii**  
*Omsk State University, Russia, aikend@mail.ru*

It is appropriate for mathematical modeling of catalytic reforming process to combine the schemes of conversion of individual and group reaction components. Two levels of lumping are proposed that provide more flexible model, which can be used for computer programs like "computer assistant for production manager".

#### **COMPARATIVE TESTS OF INDUSTRIAL AND PERSPECTIVE CATALYSTS OF HYDROTREATING OF SOLAR OIL (PP-18)**

**Y. Eremina, V. Konovalov,**  
*Samara State Technical University, Russia,*  
*chtogr@sstu.edu.ru*

For determination of comparative activity of industrial and perspective catalysts of hydrotreating of solar oil a series of samples was tested at laboratory flowing plan under hydrogen pressure. The best hydrogenating and hydrodesulfurating activity have been shown for two samples of industrial catalysts and one perspective.

**DESIGN OF EFFECTIVE CATALYSTS  
FOR RNA HYDROLYSIS (PP-19)**

**Zhdan N.S., Kuznetsova I.L.,  
Silnikov V.N., Zenkova M.A.,** *Novosibirsk  
Institute of Bioorganic Chemistry, Russia,  
NSZhdan1@yandex.ru*

To create the catalysts that cleave phosphodiester bonds in nucleic acids with high efficiency and hydrolytically a series of tripeptides LH1-LH6 modelling catalytic centers of natural PHK-hydrolyzing enzymes was synthesized. The compounds of LHn series possess hydrolytic activity to phosphodiester bonds within CpA sequences in single-stranded regions of RNA. The primary data shows the correlations between structures of synthesized peptides and their RNA-cleavage activity

**THE INFLUENCE OF V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SiO<sub>2</sub>  
CATALYST ACTIVE COMPONENT  
ON ITS SORPTIVE CAPACITY FOR  
CHLOROBENZENE (PP-20)**

**E.A. Zhilkina, L.D. Asnin, A.A. Fedorov,  
Yu.S. Chekryshkin, R.M. Yakushev,** *Institute of Technical Chemistry, Ural  
Branch of RAS, Perm, Russia,  
cheminst@mpm.ru*

An influence of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> content on support (SILOCHROM S-120) in the range of 7–51% on V-Si catalyst specific surface area (S<sub>sp</sub>) and its sorption capacity for chlorobenzene at 50 and 100°C was studied. S<sub>sp</sub> was found to decrease monotonically from 106.6 to 56.3 m<sup>2</sup>/g with the increase of active component loading. The dependence of the catalyst's specific sorption capacity on V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> loading is more complicated: it increases in the interval 1-13%, then decreases to the minimum at 25% loading.

**SELECTIVE CATALYTIC NO<sub>x</sub>  
REDUCTION BY PROPANE OVER  
COMMERCIAL OXIDE CATALYSTS  
NTK-10-1, STK AND THEIR  
MECHANICAL MIXTURE: EFFECT  
OF SYNERGISM AND REACTION  
MECHANISM (PP-21)**

**Yu.P. Zakorchevnaya, A.G. Zakirova,  
Yu.N. Bukurova, V.F. Tret'yakov,  
A.V. Topchiev** *Institute of Petrochemical  
Synthesis of RAS, Moscow, Russia,  
tretjakov@ips.ac.ru*

For the mechanical mixture of commercial catalysts NTK-10-1 and STK, synergistic phenomenon was observed.

Mechanism of redox reactions proceeding in NO<sub>x</sub> SCR by propane over commercial oxide catalysts STK and NTK was studied by quantitative spectrokinetic measurements *in situ*. It is found that nitrite-nitrate surface complexes are the intermediates in this process.

Over NTK catalyst, nitrate complex forms by reaction with activated form of propane a nitro-organic compound which is able in oxidative media either to form end products of propane oxidation, or to be oxidated further with release of nitrogen oxides into gas phase.

Studies of synergistic effect over the mechanical mixture of these catalysts have shown that over NTK catalyst, adsorption and activation of nitrogen oxides occurs readily, while it is not so in case of propane. The latter becomes activated over STK catalyst and the product of propane partial oxidation, an effective reducing agent for nitrogen oxides, forms.

**CATALYSIS OF NUCLEOPHILIC  
SUBSTITUTION REACTIONS IN THE  
SUPRAMOLECULAR SYSTEMS  
BASED ON SURFACTANTS AND  
POLYELECTROLYTES (PP-22)**

**Ibragimova A.R., Kudryavtsev D.B.,  
Zakharov A.V., A.E. Arbuzov** *Institute of  
Organic and Physical Chemistry RAS,  
Kazan, Russia, lucia@iopc.knc.ru*

In the present work the association and

catalytic effect of the sodium dodecyl sulfate (SDS) – polyethylene imine (PEI) – water and SDS – Brij 35 – water mixed systems has been studied. The former system is shown to catalyze hydrolysis of phosphorus acid esters by factor of 20, while the latter results in the retardation of the reaction. The catalytic effect is due to concentrating the reagents in the mixed aggregates formed and changes in their microenvironment.

**MAXIMAL FAMILIES OF PERIODIC SOLUTIONS OF A KINETIC MODEL OF CATALYTIC HYDROGEN OXIDATION (PP-23)**

**Ivanova E.A., Chumakova N.A.,**  
*Novosibirsk State University, Russia,*  
*ivanovaelena@gorodok.net*

We considered a kinetic model of hydrogen oxidation on a metal catalyst, which describes the dynamics of the concentrations of hydrogen and oxygen adsorbed onto the catalyst surface and the surface state influence on the reaction rates constants. Depending on the concentration  $x_3$  of oxygen dissolved into subsurface layer, there are harmonic or relaxation oscillations. Maximal families of stable and unstable periodic solutions have been constructed by means of the continuation method.

We studied the influence of the parameter  $k_2$ , which is proportional to the oxygen partial pressure, on the maximal families. For each  $k_2$  we found that intervals where periodic solutions exist are bounded by  $x_3$  values, at which one of the local or global bifurcations of the periodic solutions occurs: Hopf bifurcation, the birth of a semistable cycle, or the degeneration of periodic solution into a loop of separatrix of saddle fixed point. In the neighborhood of a semistable orbit bifurcation the periodic solutions are extremely sensitive and can be called "canards".

**CONSTRUCTION OF CATALYTIC SYSTEM FE(II) – DERIVATIVES PY-ASC.-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> FOR FUNCTIONALIZATION OF 1,3-DIMETHYL-ADAMANTANE (PP-24)**

**Kirillov I.A., Vasilieva V.V., Krupnov F.A., and Zaitsev V.P., A.V. Topchiev**  
*Institute of Petrochemical Synthesis of RAS,*  
*Moscow, Russia, Volynsky@ips.ac.ru*

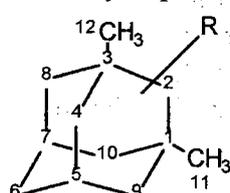
The investigation of biomimetic active catalytic systems is known at present time as intensively developing new scientific direction.

The important part of such investigation is building up of new catalytic systems for functionalization of saturated hydrocarbons especially polysubstituted adamantane derivatives possessing biological activity.

Oxidation of 1,3-dimethyladamantane was carried out in pyridine or acetonitrile solution at 20°C in presence of catalyst – FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O / Py-derivatives / ascorbic acid / H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. As the Py-derivatives were used Py, 4-dimethylaminopyridine, picolinic acid. Molar ration catalyst : hydrocarbon : H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> was 5:27:55. Mass-spectrometric identification of the products of reaction was performed at high performance spectrometer Finnegan MAT95XL.

*Monoalkohols R = OH in positions 4,5,6,8,9,10,11.*

*Keton R = O in positions 6, and products of alkylation of pyridine 2-Py in positions 5 and 4-Py in position 5.*



Also were determined the products of alkylation of acetonitrile.

It was found that in presence of FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O/Py/picolinic acid in relation 1:2:2 and without dimethylaminopyridine alkylation of acetonitrile take place.

In presence of FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O/Py/picolinic acid in relation 1:660:2 and without dimethylaminopyridine and acetonitrile alkylation of Py take place. Yield of oxidation products of 1,3-dimethyladamantane reaches maximum with FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O/Py/4-DiMeAPy at molar ratio 1:3:4,5 primary,

secondary and tertiary alcohols are obtained. In other cases products of oxidation contain mainly keton, tertiary and secondary alcohols.

**THE FEATURES OF THE  
CATALYTIC REACTION KINETICS  
INFLUENCED BY THE SHAPE AND  
SURFACE MORPHOLOGY OF THE  
SUPPORTED NANOPARTICLES: A  
MONTE CARLO MODEL (PP-26)**

**Kovalyov E.V., Elokhin V.I.,  
Myshlyavtsev A.V., Borekov Institute of  
Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia,  
kovalev@catalysis.nsk.su**

The aim of the study is to reveal the mutual influence the shape and the surface morphology of the supported nanoparticles on the reaction kinetics. The analysis has been provided by means of the novel statistical lattice model, imitating the physicochemical processes over the supported particles. To simulate the active metal particle the finite Kossel crystal located on the inert support has been chosen. The change of surface morphology is caused by the thermal diffusion of the surface atoms. The model reaction  $2A+B_2 \rightleftharpoons 2AB$  has been studied taking into account the roughening of the particle surface and the spillover phenomena of the adsorbed  $A_{ads}$  over the support. It has been shown that the kinetics on the roughened nanoparticle can be notably different from those corresponding to the flat homogeneous surface.

**THE DEVELOPMENT OF  
COMPUTER SYSTEM FOR  
CALCULATION AND FORECASTING  
OF REFORMING UNITS  
EXPLOITATION MODES (PP-28)**

**Kravtsov A.V., Ivanchina E.D.,  
Galushin S.A., Tomsk Polytechnic  
University, Russia, bird@tpu.ru**

The computer system for calculation and forecasting of reforming units exploitation modes was developed. The developed system is based on the physicochemical foundations of the processes occurred on platinum catalyst. This base ensures high predictive ability of the system. The model

takes into account a component-wise composition of feed, with necessary level of aggregation, reactions with this components and also variation of the processing parameters. Processes of coke formation and catalytic ageing and poisoning form the foundation for the development of nonstationary model of the process.

**SELECTIVE CO OXIDATION OVER  
Au- AND Pt-CONTAINING  
CATALYSTS (PP-29)**

**Krotova I.N., Berezina L.A., Burdeinaya  
T.N., Tretyakov V.Ph., A.V. Topchiev  
Institute of Petrochemical Synthesis RAS,  
Moscow, Russia, ira\_krotova@hotmail.com**

Selective CO oxidation over Au- and Pt-containing catalysts has been investigated in temperature range from 80 to 150°C, the change of pressure from 1 to 5 atm and the space velocity from 3600 to 25000 h<sup>-1</sup>. Au-containing catalyst exhibited higher selectivity compared with Pt/SiO<sub>2</sub>, the reaction has started at the temperature lower 100°C over gold catalyst, whereas in the case of Pt/SiO<sub>2</sub> catalyst it has started at the temperature higher 100°C. It was stated that the moisture content in the reactant gas positively influences the activity of investigated catalysts. It was shown that the reaction on Au-containing catalyst proceeds in self-sustained regime.

**ELECTRIC-WATER HAMMER  
EFFECT ON CATALYSTS ACTIVITY  
OF SELECTIVE NO<sub>x</sub> REDUCTION  
(PP-30)**

**Krotova I.N., Tretjakov V.Ph.,  
Burdeinaya T.N., A.V. Topchiev Institute of  
Petrochemical Synthesis RAS, Moscow,  
Russia, ira\_krotova@hotmail.com**

One of the prospect methods of catalyst activation is electric-water hammer (EWH). This effect is connected with the transformation of energy of high voltage impulse electrical discharge in the liquid into the mechanical energy of the shock waves. This effect generates a number of the second processes leading to the structure and the properties changes of the treated materials.

We have found that preliminary activation of the commercial catalyst NTK by EWH

increases the NO<sub>x</sub> conversion from 18% to 65% in reaction of the selective NO<sub>x</sub> reduction by propane. When NO<sub>x</sub> reduction was carried out over Ni-Cr catalyst in presence of dekane the NO<sub>x</sub> conversion rose from 10% (for non treatment sample) up to 60% after EWH.

**CATALYTIC ACTIVITY OF NATURAL Cu- AND Ni-CONTAINING ZEOLITES IN DEEP OXIDATION OF HYDROCARBONS (PP-31)**

**Kryazhov A.N., Smolentseva E.V., Kazantseva L.K., Karpenko V.I., Pestryakov A.N., Ozhereliev O.A., Tomsk Polytechnic University, Russia, anp@tspace.ru**

Chemical and phase composition, thermostability and catalytic activity of natural Cu- and Ni-containing zeolites in deep oxidation of hydrocarbons have been studied by the methods of XRD, electron microscopy and catalytic testing. The experiments showed that 100% conversion of the hydrocarbons on zeolites catalysts is reached at 150-250°C depending on the operating conditions, the catalyst composition and zeolite field. These characteristics are comparable with the ones of commercial bulk CuO catalyst. XRD data indicated that zeolite phase in the studied samples composes 70-90%. Prolonged calcination of the samples revealed that up to 300°C all the used zeolites retain their structure. At 500°C phase structure of zeolites fails on 20-60%. Mordenite of Mukhor-Talin field has the highest thermostability, clinoptilolite of Khonguru field has the worst one.

**TELOMERIZATION OF CCl<sub>4</sub> WITH OLEFINS, 1, 3- AND 1, 4-DIENES EFFECT BY VANADIUM AND MOLYBDENUM COMPLEXES (PP-33)**

**Yu.Yu. Lavrentieva, R. Yu. Burangulova, R.I. Khusnutdinov, N.A. Schadneva**  
*Institute of Petrochemistry and Catalysis, Bashkortostan Republic Academy of Sciences and Ufa Scientific Centre of RAS, Russia, ink@anrb.ru*

A regioselective telomerization of CCl<sub>4</sub> with olefins, norbornene and its

substituted derivatives, 1, 3-dienes and norbornadiene, catalyzed by vanadium and molybdenum complexes in alcohol medium (ROH) was carried out. Alkylhypochlorites generated from CCl<sub>4</sub> and ROH under the effect of : Mo(CO)<sub>6</sub> and VO(acac)<sub>2</sub> were stated to be an initiator for telomerization reaction.

**EXTRACTION OF SUMMARY PROTEINS FROM SOYBEANS AND INVESTIGATION OF THEIR ENZYMATIC AND OTHER PROPERTIES (PP-34)**

**Lamberova M.E., Bataschov E.S., Lenskiy M.A., Byisk Technological Institute (Branch) of The Polzunov Altay State Technical University, Russia, we bti.secna.ru**

During the given work the summary proteins from soybeans were extracted. The qualitative and quantitative estimation of their aminoacid composition and properties is carried out, amilolytic, proteolytic and other enzymatic activities of summary proteins is determined. The aminoacid contents (lizyn, methionyn + cistein, treonin, triptophane) in milled soybeans, wheat flour and their mixtures are given. Data of enzymatic activities of summary proteins from soybeans are presented.

**Enzymatic activities of extracted summary proteins**

Type of Enzymes	Quantity and activity of Enzymes from other extracts of soye beans, unit/mg		
	Water extract	Dialyzin g Water extract	Dialyzing Salt extract
Amilasa	0,00500	0,00300	0,00700
Proteinasa	0,00025	0,00015	0,00030
Katalasa	0,18000	0,21000	0,29000
Oxydoreductasa	0,14500	0,12000	0,07250
Ureasa	±	±	±

**STUDY OF DYNAMIC EFFECT BY  
MATHEMATICAL SIMULATION  
METHODS (PP-36)**

**N.V. Lepekhina, V.D. Ababiy, Tomsk  
Polytechnic University, Russia,  
vezunchick@yandex.ru**

Previously unknown dynamic effect was noted upon studying of chemical interactions of atoms with inorganic solid substances. The mathematical simulation techniques were used to study the phenomenon nature. The kinetic and stochastic models of the process were constructed. The results of simulations correlate with experimental data.

**ADSORPTION AND TEXTURAL  
PROPERTIES OF SILICA AND  
ALUMOSILICA SBA-15  
MESOPHASES (PP-37)**

**Mel'gunova E.A. and Mel'gunov M.S.,  
Boreskov Institute of Catalysis SB RAS,  
Russia, melena@catalysis.nsk.su**

In this communication we discuss the adsorption and textural properties of silica and aluminosilica SBA-15 mesophases synthesized in aqueous media within  $2.9 < \text{pH} < 3.3$  region. It is shown that short ageing time (up to 5 h) results in formation of mesophases with micropores, probably located in the walls between hexagonally organized cylindrical-like mesopores. Increase of ageing time results in decrease of micropore volume that becomes an evidence of walls "curing". The mesopore volume-size distributions become narrower with increase of both ageing time and Al:Si ratio in the sample.

**ABOUT THE POSSIBILITY OF  
BUTANE ISOMERIZATION BY  
SILICA-SUPPORTED TITANIUM  
HYDRIDE (PP-38)**

**M.N. Mikhailov, A.A. Bagatur'yants,  
L.M. Kustov, N.D. Zelinsky Institute of  
Organic Chemistry RAS, Moscow, Russia,  
lmk@ioc.ac.ru**

The geometric and electronic structure of  $\text{H}_{11}\text{Si}_4\text{O}_{10}\text{O}_3\text{TiR}$  ( $\text{R}=\text{H}, \text{Me}, \text{Bu}; i\text{-Bu}$ )

clusters modelling basic intermediates of the catalytic butane isomerization reaction cycle on silica-supported titanium hydride was studied theoretically using ab initio quantum chemical calculations at the B3LYP and MP2 levels.

It was found, that butane isomerization consist of four stage. Each stage represents C-C or C-H bond metathesis proceeding via formation of the four-center transition state while coordination number remains permanent.

**INVESTIGATION OF STRUCTURE  
AND CATALYTIC PROPERTIES OF  
HETARYLFORMAZANATES OF  
Cu(II) IMMOBILIZED ON  
ANION-EXCHANGERS (PP-39)**

**L.S. Molochnikov, I.N. Lipunov,  
Yu.A. Gorbatenko, I.G. Pervova,  
G.N. Lipunova, E.G. Kovalyova, Ural  
State Forest Engineering University,  
Ekaterinburg, Russia, biosphera@usfea.ru**

Novel polymeric materials carrying hetarylformazan groups were synthesized. The synthesis of polymeric hetarylformazanates of Cu(II) was performed by two ways, namely, by sorbing copper ions into the anion-exchanger carrying formazan groups and by attaching the earlier formed formazanates of Cu(II) to anion-exchanger.

The composition and structure of the synthesized polymeric copper complexes were studied by ESR spectroscopy. The catalytic activity of novel materials was determined in the reactions of decomposition of hydrogen peroxide and liquid-phase oxidation of sodium sulfide.

**SYNTHESIS OF OXIDE CATALYSTS  
ON THE BASE OF  $\text{ZrO}_2$  DOPED BY  
3d-METALS OXIDES WITH USING  
MELTING  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (PP-40)**

**Morozov I.V., Fedorova A.A., Novozhilov  
M.A., Kemnitz E., Lomonosov Moscow  
State University, Russia,  
Fedorova@inorg.chem.msu.ru**

Oxide samples on the base of  $\text{ZrO}_2$  with CuO and/or  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  additions were synthesized by thermal decomposition ( $170\text{-}300^\circ\text{C}$ ) of

mixtures of zirconium, copper and chromium nitrates with excess of  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . It was determined by XRD that the final products are solid solutions on the base of cubic  $\text{ZrO}_2$ . Series of samples  $\text{CuO}/\text{ZrO}_2$  (5-40 mol. % Cu) was investigated by methods of electron microscopy and X-ray spectra element microanalysis. It was found that the crystal phase of CuO exists in samples containing more than 20 mol. % CuO besides of solid solution CuO in  $\text{ZrO}_2$ . Catalytic activity of the samples was investigated in the total methane oxidation reaction. The most active samples are that including copper chromite. The work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (grant 01-03-33306a).

**THERMAL STABILITY STUDY OF  
Ag/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> MODEL SUPPORTED  
CATALYSTS BY STM AND XPS (PP-41)**

**Anna V. Nartova, Ren I. Kvon, Boreskov**  
*Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk,  
Russia, nartova@catalysis.nsk.su*

The model alumina support suitable for STM and XPS investigation was prepared by the original procedure. STM and XPS study of silver model catalysts is presented. Silver was vacuum deposited at the prepared alumina film. Dependence of the size, distribution of silver particles on the deposition duration and Ag source temperature and thermal stability of silver particles were explored.

**CATALYTIC OXIDATION OF  
PHENOL WITH HYDROGEN  
PEROXIDE IN AQUEOUS  
SOLUTIONS IN PRESENCE OF THE  
SOLID CATALYSTS (PP-45)**

**Ogorodnikova O.L., Pestunova O.P.,  
Parmon V.N., Boreskov**  
*Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk Russia,  
ogorod2000@mail.ru*

This work was aimed at comparison of activity and stability of a wide range of oxide catalysts as well as graphite-like catalyst Sibunit in the model reaction of phenol oxidation with the hydrogen

peroxide. The most active and stable catalysts appear to be  $\text{Fe}/\text{Al}_2\text{O}_3$  and pure graphite-like porous material Sibunit. The unexpected activity and selectivity with respect to the  $\text{CO}_2$  evolution was found for the pure graphite-like material Sibunit.

**MATHEMATICAL MODELING OF  
CATALYTIC SOOT FILTERS  
LOADING AND REGENERATION  
DYNAMICS (PP-46)**

**T.L. Pavlova, N.V. Vernikovskaya,  
N.A. Chumakova, A.S. Noskov, Boreskov**  
*Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk,  
Russia, vernik@catalysis.nsk.su*

Diesel soot particulate filters of monoliths configuration with long narrow channels were studied in this report. The foam made walls of the channels, carrying a suitable catalyst, are flow-permeable and soot particles can penetrate into the wall porous structure. This enables simultaneous soot filtration and combustion, thereby avoiding high pressure drop over the filter during the soot loading and filter regeneration problems as well.

Mathematical modeling of the soot loading and filter regeneration (through soot oxidation) dynamics in a foam made filter wall with deposited catalyst was carried out.

**THE CATALYTIC ACTIVITY OF  
SUPRAMOLECULAR ASSEMBLIES  
OF FUNCTIONALISED  
CALIX[4]RESORCINARENES AND  
SURFACTANTS IN THE  
HYDROLYSIS REACTION OF  
PHOSPHORUS ACID ESTERS (PP-47)**

**Pashirova T.N., Babkina Ya.A.,  
A.E. Arbuzov**  
*Institute of Organic and  
Physical Chemistry RAS, Kazan, Russia,  
ryzhkina@iopc.kcn.ru*

The aggregation of amphiphilic calix[4]resorcinarenes with hydrophobic ( $\text{R}=\text{C}_9\text{H}_{19}-\text{C}_{11}\text{H}_{23}$ ) and alkyl phosphonic acid ( $\text{R}=\text{CH}_2\text{P}(\text{O})(\text{OC}_4\text{H}_9)\text{OH}$ ) fragments on "lower" rim of cavity and hydrophilic ( $\text{OH}$ ,  $\text{NMe}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{C}(\text{O})\text{NHC}(\text{CH}_2\text{OH})_3$ ) groups on the "upper" rim of cavity in the

presence and in the absence of surfactants and the effect of the content of organic solvent (DMF), the structure of amphiphilic calix[4]resorcinarenes on the process were investigated in the work. It was shown, that calix[4]resorcinarenes reveal properties of surfactants, they self-associate in aggregates and incorporate into micelles formed by cationic detergent CTAB. The catalytic activity of aggregates of calix[4]resorcinarenes and mixed aggregates based on these compounds and surfactants was investigated in the hydrolysis of phosphorus acid esters.

**THE KINETICS OF  
HYDROALUMINATION REACTION  
OF OLEFINS BY ALKYLALANES IN  
A PRESENCE OF  $Cp_2Zr_2Cl_2$  (PP-48)**

**Pechatkina S.V., Parfenova L.V.,  
Khalilov L.M., *Institute of Petrochemistry  
and Catalysis, Bashkortostan Republic  
Academy of Sciences and Ufa Scientific  
Centre of RAS, Russia, ink@anrb.ru***

The kinetic regularities of hydroalumination reaction of olefins by alkylalanes ( $HAIBu_2^i$ ,  $ClAIBu_2^i$ ,  $AIBu_3^i$ ) in a presence of  $Cp_2Zr_2Cl_2$  catalyst have been studied. The effect of reaction experimental conditions such as temperature and organoaluminium compounds nature has been established.

**IMPROVEMENT OF PLATINUM-  
RHENIUM REFORMING CATALYST  
BY MODIFYING OF ALUMINA  
CARRIER BY TIN COMPOUNDS  
(PP-49)**

**Proskura A.G., Belyi A.S. *Omsk  
Department of the Boreskov Institute of  
Catalysis SB RAS, Russia,  
belyi@incat.okno.ru***

The mechanism of action of various modifying additives in the reforming catalysts (RK) is rather complicated and different and is not sufficiently elucidated. Attempts of introduction of tin in order to obtain platinum-rhenium catalyst with simultaneously good activity and selectivity and enough stability were crowned with success only recently, that was marked by

the appearance of the trimetallic catalyst RG-582 (Procatalyse) the market. Chlorine is a necessary part for some reforming catalysts. Against chlorine, selectivity of fluorinated catalysts is lower. At the same time they are characterized by high relative stability and lower quantity of coke.

Catalyst modifying was carried out by various tin compounds. Optimization of quantity and way of introduction of modifying additives allowed to synthesize a sample with catalytic properties surpassing that of trimetallic catalyst RG-582 (Procatalyse).

**FEATURES OF OXIDATION OF  
CYCLOHEXANE IN THE PRESENCE  
OF CATALYTIC SYSTEMS  
CONTAINING SALT OF METALS OF  
VARIABLE VALENCY AND  
ORGANIC ADDITIVES (PP-50)**

**Reutskyy W.W., Melnyk Yu.R.,  
Zastawnyy S.M., *Lvov Polytechnic National  
University, Ukraine, reutskyy@yahoo.com***

The liquid-phase oxidation of cyclohexane is investigated in the presence of complex catalytic systems containing salt of metals of variable valency, namely cobalt naphthenate (NC), and organic additives. It is established, that at the use of the listed additives there is a change of quantitative composition of oxidates and rate of oxidation. One of the main stages of the process of cyclohexane oxidation - degenerative branching of cyclohexile hydroperoxide was investigated.

The obtained results make possible to predict the influence of the investigated additives on the mechanism of liquid-phase oxidation of cyclohexane and/on composition of a reaction mixture.

**PEROXIDASE IN OXIDATION  
REACTION OF RAPIDLY  
AND SLOWLY OXIDIZED  
SUBSTRATES (PP-51)**

**Rogozhina T.V., Rogozhin V.V., *Yakutsk  
Medical Institute, Russia,  
vrogozhin@mail.ru***

Steady-state kinetics of o-dianisidine, hydroquinone and potassium ferrocyanide

oxidation was studied in the presence of indole-3-acetic acid (IAA) catalyzed by horseradish peroxidase. Values of catalytic constants ( $k_{cat}$  and  $K_m$ ) and inhibition constant were determined in the pH range from 4.5 to 7.5. IAA was shown to inhibit peroxidase in the reaction of o-dianisidine oxidation by competitive path while in the reaction of hydroquinone oxidation at acid pH values noncompetitive nature of inhibition took place, converting into mixed pattern at  $pH > 6.5$ . IAA didn't affect the peroxidase oxidation of potassium ferrocyanide. Inhibition mechanisms by auxins of peroxidase oxidation reactions of o-dianisidine and hydroquinone are suggested.

#### **STEREO-DIFFERENTIATING EFFECTS IN CYCLOALUMINATION REACTION (PP-53)**

**S.V. Rusakov, M.Yu. Zaytsev, L.M. Khalilov, U.M. Dzhemilev**  
*Institute of Petrochemistry and Catalysis, Bashkortostan Republic Academy of Sciences and Ufa Scientific Centre of RAS, Russia, ink@anrb.ru*

The origin of stereo-differentiating effects of cycloalumination reaction observed for different types of olefins have been investigated by using the quantum-chemical method PM3.

#### **THEORETICAL AND EXPERIMENTAL INVESTIGATION OF MECHANISM OF NO+CO REACTION OVER THE Pd(110) SINGLE CRYSTAL SURFACE (PP-54)**

**Sametova A.A., Matveev A.V., Boreškov**  
*Institute of Catalysis, Novosibirsk, Russia, matveev@catalysis.nsk.su*

In the present work adsorption of NO and coadsorption of NO, CO and O<sub>2</sub> has been investigated by means of thermo-desorption spectroscopy (TDS) and temperature programmed reaction (TPR). Influence of adsorbed molecules on morphology of Pd-nanoparticles as well as Pd(110) plane was studied by the theoretical method of interacting bonds (MIB). It has been shown that adsorption induces the morphology changes of Pd-nanocrystals and Pd(110)

plane. By analysis of TPR spectra of desorbing N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> for different NO<sub>ads</sub> + CO<sub>ads</sub> coverages, we suggest an autocatalytic reaction in an "explosive" way. Kinetic experiments revealed the maximum catalytic activity of Pd(110) within temperature range of 450 – 650 K and formation of N<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> mainly.

#### **MECHANISTIC APPROACH OF CYCLOHEXANE TRANSFORMATIONS TO DIMETHYLDECALINE UNDER THE ACTION OF ALUMINUM – POLYHALOGENMETHANE CATALYTIC SYSTEM (PP-55)**

**M.G. Samokhina, P.N. Petrov, A.R. Valeeva, R.A. Sadykov,** *Institute of Petrochemistry and Catalysis, Bashkortostan Republic Academy of Sciences and Ufa Scientific Centre of RAS, Russia, ink@anrb.ru*

Mechanism of cyclohexane transformations under the action of aluminum – polyhalogenmethane catalytic system have been suggested.

As to reaction of aluminium and polyhalogenmethane produces AlCl<sub>3</sub> *in situ* generating superelectrophilic system AlCl<sub>4</sub><sup>-</sup> + CCl<sub>3</sub><sup>+</sup>. The elimination of hydrogen atom from cyclohexane by CCl<sub>3</sub><sup>+</sup> produces a cyclohexane carbocation. The skeletal transformation of latest and its dimerization give a mixture of dimethyldecals.

#### **ASSYMETRIC SYNTHESIS IN MICHAEL REACTION (PP-57)**

**Semenov B.B., Smushkevich Yu.I., Kurkovskaya L.N., Levina I.I., Mendeleev**  
*University of Chemical Technology, Moscow, Russia, semenovb@mail.ru*

In present study we show diastereoselective and diastereospecific results of proceeding of Michael reaction from non-chiral reagents and solvents with basic catalysis.

Michael reaction has been known for more than a hundred years. Recently, it has been shown that the reaction can proceed diastereoselectively (d.e. 90%) in the case of alkylation 1,3-dicarbonyl compounds, for example, in the case of alkylation of

acetoacetic ester with *N*-[1*H*-indole-3-yl(phenyl)methyl]-*N*-methylamine. As a further step of those studies, we showed possibility of diastereoselective synthesis of tetra-substituted ethanes having either equal or opposite configuration of asymmetric carbon atoms. Also we found conditions, under which the reaction proceeds diastereospecifically.

**BASIC CATALYSIS IN  
INTERAMINATION OF  $\alpha$ -PHENYL-  
NOR-GRAMINE (PP-58)**

**Semenov B.B., Smushkevich Yu.I.,  
Kurkovskaya L.N., Levina I.I., Mendeleev  
University of Chemical Technology,  
Moscow, Russia, semenovb@mail.ru**

In present study we used basic catalysed alkylation properties of  $\alpha$ -phenyl-nor-gramine for formation of novel C-N bond. Alkylation properties of  $\alpha$ -phenyl-nor-gramine were used for formation of novel C-C bond. However, formation of novel strategic C-N bond on the base of  $\alpha$ -phenyl-nor-gramine has been not reported until now. Present study was aimed to cover that gap. Piperidine, morpholine and 4-benzylpiperidine were used for alkylation as model compounds.

**ETHYL (2*R*\*)-2-[(*R*\*)1*H*-INDOLE-3-  
YL-(PHENYL)METHYL]-3-  
OXOBUTANOATE]- BASED  
SYNTHESES (PP-59)**

**Semenov B.B., Smushkevich Yu.I.,  
Kurkovskaya L.N., Levina I.I.,  
Mendeleev University of Chemical  
Technology, Moscow, Russia,  
semenovb@mail.ru**

Present study is dedicated to asymmetric synthesis of ethyl (2*R*\*)-2-[(*R*\*)1*H*-indole-3-yl-(phenyl)methyl]-3-oxobutanoate] under slightly basic catalysis conditions (d.e.90%).

We used alkylation properties of  $\alpha$ -phenyl-nor-gramine for design and formation of tetra-substituted ethanes having 3-indolyl residue with two asymmetric carbon atoms. In reaction of the latter with acetoacetic ester with basic catalysis ethyl (2*R*\*)-2-[(*R*\*)1*H*-indole-3-yl-(phenyl)methyl]-3-

oxobutanoate was obtained (yield 71%). Diastereoexcessiveness(90%) of the reaction was suggested based on comparison of integral intensities of dublets CH protons of principal and minor diastereomers.

**3-[1*H*-INDOLE-3-YL- (PHENYL)  
METHYL]-2,4-PENTADIONE – BASED  
SYNTHESES (PP-60)**

**Semenov B.B., Smushkevich Yu.I.,  
Kurkovskaya L.N., Levina I.I., Mendeleev  
University of Chemical Thechnology,  
Moscow, Russia, semenovb@mail.ru**

Present study is dedicated to synthesis of 3-[1*H*-indole-3-yl- (phenyl)methyl]-2,4-pentadione under slightly basic catalysis conditions

Mono-substituted 1,3-diketones are commonly used in organic chemistry, for example, for syntheses of substituted 3,5-dimethyl pyrazoles, isoxazoles, pyrimidines. In view of the fact, we found it to be interesting to generate 3-[1*H*-indole-3-yl-(phenyl) methyl]-2,4-pentadione and to study its synthetic potential.

**ISOTOPIC EXCHANGE WITH ALFA-  
OXYGEN SPECIES OVER FEZSM-5  
ZEOLITES (PP-61)**

**Semikolenov S.V., Dubkov K.A.,  
Starokon E.V., Panov G.I., Boreskov  
Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk,  
Russia, sersem@catalysis.nsk.su**

Nitrous oxide decomposition over FeZSM-5 zeolites is accompanied by formation of a new surface oxygen form, called  $\alpha$ -oxygen, which have high reactivity. In this work an isotope exchange of molecular oxygen with  $\alpha$ -oxygen in the temperature range from -40 to 250°C was studied.

**STUDY OF NON-ADDITIVITY  
EFFECTS IN A CATALYTIC SYSTEM  
{Na<sub>2</sub>S + CySH + O<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O + CuCl<sub>2</sub>  
/PAAG} (PP-62)**

**Sivtseva A.V., Lomonosov Moscow State  
University, Russia, sianva@rambler.ru**

The separate and joint oxidation of cysteine and sodium sulphide by molecular oxygen

in the presence Cu(II)-containing homogeneous and heterogeneous (on the basis of polyacrylamidic hydrogel) catalysts is investigated.

It is shown, that upon oxidation of mixtures of sodium sulphide and cysteine with various components ratio the effect of deviation of the rate of oxygen absorption from additive values obtained as a sum of oxygen volumes for separate oxidation of substrates is observed. It is established, that the component ratio and reaction parameters influence the value and mark (positive, negative, reversal) of these effects.

#### OPTIMIZATION OF CATALYTIC SYNTHESIS OF SODIUM D-GLUCURONATE (PP-64)

Smolentseva E.V., Kryazhov A.N., Belyanin M.L., Pestryakov A.N., Filimonov V.D., *Tomsk Polytechnic University, Russia*, [anp@tspace.ru](mailto:anp@tspace.ru)

D-glucuronic acid and its derivatives are important bioactive substances used in medicine. The method of catalytic synthesis of sodium d-glucuronate by liquid-phase oxidation of d-glucofuranose using Pd/C catalysts has been studied.

The experiments showed that activity and selectivity of palladium catalyst depend strongly on type of the activated carbon supports as well as on the method of the catalyst preparation. The best catalyst gave 70-80% yield of the desired product at 40°C (versus 70°C according to the literary data). Addition of CuCl<sub>2</sub> modifier to the palladium catalyst led to 20-30% acceleration of the oxidation process. In spite of the patent data, modification of the catalyst by LiCl did not influence the process sufficiently.

#### MECHANISM OF HYDROGEN INTERACTION WITH $\alpha$ -OXYGEN OVER FeZSM-5 ZEOLITE (PP-65)

E.V. Starokon, K.A. Dubkov, E.A. Paukshtis, A.M. Volodin, G.I. Panov, *Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Russia*, [starokon@catalysis.nsk.su](mailto:starokon@catalysis.nsk.su)

Iron complexes in ZSM-5 zeolite matrix have been shown to produce a new surface oxygen species (called  $\alpha$ -oxygen) upon N<sub>2</sub>O

decomposition.  $\alpha$ -Oxygen exhibits a very high reactivity and provides selective oxidation of hydrocarbons at room temperature.

In the present work, the kinetics and mechanism of  $\alpha$ -oxygen stoichiometric reaction with H<sub>2</sub> on the FeZSM-5 surface were studied in the temperature range from +20°C to -100°C.

According to IR diffuse reflectance spectroscopy data,  $\alpha$ -oxygen interaction with hydrogen is accompanied by H<sub>2</sub> dissociation yielding (HO) $_{\alpha}$ -groups on the zeolite surface, both bonded to O $_{\alpha}$ .



This mechanism is additionally supported by stoichiometric ratio (H<sub>2</sub> : O $_{\alpha}$ ), which is close to 1:1.6. High value of kinetic isotope effect (k<sub>H</sub>/k<sub>D</sub>) reveals that similar to methane [3], the dissociation of H<sub>2</sub> molecule is a rate-limiting step.

#### GATTERMAN-KOCH FORMYLATION OF BENZENE HOMOLOGIES OVER IONIC LIQUIDS (PP-68)

A.A. Tyrlov, L.M. Kustov, *Zelinsky Institute of Organic Chemistry RAS, Russia*, [lmk@ioc.ac.ru](mailto:lmk@ioc.ac.ru)

Nowadays, various ionic liquids are considered as potential catalysts for production of valuable organic compounds. A number of ionic liquids having Lewis-acid properties were investigated in Gatterman-Koch formylation of benzene homologies. Favorable conditions and most active ionic liquids were defined. CuCl is regarded as possible promoter of the reaction.

#### CATALYTIC GAS CLEANING FROM METHANOL USING HETEROGENEOUS METAL COMPLEX CATALYSTS (PP-69)

Feshchenko L.I., Soroka L.S., Bochkarev V.V., *Tomsk Polytechnic University, Russia*, [larissaif@mail.ru](mailto:larissaif@mail.ru)

Methanol oxidation using metal complex catalysts was investigated. Catalytic activity of Ni-, Co-, Cr-melamine phthalocyanine complexes and Co melamine formaldehyde

pyropolymer and Co-phthalocyanine pyropolymer were studied. Catalytic activity was studied in the flowing installation under 20 - 300°C. Results show that in the temperature range of 200 - 300°C and gas speed 50000  $\text{cm}^{-1}$  purification extent of catalysts is 80-99%.

**CHEMICAL MODIFICATION OF  
DIANE EPOXY RESINS BY  
HYDROPEROXIDES IN THE  
PRESENCE OF CROWN-ESTERS  
(PP-72)**

**T. Chervinsky**, *Lviv Polytechnical  
National University, Ukraine,  
mbratysh@polynet.lviv.ua*

Peroxy derivatives of diane epoxy resins are widely used as active cross-linking additives for the polymer composites. Such compounds are synthesized by the chemical modification of epoxy resins by different hydroperoxides in the presence of non-organic bases, Lewis acids and quaternary ammonium salts.

We have studied the possibility of the synthesis of peroxy diane epoxy resins in the presence of Crown-esters. It has been shown that at the temperature of 50°C the reaction between the ED-20 diane epoxy resin and tert-butyl-hydroperoxide does not proceed even in the presence of 30 mol% of Crown-ester. We suggested to use  $\text{ZnCl}_2$  as the co-catalyst of the process. It has been established that the Crown ester +  $\text{ZnCl}_2$  optimal ratio is 1:3 (mol.%) for the one epoxy group. The characteristics of the synthesized products have been determined and the possibility of their application as the cross-linking agents for the composite materials during the production of protective lacquer coatings has been examined.

**ACTIVITY OF ZSM-5 ZEOLITES OF  
VARIOUS COMPOSITION IN  $\text{N}_2\text{O}$   
DECOMPOSITION (PP-73)**

**Chernyavsky V.S., Ivanov A.A.**, *Boreskov  
Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk,  
Russia, cher@catalysis.nsk.su*

Catalytic properties of Fe introduced in the pentasil type zeolite matrices of various composition (B-ZSM-5, Ga-ZSM-5,

Ti-ZSM-5) were studied. All initial zeolites were shown to be active in  $\text{N}_2\text{O}$  decomposition only with Fe introduced into these matrices. It was found that zeolites activity in  $\text{N}_2\text{O}$  decomposition depends only on the  $\alpha$ -sites concentration. Activity of a single  $\alpha$ -site is nearly independent of the matrix composition.

**SYNTHESIS OF SUPPORTED PT-RE  
CATALYSTS BY THE METHOD OF  
CIRCULATING IMPREGNATION.  
INFLUENCE OF THE WAY OF  
PREPARATION ON CATALYTIC  
PROPERTIES OF CATALYSTS (PP-74)**

**Chesak. S.V., Belyi A.S.**, *Omsk  
Department of the Boreskov Institute of  
Catalysis SB RAS, Russia,  
belyi@incat.okno.ru*

In this work the technology of circulating impregnation for preparation of the PR-51 catalyst for process of reforming was investigated.

The catalytic properties of Pt-Re/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  catalysts synthesized by various ways of circulating impregnation have been investigated on flowing microcatalytic installation. The optimal way of preparation of the catalyst was determined.

**THE TEXTURE OF  
MONMORILLONITE (PP-75)**

**Chirkova O.A.**, *Omsk Department of  
Boreskov Institute of Catalysis, Russia,  
val@incat.okno.ru*

The influence of the following treatments: hydration, disintegration, mechano chemical activation, sorption of polymers, the texture and solidity of the drying and calcination montmorillonite composites has been studied. It has been revealed that an addition of structure-modifying components in amount of 5-10% w. to hydrated or mechanoactivated montmorillonite allows to increase a specific surface area on 80-100  $\text{m}^2/\text{g}$  and pore volume on 0.5-0.6  $\text{cm}^3/\text{g}$  to be compared with initial material. The obtained results can provide a theoretical basis of the

technology of the molded carriers for selective water sorbents.

### DEUTERIUM SOLID-STATE NMR STUDY OF DYNAMIC BEHAVIOR OF PROTONS AND WATER

MOLECULES IN SOLID  $H_3PW_{12}O_{40}$

(PP-79)

Shegai T.O., Stepanov A.G., Boreskov  
*Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk,*  
*Russia, shegai@catalysis.nsk.su*

Mobility of water molecules and protons of deuterated analog of solid 12-tungstophosphoric acid,  $H_3PW_{12}O_{40} \cdot nH_2O$ , containing various amount of water ( $n= 5.5$  and  $0.1$ ) has been characterized by deuterium solid state NMR. Analysis of the  $^2H$  NMR line shape and spin-lattice relaxation times allowed us to conclude about peculiarities of proton and water mobilities at different water content of HPA at temperature range of 173-383 K. At 173-273 K and  $n= 5.5$  the motion of water corresponds to fast jumps by the angle of  $180^\circ$  around  $C_2$  axis of water at immobile proton in  $H_5O_2^+$  ion. At temperature as high as 293 K both water and proton become involved in fast rotation around  $C_3$  axis in the formed hydroxonium ion.

### CRACKING OF HYDROCARBONS ON ZEOLITE CONTAINING CATALYSTS

(PP-80)

Chshukina O.V., Volkova L.D.,  
Zakarina N.A., Sokolsky *Institute of*  
*Organic Catalysis and Electrochemistry,*  
*Almaty, Kazakhstan, orgcat@nursat.kz*

Presented report is devoted to the construction of cracking catalyst based on H-form zeolite Y, modifying by multivalent cations and heteropolyacids of 12-row. The activated natural clays of Tagan and Naryncol deposits was used as matrix and binder. The catalytic activity of promoted catalysts was researched by conversion of isopropilbensene (IPB), kerosene-gasoil fraction (KGF) and vacuum gasoil (VG).

It was found, that the introduction

multivalent-ions increased of catalytic activity and thermostability of the samples.

### KINETIC STUDY OF THE MECHANISM OF OLEFINS' CYCLOALUMINATION BY $AlEt_3$ IN THE PRESENCE OF $Cp_2ZrCl_2$

A.T. Yuldashbaev, L.V. Parfenova,  
S.V. Rusakov, L.M. Khalilov,  
U.M. Dzhemilev, *Institute of*  
*Petrochemistry and Catalysis,*  
*Bashkortostan Republic Academy of*  
*Sciences and Ufa Scientific Centre of RAS,*  
*Russia, ink@anrb.ru*

The new data of interaction  $AlEt_3$  and  $\alpha$ -olefins with  $Cp_2ZrCl_2$  is obtained by kinetic investigation. The rate of  $\alpha$ -olefins consumption increases depending on temperature of  $AlEt_3$  -  $Cp_2ZrCl_2$  system. For the elementary steps of cycloalumination reaction the values of binding activation energy were calculated.

### DEVELOPMENT OF MONOLITHIC CATALYSTS WITH LOW NOBLE METAL CONTENT FOR DIESEL VEHICLE EMISSION CONTROL

(PP-82)

S.A. Yashnik, V.V. Kuznetsov,  
Z.R. Ismagilov, N.M. Danchenko,  
S.P. Denisov, *Boreskov Institute of*  
*Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia,*  
*Yashnik@catalysis.nsk.su*

One of the promising ways of development of catalytic converters for diesel engine exhaust gases is partial or complete substitution of noble metals (Pt, Pd or Rh) to transition metal oxides in the catalyst. The present work is directed to the development of the monolithic catalyst with low content of noble metals. The influence of addition of manganese oxide (0-10 wt/%) and content of noble metals (Pt or Pd, 0-1.0 wt.%) on the catalytic activity in the methane oxidation reaction is studied. The substantial increase of the activity of the Mn-Al-O catalyst has been observed upon addition of low (0.5-1.0 wt.%)

quantities of Pt or Pd. The developed monolithic catalysts demonstrated higher activity and thermal stability (up to 900°C) comparing to the commercially used Pt-Rh-catalyst.

#### **CATALYSTS FOR ORGANIC SOLVENTS REMOVING FROM GAS EMISSIONS (PP-85)**

**Dogadina N.V., Korsukova A.V.,** *Saratov State University, Russia,*  
*DogadinaNV@info.sgu.ru*

This paper presents results of the experiments on catalytic benzene and toluene removing from gas emissions in the presence of exhausted galvanic sludge, containing 0.12-0.75% (mass.) of copper. The catalyst provides 100% benzene and toluene removing from gas emissions under temperatures and weight hour space velocities in the range 250-300°C and 4500-10000 h<sup>-1</sup>, correspondingly.

#### **NICKEL-COPPER-ALUMINA CATALYSTS PREPARATION IN CONDITIONS OF ELECTROHYDRAULIC TREATMENT (PP-86)**

**Ivanova Yu.V., Rakitin S.A.,** *Chernyshevskii State University, Saratov, Russia,*  
*IvanovaUW@info.sgu.ru*

This paper is devoted to development of modern precious metals-free catalysts for automobile neutralizers. Actuality of the paper is determined by the necessity of development of reasonable catalysts prepared from inexpensive components by simple technologies.

#### **THE EFFECT OF COMPOSITE CATALYSTS COMPOSITION ON THE OXIDATIVE CATALYTIC CRACKING OF BLACK OIL (PP-87)**

**Mataeva Z.T., Ibrasheva R.Kh., Suleimenov M.A.,** *Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan,*  
*ohntn@mail.ru*

The regularities of oxidative cracking of black oil M-100 in 0.2% weight suspension with composites from activated Chankanai

zeolite and Narynkol clay were studied under the conditions of continuous supply of suspension into a flow reactor. The effect of additives into the air reaction zone and the ratio of components of the composite catalysts on the yield of light products of cracking was determined. The difference in the mechanism of reactions proceeding on composite catalysts and on their components was stated. Both on clay and zeolite proceeds not the process of cracking but on the contrary, the reaction of condensation of hydrocarbon molecules. In the presence of 14% zeolite containing composite the reaction of condensation is completely suppressed. The given catalyst shows the greatest activity in the cracking of black oil.

#### **POLYMERS OF DIVINYL ETHERS OF OLIGOETHYLENE GLYCOLS AS MATRICES OF HETEROGENEOUS SUPERBASE CATALYSTS (PP-88)**

**Morozova L.V., Tatarinova I.V., Mikhaleva A.I., Petrova O.V., Trofimov B.A.,** *A.E. Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry SB RAS, Russia,*  
*ol\_petr@irioch.irk.ru*

Divinyl ethers of oligoethylene glycols were used as the monomers for production of novel polymeric solid superbases.

For the preparation of porous powdery polymers, possessing developed surface and controllable degree of macromolecule cross-linking, we elaborated a method for polymerization in an inert solvent - *iso*-octane.

All solid insoluble polymeric potassium alcoholates, synthesized as a result of subsequent polymerizations and polymer analogous transformations, have high catalytic activity in reactions of isomerization of propargyl ethers, in the synthesis of 2-methyl-3-butene-2-ol from acetone and acetylene (Favorsky reaction) and in vinylation of glycols.

**DESIGN OF SOLID POLYMERIC  
SUPERBASES FOR THE CATALYSIS  
OF ACETYLENE REACTIONS (PP-89)**

**Tatarinova I.V., Morozova L.V.,**

**Mikhaleva A.I., Petrova O.V.,**

**Trofimov B.A., A.E. Favorsky Irkutsk**

*Institute of Chemistry SB RAS, Russia,*

*ol\_petr@irioch.irk.ru.*

A homopolymers of methyl vinyl sulfide were synthesized under conditions of radical polymerization. Introduction of divinyl ether of diethylene glycol into the reaction mixture results in formation of cross-linked three-dimensional structures.

For transformation of sulfide groups into sulfoxide ones, the obtained polymers and copolymers were oxidized in acetone with  $H_2O_2$ . The novel polymeric bases were synthesized by interaction with alcoholates and hydroxides of alkali metals.

A principal possibility of catalysis by polymeric superbases of ethynylation of acetone, vinylation of glycols and isomerization of propargyl ethers into allenyl ethers has been established.

## LIST OF PARTICIPANTS

### **Sudhir Eknathrao Dapurkar**

Indian Institute of Technology-Bombay  
Powai, Mumbai 400076  
400076 Mumbai

#### **India**

**Tel.:** 22 572 2545 ext. 7188

**Fax:** 22 576 7152

**E-mail:** sudhir@chem.iitb.ac.in

### **Jaromir Dmytrzyk**

Faculty of Chemistry, Jagiellonian University  
Ingardena, 3  
30-060 Krakow

#### **Poland**

**Fax:** +48 12 634 05 15

**E-mail:** dmytrzyk@chemia.uj.edu.pl

### **Dominik Eder**

University of Innsbruck  
Innrain, 52a  
6020 Innsbruck

#### **Austria**

**Tel.:** +43 512 507 5064

**Fax:** +43 512 507 2925

**E-mail:** dominik.eder@uibk.ac.at

### **Kisnaduth Kesore**

IKO-Minerals GmbH  
Schmielenfeldstrasse, 78  
45772 Marl, NRW

#### **Germany**

**Tel.:** +49 2365 508349

**Fax:** +49 2365 804287

**E-mail:** K.Kesore@ikominerals.com

### **Stefan Knobl**

Fritz-Haber-Institut der  
Max-Planck-Gesellschaft  
Faradayweg, 4-6  
14195 Berlin

#### **Germany**

**Tel.:** +49 30 84 13 44 04

**Fax:** +49 30 84 13 44 01

**E-mail:** knobl@fhi-berlin.mpg.de

### **Gongxuan Lu**

Lanzhou Institute of Chemical Physics,  
Chinese Academy of Sciences  
730000 Lanzhou

#### **China**

**Tel.:** 86 931 82 77837

**Fax:** 86 931 8277088

**E-mail:** gxlu@ns.lzb.ac.cn

### **Ana Cristina Alves Monteiro**

The University of Birmingham, School of  
Chemical Engineering  
Edgbaston

B31 2AE Birmingham

#### **United Kingdom**

**Tel.:** +44 121 414 6965

**Fax:** +44 121 414 5324

**E-mail:** a.c.a.monteiro@bham.ac.uk

### **Elza Michail Nelkenbaum**

Technion, Institute of Technology,  
Department of Chemistry  
Mahal 20, 67431 Tel-Aviv

#### **Israel**

**Tel.:** 972 4 829 3724

**Fax:** 972 4 829 3735

**E-mail:** nelza@techunix.technion.ac.il

### **Dirk Niemeyer**

Fritz-Haber-Institut der  
Max-Planck-Gesellschaft  
Faradayweg, 4-6

14195 Berlin

#### **Germany**

**Tel.:** +49 30 84 13 44 04

**Fax:** +49 30 84 13 44 01

**E-mail:** niemeyer@fhi-berlin.mpg.de

### **Simon Penner**

University of Innsbruck  
Innrain, 52a  
6020 Innsbruck

#### **Austria**

**Tel.:** 43-512-507-5064

**Fax:** 43-512-507-2925

**E-mail:** simon.penner@uibk.ac.at

### **Elsje Alessandra Quadrelli**

Laboratoire de Chimie Organométallique de  
Surface,

UMR 9986 CNRS-CPE Lyon

43, Boulevard du 11 Novembre 1918

69616 Villeurbanne

#### **France**

**Tel.:** +33472431808

**Fax:** +33472431795

**E-mail:** quadrelli@cpe.fr

### **Arumugam Sivasami**

Technical University of Berlin  
Department of Environmental Chemistry  
Straße des 17. Juni 135

D-10623 Berlin

#### **Germany**

**Tel.:** +49 30 314 26015

**Fax:** +49 30 314 23850

**E-mail:** ransami@yahoo.co.in

**Werner Unterberger**  
University of Innsbruck  
Innrain, 52a  
6020 Innsbruck  
Austria  
Tel.: +43 512 507 5064  
Fax: +43 512 507 2925  
E-mail: werner.unterberger@uibk.ac.at

**Агамалиева Фарида Мухтаровна**  
*Farida M. Agamaliyeva*  
Азербайджанская государственная  
нефтяная академия  
пр. Азадлыг, 20  
370010 Баку  
Азербайджан (Azerbaijan)  
Tel.: +994 12 98 59 25  
E-mail: AgamaliyevaFarida@mail.ru

**Агеева Юлия Владимировна**  
*Julia V. Ageeva*  
Московский государственный университет  
им. М.В. Ломоносова  
Воробьевы Горы  
119234 Москва  
Россия (Russia)  
Tel.: 916 530 1694  
Fax: +7 095 939 5417  
E-mail: yulageev@rambler.ru

**Аджамов Аяз Кейкавович**  
*Ayaz K. Adzhamov*  
Азербайджанская государственная  
нефтяная академия  
пр. Азадлыг, 20  
370010 Баку  
Азербайджан (Azerbaijan)  
Tel.: +99412 98 59 25  
E-mail: AgamaliyevaFarida@mail.ru

**Аксенова Инна Владимировна**  
*Inna V. Acsenova*  
ЦХЛ ОАО "АКРОН"  
173012 Великий Новгород  
Россия (Russia)  
Tel.: +7 816 2 197 169  
Fax: +7 816 2 197 172  
E-mail: iacsenova@acron.natm.ru

**Алексюк Виктория Сергеевна**  
*Victoriya S. Aleksyuk*  
Омский филиал Института катализа  
им. Г.К. Борескова СО РАН  
ул. Нефтезаводская, 54  
644040 Омск  
Россия (Russia)  
Tel.: +7 381 2 66 44 11  
E-mail: avix2001@mail.ru

**Алиев Мурат Бакытжанович**  
*Murat B. Aliev*  
Институт органического катализа и  
электрохимии им. Д.В. Сокольского МОН РК  
ул. Д. Кунаева, 142  
480100 Алматы  
Казахстан (Kazakhstan)  
Tel.: 327 2 91 67 24  
Fax: 327 2 91 57 22  
E-mail: abdreimioce@nursat.kz

**Аллерт Наталья Александровна**  
*Nataliya A. Allert*  
Омский филиал Института катализа  
им. Г.К. Борескова СО РАН  
ул. Нефтезаводская, 54  
644040 Омск  
Россия (Russia)  
Fax: +7 381 2 64 61 56

**Аптикашева Альфия Геннадьевна**  
*Alfiya G. Aptikasheva*  
Казанский государственный  
технологический университет  
ул. К. Маркса, 68  
420015 Казань, Татарстан  
Россия (Russia)  
Tel.: +7 843 2 72 03 24  
Fax: +7 843 2 72 03 24  
E-mail: segorova@rambler.ru

**Арапова Татьяна Андреевна**  
*Tatiana A. Arapova*  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Акад. Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
Россия (Russia)  
Tel.: +7 383 2 34 45 73  
Fax: +7 383 2 34 30 56  
E-mail: arapova@ngs.ru

**Аристов Юрий Иванович**  
*Yurii I. Aristov*  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Акад. Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
Россия (Russia)  
Tel.: +7 383 2 34 45 73  
Fax: +7 383 2 34 30 56  
E-mail: aristov@catalysis.nsk.su

**Астафьева Зоя Михайловна**  
*Zoya M. Astafieva*  
Институт фитохимии МОН РК  
ул. М. Газалиева, 4  
470032 Караганда  
Казахстан (Kazakhstan)  
Tel.: 321 2 43 31 27  
Fax: 321 2 43 37 73  
E-mail: arglabin@mail.krg.kz

**Аутанов Айдын Мухатович**  
**Aidyn M. Autanov**  
Институт органического катализа и  
электрохимии им. Д.В. Сокольского МОН РК  
ул. Кунаева, 142  
480100 Алматы  
**Казахстан (Kazakhstan)**  
**Tel.:** 3272 91 67 90  
**Fax:** 3272 91 57 22  
**E-mail:** orgcat@nursat.kz

**Бадмаева Саяна Васильевна**  
**Sayana V. Badmaeva**  
БИП СО РАН  
ул. Сахьянова, 8  
670047 Улан-Удэ, Бурятия  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** 3012 33 18 68  
**Fax:** 3012 33 87 53  
**E-mail:** shan@binm.baikal.net

**Баренблат Игорь Александрович**  
**Igor A. Varenblat**  
Ужгородский национальный университет  
ул. Подгорная, 46  
88001 Ужгород  
**Украина (Ukraine)**  
**Tel.:** 03122 3 03 59  
**Fax:** 03122 3 50 91  
**E-mail:** homonaj@univ.uzhgorod.ua

**Барышева Лариса Васильевна**  
**Larissa V. Barysheva**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 383 2 34 49 01  
**Fax:** +7 383 2 34 18 78  
**E-mail:** barysheva@catalysis.nsk.su

**Басова Ирина Алексеевна**  
**Irina A. Basova**  
Омский филиал Института катализа  
им. Г.К. Борескова СО РАН  
ул. Нефтезаводская, 54  
644040 Омск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 381 2 66 43 14  
**E-mail:** ofik@omsk.net.ru

**Баташов Евгений Сергеевич**  
**Evgenii S. Batashov**  
Бийский технологический институт, филиал  
Алтайского государственного технического  
университета  
ул. Трофимова, 27  
659305 Бийск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 385 4 25 24 88  
**Fax:** +7 385 4 25 24 86  
**E-mail:** info@bti.secna.ru

**Баяхметова Булбул Баяхметовна**  
**Bulbul B. Bayakhmetova**  
НИИ Новых химических технологий и  
материалов при КазНУ им. аль-Фараби  
ул. Карасай-батыра, 95а  
480012 Алматы  
**Казахстан (Kazakhstan)**  
**Tel.:** 327 2 63 56 80  
**Fax:** 327 2 63 56 80  
**E-mail:** ludmila\_sh@nets.kz

**Белая Лилия Александровна**  
**Liliya A. Belaya**  
Омский филиал Института катализа  
им. Г.К. Борескова СО РАН  
ул. Нефтезаводская, 54  
644040 Омск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 381 2 66 33 48  
**Fax:** +7 381 2 64 61 56  
**E-mail:** ofik@omsk.net.ru

**Бибин Владимир Николаевич**  
**Vladimir N. Bibin**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Акад. Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 383 2 34 12 78  
**Fax:** +7 383 2 34 30 56

**Бреева Надежда Владимировна**  
**Nadejda V. Breeva**  
Российский химико-технологический  
университет им. Д.И. Менделеева  
Миусская пл. 9  
125047 Москва  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 095 486 69 38  
**E-mail:** lija7@cityline.ru

**Булучевский Евгений Анатольевич**  
**Eugeny A. Buluchevsky**  
Омский филиал Института катализа  
им. Г.К. Борескова СО РАН  
ул. Нефтезаводская, 54  
644040 Омск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 381 2 66 44 74  
**Fax:** +7 3812 64 61 56  
**E-mail:** mazepa1999@mail.ru

**Бурангулова Рита Юнировна**  
**Rita Yu. Burangulova**  
Институт нефтехимии и катализа АН РБ и  
УНЦ РАН  
пр. Октября, 141  
450075 Уфа, Башкортостан  
**Россия (Russia)**  
**Fax:** +7 347 2 31 27 50  
**E-mail:** ink@anrb.ru

**Бухтияров Валерий Иванович**  
*Valerii I. Bukhtiyarov*  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Акад. Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
*Tel.:* +7 383 2 34 17 71  
*Fax:* +7 383 2 34 30 56  
*E-mail:* vib@catalysis.nsk.su

**Васильева Виктория Владимировна**  
*Victoria V. Vasilieva*  
Институт нефтехимического синтеза  
им. А.В. Топчиева РАН  
Ленинский пр., 29  
119991 Москва  
**Россия (Russia)**  
*Tel.:* +7 095 955 41 25  
*E-mail:* Vasilieva\_v@mail.ru

**Васильева Марина Сергеевна**  
*Marina S. Vasilyeva*  
Дальневосточный государственный  
университет,  
Институт химии и прикладной экологии  
Октябрьская, 27  
690600 Владивосток  
**Россия (Russia)**  
*E-mail:* sol@chem.dvgu.ru

**Ведягин Алексей Анатольевич**  
*Aleksey A. Vedyagin*  
Омский филиал Института катализа  
им. Г.К. Борескова СО РАН  
ул. Нефтезаводская, 54  
644040 Омск  
**Россия (Russia)**  
*Tel.:* 7 381 2 66 22 75  
*Fax:* 7 381 2 64 61 56  
*E-mail:* zordos@mail.ru

**Величкина Людмила Михайловна**  
*Ludmila M. Velichkina*  
Институт химии нефти СО РАН  
пр. Академический, 3  
634021 Томск  
**Россия (Russia)**  
*Tel.:* +7 382 2 25 94 91  
*Fax:* +7 382 2 25 84 57  
*E-mail:* dmeps@ipc.tsc.ru

**Воронова Гульнара Альфридовна**  
*Gulnara A. Voronova*  
Томский политехнический университет  
пр. Ленина, 30  
634050 Томск  
**Россия (Russia)**  
*Tel.:* +7 382 2 41 54 74  
*Fax:* +7 382 2 41 58 65  
*E-mail:* voronovag@mail2000.ru

**Востриков Захар Юрьевич**  
*Zakhar Yu. Vostrikov*  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Акад. Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
*Fax:* +7 383 2 34 30 56  
*E-mail:* Selena@catalysis.nsk

**Галушин Сергей Анатольевич**  
*Sergey A. Galushin*  
Томский политехнический университет  
пр. Ленина, 30  
634050 Томск  
**Россия (Russia)**  
*Tel.:* +7 382 2 41 54 43  
*E-mail:* bird@tpu.ru

**Генцлер Анна Геннадьевна**  
*Anna G. Gentsler*  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Акад. Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
*Tel.:* +7 383 2 342458  
*Fax:* +7 383 2 34 30 56  
*E-mail:* annagesib@online.nsk.su

**Гликина Ирина Маратовна**  
*Irina M. Glikina*  
Восточно-Украинский национальный  
университет,  
Северодонецкий технологический институт  
Шоссе Строителей, 13-56  
93412 Северодонецк  
**Украина (Ukraine)**  
*Tel.:* 06452 34 028  
*E-mail:* glikin@sdtcom.lg.ua

**Головня Егор Викторович**  
*Egor V. Golovnya*  
ООО «АЛВИГО-М»  
Шоссе Энтузиастов, 38  
111123 Москва  
**Россия (Russia)**  
*Tel.:* +7 095 232 1465  
*Fax:* +7 095 232 1465  
*E-mail:* catalin@online.ru

**Голуб Неля Петровна**  
*Nelya P. Golub*  
Ужгородский национальный университет  
ул. Подгорная, 46  
88001 Ужгород  
**Украина (Ukraine)**  
*Tel.:* 03122 3 03 59  
*Fax:* 03122 3 50 91  
*E-mail:* homonaj@univ.uzhgorod.ua

**Горбатенко Юлия Анатольевна**

**Julia A. Gorbatenko**

Уральский государственный  
лесотехнический университет

Сибирский тракт, 37  
620100 Екатеринбург

**Россия (Russia)**

**Tel.:** +7 343 2 62 96 50

**E-mail:** biosphera@usfea.ru

**Горбунова Екатерина Александровна**

**Ekaterina A. Gorbunova**

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

пр. Акад. Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск

**Россия (Russia)**

**Fax:** +7 383 2 34 30 56

**E-mail:** newkatya@yahoo.co.uk

**Горяинова Наталия Евгеньевна**

**Nataliya E. Goryainova**

Самарский Государственный  
аэрокосмический университет  
им. С.П. Королева

Московское шоссе, 34а

443086 Самара

**Россия (Russia)**

**Tel.:** +7 8462 35 71 64

**E-mail:** chem@ssau.ru

**Гусева Елена Викторовна**

**Elena V. Guseva**

Казанский государственный  
технологический университет

ул. К. Маркса, 68

420015 Казань, Татарстан

**Россия (Russia)**

**Tel.:** +7 843 2 63 69 93

**E-mail:** hasanshin.rustem@mail.ru

**Данилова Ирина Геннадьевна**

**Irina G. Danilova**

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

пр. Акад. Лаврентьева, 5

630090 Новосибирск

**Россия (Russia)**

**Tel.:** +7 383 2 39 73 59

**Fax:** +7 383 2 34 30 56

**E-mail:** vera@catalysis.nsk.su

**Демидов Михаил Борисович**

**Mikhail B. Demidov**

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

пр. Акад. Лаврентьева, 5

630090 Новосибирск

**Россия (Russia)**

**Tel.:** +7 383 2 34 17 46

**Fax:** +7 383 2 34 30 56

**E-mail:** demidov@catalysis.nsk.su

**Джунусова Айкен Амангельдыевна**

**Aiken A. Dzhunusova**

Омский государственный университет  
пр. Мира, 55А

644077 Омск

**Россия (Russia)**

**Tel.:** +7 381 2 64 24 10

**Fax:** +7 381 2 64 24 85

**E-mail:** aikend@mail.ru

**Догадина Наталия Валерьевна**

**Natalia V. Dogadina**

Саратовский государственный университет

им. Н.Г. Чернышевского

ул. Астраханская, 83

410600 Саратов

**Россия (Russia)**

**Tel.:** +7 845 2 52 50 07

**E-mail:** DogadinaNV@info.sgu.ru

**Дранева Елена**

**Elena Drapeva**

НПК "Алвиго-КС"

ул. Пивоварова, 5

93403 Северодонецк

**Украина (Ukraine)**

**Tel.:** 38 06452 93 628

**E-mail:** kalin@alvigo.lg.ua

**Еремина Юлия Владимировна**

**Yulia V. Eremina**

Самарский государственный технический  
университет

Долотный пер., 6-27

443065 Самара

**Россия (Russia)**

**Tel.:** +7 846 2 42 35 80

**Fax:** +7 846 2 42 35 80

**E-mail:** chtogr@sstu.edu.ru

**Ермакова Анна**

**Anna Ermakova**

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

пр. Акад. Лаврентьева, 5

630090 Новосибирск

**Россия (Russia)**

**Fax:** +7 383 2 34 30 56

**E-mail:** anna@catalysis.nsk.su

**Жалсанова Дарима Баиновна**

**Darima B. Zhalsanova**

Байкальский институт природопользования  
СО РАН

ул. Сахьяновой, 6

670047 Улан-Удэ, Бурятия

**Россия (Russia)**

**Tel.:** +7 301 2 33 18 68

**Fax:** +7 301 2 33 02 59

**E-mail:** abat@binm.baikal.net

**Ждан Надежда Сергеевна**  
**Nadezhda S. Zhdan**  
Новосибирский институт биоорганической химии  
Морской пр., 1  
630090 Новосибирск  
Россия (Russia)  
**Tel.:** +7 383 2 33 37 62  
**E-mail:** NSZhdan1@yandex.ru

**Жилкина Елена Анатольевна**  
**Elena A. Zhilkina**  
Институт технической химии УрО РАН  
ул. Ленина, 13  
614990 Пермь  
Россия (Russia)  
**Tel.:** +7 342 2 12 44 32  
**E-mail:** cheminst@mpm.ru

**Загребельный Станислав Николаевич**  
**Stanislav N. Zagrebelyi**  
Новосибирский государственный университет  
ул. Пирогова, 2  
630090 Новосибирск  
Россия (Russia)  
**Tel.:** +7 383 2 30 06 56  
**E-mail:** snz@cclib.nsu.ru

**Закирова Альфия Габдрахмановна**  
**Alfia G. Zakirova**  
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН  
Ленинский пр., 29  
119991 Москва  
Россия (Russia)  
**Tel.:** +7 095 955 42 71  
**Fax:** +7 095 230 22 24  
**E-mail:** tretjakov@ips.ac.ru

**Закорчевная Юлия Петровна**  
**Julia P. Zakorchevna**  
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН  
Ленинский пр., 29  
119991 Москва  
Россия (Russia)  
**Tel.:** +7 095 955 42 71  
**Fax:** +7 095 230 22 24  
**E-mail:** tretjakov@ips.ac.ru

**Зюзин Дмитрий Альбертович**  
**Dmitrii A. Zyuzin**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Акад. Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
Россия (Russia)  
**Tel.:** +7 383 2 34 13 00  
**Fax:** +7 383 2 34 30 56  
**E-mail:** zyuzin@catalysis.nsk.su

**Ибрагимова Алсу Райнуровна**  
**Alsu R. Ibragimova**  
Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КНЦ РАН  
ул. Акад. Арбузова, 8  
420088 Казань, Татарстан  
Россия (Russia)  
**Tel.:** +7 843 2 75 22 93  
**Fax:** +7 843 2 75 22 93  
**E-mail:** lucia@iopc.knc.ru

**Иванов Дмитрий Петрович**  
**Dmitry P. Ivanov**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Акад. Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
Россия (Russia)  
**Tel.:** +7 383 2 34 46 07  
**Fax:** +7 383 2 34 30 56  
**E-mail:** divan@catalysis.nsk.su

**Иванова Елена Александровна**  
**Elena A. Ivanova**  
Новосибирский государственный университет  
ул. Пирогова, 2  
630090 Новосибирск  
Россия (Russia)  
**Tel.:** +7 383 2 34 12 78  
**E-mail:** ivanovaelena@gorodok.net

**Иванова Юлия Вячеславовна**  
**Yulia V. Ivanova**  
Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского  
ул. Астраханская, 83  
410600 Саратов  
Россия (Russia)  
**Tel.:** +7 845 2 52 50 07  
**E-mail:** ivanovaUW@info.sgu.ru

**Измер Вячеслав Валерьевич**  
**Vyatcheslav V. Izmer**  
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова  
Воробьевы горы  
119899 Москва  
Россия (Russia)  
**Tel.:** +7 095 939 47 64  
**Fax:** +7 095 932 88 46  
**E-mail:** izmer\_slava@mail.ru

**Исмагилов Ильяс Зинферович**  
**Ilias Z. Ismagilov**  
пр. Акад. Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
Россия (Russia)  
**Tel.:** +7 383 2 34-26-70  
**Fax:** +7 383 2 39 73 52  
**E-mail:** iismagil@catalysis.nsk.su

**Исмагилов Зинфер Ришатович**  
**Zinfer R. Ismagilov**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Акад. Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 383 2 341219  
**Fax:** +7 383 2 397352  
**E-mail:** zri@catalysis.nsk.su

**Калашник Александр**  
**Alexandr Kalashnik**  
НПК "Алвиго-КС"  
ул. Пивоварова, 5  
93403 Северодонецк  
**Украина (Ukraine)**  
**Tel.:** 38 06452 93 628  
**E-mail:** kalin@alvigo.lg.ua

**Канажевский Владислав Вацлавович**  
**Vladislav V. Kanazhevsky**  
Новосибирский государственный  
университет  
ул. Пирогова, 2  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 383 2 39 40 13  
**E-mail:** gugon@mail.ru

**Карпенко Виталий**  
**Vitalii Karpenko**  
Томский политехнический университет  
пр. Ленина, 30  
634050 Томск  
**Россия (Russia)**  
**E-mail:** karpenko\_vita@mail.ru

**Кириллов Игорь Андреевич**  
**Igor A. Kirillov**  
Институт нефтехимического синтеза  
им. А.В. Топчиева РАН  
Ленинский пр., 29  
119991 Москва  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 095 955 41 25  
**E-mail:** Volynsky@ips.ac.ru

**Клюса Марина Александровна**  
**Marina A. Klyusa**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Акад. Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 383 2 34 36 79  
**Fax:** +7 383 2 34 30 56  
**E-mail:** klyusa\_m@catalysis.nsk.su

**Князев Алексей Сергеевич**  
**Alexei S. Knyazev**  
Институт химии нефти СО РАН  
Академический пр., 3  
634021 Томск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 382 2 41 30 38  
**E-mail:** kas854@mail.ru

**Ковалев Евгений Викторович**  
**Evgenii V. Kovalyov**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Акад. Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 383 2 34 36 79  
**Fax:** +7 383 2 34 30 56  
**E-mail:** kovalev@catalysis.nsk.su

**Ковалева Елена Германовна**  
**Elena G. Kovalyova**  
Уральский государственный  
лесотехнический университет  
Сибирский тракт, 37  
620100 Екатеринбург  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** 7 343 2 62 96 86  
**Fax:** 7 343 2 24 03 37  
**E-mail:** gek@mail.ur.ru

**Колесник Василий**  
**Vasily Kolesnik**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Акад. Лаврентьева, 9  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**E-mail:** kolesnik@nioch.nsc.ru

**Комова Оксана Валентиновна**  
**Oxana V. Komova**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Акад. Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 383 2 34 23 36  
**Fax:** +7 383 2 34 30 56  
**E-mail:** komova@catalysis.nsk.su

**Коновалов Виктор Викторович**  
**Victor V. Konovalov**  
Самарский государственный технический  
университет  
Долотный пер., 6-27  
443065 Самара  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 846 2 42 35 80  
**Fax:** +7 846 2 42 35 80  
**E-mail:** chtogr@sstu.edu.ru

**Концарев Андрей**  
**Andrey Kontsaev**  
Омский филиал Института катализа  
им. Г.К. Борескова СО РАН  
ул. Нефтезаводская, 54  
644040 Омск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 381 2 66 43 14  
**Fax:** +7 381 2 64 61 56  
**E-mail:** ofik@omsk.net.ru

**Коробка Наталья Сергеевна**  
**Natalia S. Korobka**  
НПК "Алвиго-КС"  
ул. Пивоварова, 5  
93403 Северодонецк  
**Украина (Ukraine)**  
**Tel.:** 3 8064 5293 628  
**E-mail:** kalin@alvigo.lg.ua

**Кочубей Дмитрий Иванович**  
**Dimitri I. Kochubey**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Акад. Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 383 2 34 47 69  
**Fax:** +7 3832 34 30 56  
**E-mail:** kochubey@catalysis.nsk.su

**Крамарева Наталья Васильевна**  
**Natalia V. Kramareva**  
Институт органической химии  
им. Н.Д. Зелинского РАН  
Ленинский пр., 47  
119991 Москва  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 095 137 29 35  
**Fax:** +7 095 137 29 35  
**E-mail:** nkramareva@mail.ru

**Кротова Ирина Николаевна**  
**Irina N. Krotova**  
Институт нефтехимического синтеза  
им. А.В. Топчиева РАН  
Ленинский пр., 29  
119991 Москва  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 095 955 42 71  
**Fax:** +7 095 230 22 24  
**E-mail:** ira\_krotova@hotmail.com

**Крупнов Федор Александрович**  
**Fedor A. Krupnov**  
Институт нефтехимического синтеза  
им. А.В. Топчиева РАН  
Ленинский пр., 29  
119991 Москва  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 095 955 41 25  
**E-mail:** Volynsky@ips.ac.ru

**Кряжов Андрей Николаевич**  
**Andrey N. Kryazhov**  
Томский политехнический университет  
пр. Ленина, 30  
634034 Томск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 382 2 41 58 61  
**Fax:** +7 382 2 52 08 08  
**E-mail:** anp@tspace.ru

**Ксенофонов Владислав Анатольевич**  
**Vladislav A. Ksenofontov**  
Институт органической химии  
им. Н.Д. Зелинского РАН  
Ленинский пр. 47  
119991 Москва  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 095 137 2935  
**Fax:** +7 095 137 2935  
**E-mail:** vlad17@zmail.ru

**Кузнецов Вадим Владимирович**  
**Vadim V. Kuznetsov**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Акад. Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 383 2 34 16 81  
**Fax:** +7 383 2 34 30 56  
**E-mail:** vadimk@catalysis.nsk.su

**Кузнецов Владимир Львович**  
**Vladimir L. Kuznetsov**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Акад. Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 383 2 34 37 65  
**Fax:** +7 383 2 34 30 56  
**E-mail:** kuznet@catalysis.nsk.su

**Кузнецова Мария Александровна**  
**Maria A. Kuznetsova**  
Новосибирский институт биоорганической  
химии СО РАН  
пр. Лаврентьева, 8  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 383 2 39 62 75  
**Fax:** +7 383 2 33 36 77  
**E-mail:** kuzn@niboch.nsc.ru

**Кустов Аркадий Леонидович**  
**Arkadii L. Kustov**  
Московский государственный университет  
им М.В. Ломоносова  
Ленинские Горы  
119899 Москва  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 095 9 392 054  
**Fax:** +7 095 9 393 570  
**E-mail:** arkus@mail.ru

**Лавренов Александр Валентинович**

**Alexander V. Lavrenov**

Омский филиал Института катализа

им. Г.К. Борескова СО РАН

ул. Нефтезаводская, 54

644040 Омск

**Россия (Russia)**

**Tel.:** +7 381 2 66 43 14

**E-mail:** lavr@incat.okno.ru

**Лаврентьева Юлия Юрьевна**

**Yulia Yu. Lavrentieva**

Институт нефтехимии и катализа АН РБ и

УНЦ РАН

пр. Октября, 141

450075 Уфа, Башкортостан

**Россия (Russia)**

**Fax:** +7 347 2 31 27 50

**E-mail:** ink@anrb.ru

**Ламберова Марина Эдуардовна**

**Marina E. Lamberova**

Бийский технологический институт, филиал

Алтайского государственного технического

университета

ул. Трофимова, 27

659305 Бийск

**Россия (Russia)**

**Tel.:** +7 385 4 25 24 88

**Fax:** +7 385 4 25 24 86

**E-mail:** info@bti.secna.ru

**Ланина Светлана Александровна**

**Svetlana A. Lanina**

АООТ ВНИИНефтехим

Железнодорожный пр., 40

193148 Санкт-Петербург

**Россия (Russia)**

**Tel.:** +7 812 5 60 45 34

**Fax:** +7 812 5 60 45 34

**E-mail:** sv1@mailru.com

**Ларичев Юрий Васильевич**

**Yurii V. Larichev**

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

пр. Акад. Лаврентьева, 5

630090 Новосибирск

**Россия (Russia)**

**Tel.:** +7 383 2 34 17 71

**Fax:** +7 383 2 34 30 56

**E-mail:** prsv@catalysis.nsk.su

**Ленский Максим Александрович**

**Maksim A. Lenskii**

Бийский технологический институт, филиал

Алтайского государственного технического

университета

ул. Трофимова, 27

659305 Бийск

**Россия (Russia)**

**Tel.:** +7 385 4 25 24 88

**Fax:** +7 385 4 25 24 86

**E-mail:** info@bti.secna.ru

**Лепехина Надежда Владимировна**

**Nadezhda V. Lepekhina**

Томский политехнический университет

пр. Ленина, 30

634050 Томск

**Россия (Russia)**

**Tel.:** +7 382 2 41 58 65

**Fax:** +7 82 2 41 54 74

**E-mail:** vezunchick@yandex.ru

**Лобынцев Евгений Александрович**

**Evgeniy A. Lobyntsev**

Омский филиал Института катализа

им. Г.К. Борескова СО РАН

ул. Нефтезаводская, 54

644040 Омск

**Россия (Russia)**

**Tel.:** +7 381 2 66 22 75

**Fax:** +7 381 2 64 61 56

**E-mail:** tsyr@mail.ru

**Лысова Анна Александровна**

**Anna A. Lysova**

Международный томографический центр

СО РАН

ул. Институтская, 3а

630090 Новосибирск

**Россия (Russia)**

**Tel.:** +7 383 2 33 35 61

**Fax:** +7 383 2 33 13 99

**E-mail:** lysova@tomo.nsc.ru

**Мастерков Анатолий Анатольевич**

**Anatoly A. Masterkov**

Омский филиал Института катализа

им. Г.К. Борескова СО РАН

ул. Нефтезаводская, 54

644040 Омск

**Россия (Russia)**

**Tel.:** +7 381 2 66 44 74

**Fax:** +7 381 2 64 61 56

**E-mail:** ofik@omsk.net.ru

**Матаева Зайра Токтарбеккызы**

**Zaira T. Mataeva**

Казахский национальный университет

им. аль-Фараби

ул. Карасай-батыра, 95а

480012 Алматы

**Казахстан (Kazakhstan)**

**Tel.:** +7 327 2 63 56 80

**Fax:** +7 327 2 63 56 80

**E-mail:** ohtn@mail.ru

**Матвеев Дмитрий Александрович**

**Dmitrii A. Matveev**

Иркутский государственный университет

ул. К.Маркса, 1

664003 Иркутск

**Россия (Russia)**

**Tel.:** +7 395 2 46 19 35

**Fax:** +7 395 2 46 19 35

**E-mail:** saraev@chem.isu.ru

**Матвеев Анатолий Владимирович**  
*Anatoly V. Matveev*  
Международный томографический центр  
СО РАН  
ул. Институтская 3а  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
*Tel.:* +7 383 2 33 35 61  
*Fax:* +7 383 2 33 13 99  
*E-mail:* matveev@tomo.nsc.ru

**Матвеев Андрей Викторович**  
*Andrey V. Matveev*  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Акад. Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Russia (Russia)**  
*Tel.:* +7 383 2 39 73 15  
*Fax:* +7 383 2 34 30 56  
*E-mail:* matveev@catalysis.nsk.su

**Матросова Мария Михайловна**  
*Maria M. Matrosova*  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
*Tel.:* +7 383 2 34 22 88  
*Fax:* +7 383 2 34 24 53  
*E-mail:* timofeeva@catalysis.nsk.su

**Махаматханов Рустам Азимжанович**  
*Rustam A. Makhamatkhanov*  
Институт нефтехимии и катализа АН РБ и  
УНЦ РАН  
пр. Октября, 141  
450075 Уфа, Башкортостан  
**Россия (Russia)**  
*Tel.:* +7 347 2 31 27 50  
*Fax:* +7 347 2 31 27 50  
*E-mail:* rest@mail.ru

**Мельгунова Елена Александровна**  
*Elena A. Mel'gunova*  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. акад. Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
*Tel.:* +7 383 2 34 42 55  
*Fax:* +7 383 2 34 30 56  
*E-mail:* melena@catalysis.nsk.su

**Мельник Юрий Романович**  
*Yuriy R. Melnyk*  
Национальный университет "Львовская  
политехника"  
ст. Бандеры, 12  
79013 Львов  
**Украина (Ukraine)**  
*Tel.:* 032 2 39 89 80  
*E-mail:* ju\_melnyk@yahoo.de

**Микушина Юлия Владимировна**  
*Yulia V. Mikushina*  
Институт органического синтеза УрО РАН  
ул. Софьи Ковалевской, 20  
620219 Екатеринбург ГСП-149  
**Россия (Russia)**  
*Tel.:* +7 343 2 49 35 38  
*Fax:* +7 343 2 74-11-89  
*E-mail:* Yanchenko@ihim.uran.ru

**Михайлов Михаил Николаевич**  
*Michael N. Mikhailov*  
Институт органической химии  
им. Н.Д.Зелинского РАН  
Ленинский пр., 47  
119991 Москва  
**Россия (Russia)**  
*Tel.:* +7 095 938 35 45  
*Fax:* +7 095 137 29 35  
*E-mail:* mik@ioc.ac.ru

**Мороз Элла Михайловна**  
*Ella M. Moroz*  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Акад. Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
*Tel.:* +7 383 2 34 13 00  
*Fax:* +7 383 2 34 30 56  
*E-mail:* Ella.Moroz@catalysis.nsk.su

**Напалков Александр Сергеевич**  
*Alexandr S. Napalkov*  
Самарский государственный технический  
университет  
Долотный пер., 6-27  
443065 Самара  
**Россия (Russia)**  
*Tel.:* +7 846 2 42 35 80  
*Fax:* +7 846 2 42 35 80  
*E-mail:* chtogr@sstu.edu.ru

**Нартова Анна Владимировна**  
*Anna V. Nartova*  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Акад. Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Russia Russia**  
*Tel.:* +7 383 2 34 17 71  
*Fax:* +7 383 2 34 30 56  
*E-mail:* nartova@catalysis.nsk.su

**Науменко Павел Иванович**  
*Pavel I. Naumenko*  
Московский государственный университет  
им. М.В. Ломоносова  
Воробьевы Горы  
119234 Москва  
**Россия (Russia)**  
*Tel.:* +7 095 939 2054  
*Fax:* +7 095 939 3570  
*E-mail:* pnaum@yandex.ru

**Нестеренко Николай Сергеевич**  
*Nikolay S. Nesterenko*  
Московский государственный университет  
им. М.В. Ломоносова  
Воробьевы горы  
119899 Москва  
**Россия (Russia)**  
*Tel.:* +7 095 939 20 54  
*Fax:* +7 095 939 35 70  
*E-mail:* NSNesterenko@phys.chem.msu.ru

**Нецкина Ольга Владимировна**  
*Olga V. Netskina*  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Акад. Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
*Tel.:* +7 383 2 34 26 91  
*Fax:* +7 383 2 34 23 36  
*E-mail:* shport@catalysis.nsk.su

**Николаева Елена Игоревна**  
*Elena I. Nikolaeva*  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Акад. Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
*Tel.:* +7 383 2 34 12 78  
*Fax:* +7 383 2 34 18 78  
*E-mail:* nikalena@catalysis.nsk.su

**Огородникова Ольга Леонидовна**  
*Olga L. Ogorodnikova*  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Акад. Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
*Tel.:* +7 383 2 34 25 63  
*Fax:* +7 383 2 34 30 56  
*E-mail:* ogorod2000@mail.ru

**Павлова Татьяна Леонидовна**  
*Tatyana L. Pavlova*  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Акад. Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
*Tel.:* +7 383 2 34 12 78  
*Fax:* +7 383 2 34 12 78  
*E-mail:* vernik@catalysis.nsk.su

**Пажетнов Егор Михайлович**  
*Egor M. Pajetnov*  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Акад. Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
*Tel.:* +7 383 2 39 71 10  
*Fax:* +7 383 2 34 30 56  
*E-mail:* gosha@catalysis.nsk.su

**Пармон Валентин Николаевич**  
*Valentin N. Parmon*  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Акад. Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
*Tel.:* +7 383 2 34 32 69  
*Fax:* +7 383 2 34 32 69  
*E-mail:* parmon@catalysis.nsk.su

**Патмар Эдисон Святославович**  
*Edison S. Patmar*  
Чувашский государственный университет  
им. И.Н. Ульянова  
Московский пр., 15  
428015 Чебоксары, Чувашия  
**Россия (Russia)**  
*Tel.:* +7 835 2 498 738  
*Fax:* +7 835 2 428 090  
*E-mail:* edi@chuvsu.ru

**Пахомов Николай Александрович**  
*Nikolai A. Pakhomov*  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
*Tel.:* +7 383 2 34 54 53  
*Fax:* +7 383 2 34 30 56  
*E-mail:* pakhomov@catalysis.nsk.su

**Паширова Татьяна Никандровна**  
*Tatiana N. Pashirova*  
Институт органической и физической химии  
им. А.Е. Арбузова КНЦ РАН  
ул. Акад. Арбузова, 8  
420088 Казань, Татарстан  
**Россия (Russia)**  
*Tel.:* +7 843 2 75 22 93  
*Fax:* +7 843 2 75 22 53  
*E-mail:* ryzhkina@iopc.kcn.ru

**Перкина Ирина Ильинична**  
*Irina I. Perkina*  
ЗАО "Уралтехногенмет"  
Ул. Энгельса, 19  
624140 Кировоград  
**Россия (Russia)**  
*Tel.:* +7 343 57 52 829  
*Fax:* +7 343 57 40 960  
*E-mail:* UTM@utm.ru

**Печаткина Светлана Витальевна**  
*Svetlana V. Pechatkina*  
Институт нефтехимии и катализа АН РБ и  
УНЦ РАН  
пр. Октября, 141  
450075 Уфа, Башкортостан  
**Россия (Russia)**  
*Tel.:* +7 347 2 31 35 27  
*Fax:* +7 347 2 31 27 50  
*E-mail:* ink@anrb.ru

**Проскура Александр Геннадьевич**  
**Alexandr G. Proskura**

Омский филиал Института катализа  
им. Г.К. Борескова СО РАН  
ул. Нефтезаводская, 54  
644040 Омск

**Россия (Russia)**

**Tel.:** +7 381 2 66 40 34

**Fax:** +7 381 2 64 61 56

**E-mail:** belyi@incat.okno.ru

**Пылинина Анна Ивановна**

**Anna I. Pylinina**

Российский Университет Дружбы Народов  
ул. Миклухо-Маклая, 6  
117198 Москва

**Россия (Russia)**

**Tel.:** +7 095 955 08 96

**E-mail:** pylinina@list.ru

**Рахимзянова Ирина**

**Irina Rakhimzyanova**

Омский филиал Института катализа  
им. Г.К. Борескова СО РАН  
Ул. Нефтезаводская, 54  
644040 Омск

**Россия (Russia)**

**Tel.:** +7 381 2 66 43 14

**Fax:** +7 381 2 64 61 56

**E-mail:** ofik@omsk.net.ru

**Рогожина Татьяна Васильевна**

**Tatjana V. Rogozhina**

Якутский медицинский институт  
ул. Кулаковского, 16  
677007 Якутск, Якутия

**Россия (Russia)**

**Tel.:** +7 411 2 25 79 09

**E-mail:** vrogozhin@mail.ru

**Романенко Елена Петровна**

**Elena P. Romanenko**

Новосибирский институт органической  
химии СО РАН

пр. Акад. Лаврентьева, 9

630090 Новосибирск

**Россия (Russia)**

**Tel.:** +7 383 2 34 48 55

**Fax:** +7 383 2 34 47 52

**E-mail:** roman@nioch.nsc.ru

**Русаков Сергей Витальевич**

**Sergei V. Rusakov**

Институт нефтехимии и катализа АН РБ и  
УНЦ РАН

пр. Октября, 141

450075 Уфа, Башкортостан

**Россия (Russia)**

**Tel.:** +7 347 2 31 35 27

**Fax:** +7 347 2 31 27 50

**E-mail:** ink@anrb.ru

**Саметова Анна Александровна**

**Anna A. Sametova**

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Акад. Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск

**Россия (Russia)**

**Tel.:** +7 383 2 39 73 15

**Fax:** +7 383 2 34 30 56

**E-mail:** matveev@catalysis.nsk.su

**Самохина Мария Геннадьевна**

**Maria G. Samohina**

Институт нефтехимии и катализа АН РБ и  
УНЦ РАН

пр. Октября, 141

450075 Уфа, Башкортостан

**Россия (Russia)**

**Tel.:** +7 347 2 31 27 50

**E-mail:** ink@anrb.ru

**Селимов Дамир Фаритович**

**Damir F. Selimov**

Институт нефтехимии и катализа АН РБ и  
УНЦ РАН

пр. Октября, 141

450075 Уфа, Башкортостан

**Россия (Russia)**

**Tel.:** +7 347 2 31 27 50

**Fax:** +7 472 31 27 50

**E-mail:** ink@anrb.ru

**Семенов Борис Борисович**

**Boris B. Semyonov**

Российский химико-технологический  
университет им. Д.И. Менделеева

Миусская пл., 9

125047 Москва

**Россия (Russia)**

**Tel.:** +7 095 978 94 77

**Fax:** +7 095 200 4204

**E-mail:** semenovb@mail.ru

**Семиколонов Владимир Александрович**

**Vladimir A. Semikolenov**

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Акад. Лаврентьева, 5

630090 Новосибирск

**Россия (Russia)**

**Tel.:** +7 83 2 34 12 22

**Fax:** +7 383 2 34 30 56

**E-mail:** semkoln@catalysis.nsk.su

**Семиколонов Сергей Владимирович**

**Sergey V. Semikolenov**

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Акад. Лаврентьева, 5

630090 Новосибирск

**Россия (Russia)**

**Fax:** +7 383 2 34 30 56

**E-mail:** sersem@ngs.ru

**Сивцева Анастасия Васильевна**  
**Anastasiya V. Sivtseva**  
Московский государственный университет  
им. М.В. Ломоносова  
Воробьевы Горы  
119234 Москва  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 095 939 36 66  
**E-mail:** sianva@rambler.ru

**Сименцова Ирина Ивановна**  
**Irina I. Simentsova**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Акад. Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 383 2 34 41 09  
**Fax:** +7 383 2 34 30 56  
**E-mail:** sii@catalysis.nsk.su

**Сипатров Анатолий Геннадьевич**  
**Anatolii G. Sipatrov**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Акад. Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** 383 2 34 41 09  
**Fax:** 383 2 34 30 56  
**E-mail:** sipatrov@mail.ru

**Слептерев Артем Анатольевич**  
**Artyom A. Slepterev**  
Омский филиал Института катализа  
им. Г.К. Борескова СО РАН  
ул. Нефтезаводская, 54  
644040 Омск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 381 2 66 22 75  
**Fax:** +7 381 2 64 61 56  
**E-mail:** tsyr@mail.ru

**Смирнов Владимир Владимирович**  
**Vladimir V. Smirnov**  
Иркутский государственный университет  
ул. К. Маркса, 1  
664003 Иркутск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 3952 46 28 56  
**Fax:** +7 395 2 46 19 35  
**E-mail:** aschmidt@chem.isu.ru

**Смирнов Евгений Ильич**  
**Evgenii I. Smirnov**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Акад. Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 383 2 34 12 78  
**Fax:** +7 383 2 34 30 56  
**E-mail:** esmirnov@catalysis.nsk.su

**Смоленцева Елена Валерьевна**  
**Elena V. Smolentseva**  
Томский политехнический университет  
пр. Ленина, 30  
634034 Томск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 382 2 41 58 61  
**Fax:** +7 382 2 52 08 08  
**E-mail:** anp@tspace.ru

**Снытников Павел Валерьевич**  
**Pavel V. Snytnikov**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Акад. Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 383 2 34 47 89  
**Fax:** +7 383 2 34 30 56  
**E-mail:** pvsnyt@catalysis.nsk.su

**Собянин Владимир Александрович**  
**Vladimir A. Sobyenin**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Акад. Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 383 2 34 43 06  
**Fax:** +7 383 2 34 30 56  
**E-mail:** sobyanin@catalysis.nsk.su

**Сорока Людмила Станиславовна**  
**Ludmila S. Soroka**  
Томский политехнический университет  
Ленина, 30  
634034 Томск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 382 2 41 55 84  
**Fax:** +7 382 2 41 52 35  
**E-mail:** stasay\_ls@mail.ru

**Старикова Екатерина Викторовна**  
**Ekaterina V. Starikova**  
Новосибирский государственный  
университет  
ул. Пирогова, 2  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 383 2 36 38 37  
**Fax:** +7 383 2 32 28 47  
**E-mail:** Katya@solid.nsc.ru

**Староконь Евгений Владимирович**  
**Evgeny V. Starokon**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Акад. Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 383 2 34 46 07  
**Fax:** +7 383 2 34 30 56  
**E-mail:** Starokon@catalysis.nsk.su

**Старцев Анатолий Николаевич**  
**Anatolii N. Startsev**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Акад. Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 383 2 34 33 14  
**Fax:** +7 383 2 34 30 56  
**E-mail:** startsev@catalysis.nsk.su

**Сутормина Елена Федоровна**  
**Elena F. Sutormina**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Акад. Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**Fax:** +7 383 2 34 30 56  
**E-mail:** selena@catalysis.nsk.su

**Тайбан Елена Сергеевна**  
**Elena S. Tayban**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Акад. Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 383 2 342458  
**Fax:** +7 383 2 34 30 56  
**E-mail:** taykos@ngs.ru

**Татаринава Инна Валерьевна**  
**Inna V. Tatarinova**  
Иркутский институт химии  
им А.Е. Фаворского СО РАН  
ул. Фаворского, 1  
664033 Иркутск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 395 2 42 24 09  
**Fax:** +7 395 2 39 60 46  
**E-mail:** ol\_petr@iriocn.irk.ru

**Терехина Татьяна Петровна**  
**Tatiana P. Terekhina**  
Дирекция по газопереработке  
и нефтехимии ЗАО "ЮКОС РМ"  
Уланский пер., 26  
103045 Москва  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 095 755 80 11  
**Fax:** +7 095 755 80 11  
**E-mail:** terekhinatp@yukos.ru

**Титков Александр Игоревич**  
**Alexander I. Titkov**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 383 2 34 42 55  
**Fax:** +7 383 2 34 30 56  
**E-mail:** Titkov@catalysis.nsk.su

**Ткаченко Олег Юрьевич**  
**Oleg Yu. Tkachenko**  
Московская государственная академия  
тонкой химической технологии  
им. М.В. Ломоносова  
пр. Вернадского, 86  
119571 Москва  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 095 434 8141  
**E-mail:** out@pochtamt.ru

**Трухан Сергей Николаевич**  
**Sergey N. Trukhan**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 383 2 344769  
**Fax:** +7 383 2 343056  
**E-mail:** trukhan@catalysis.nsk.su

**Тупикова Елена Николаевна**  
**Elena N. Tupikova**  
Самарский Государственный  
аэрокосмический  
университет им. С.П. Королева  
Московское шоссе, 34а  
443086 Самара  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 846 2 35 72 06  
**E-mail:** chem@ssau.ru

**Турдыкулова Айна**  
**Aina Turdykulova**  
Казахский национальный университет  
им. аль-Фараби  
ул. Карасай-батыра, 95а  
480012 Алматы  
**Казахстан (Kazakhstan)**  
**Tel.:** +7 327 2 69 55 91  
**Fax:** +7 327 2 69 61 02  
**E-mail:** ohtn@mail.ru

**Тырлов Александр Арунович**  
**Alexander A. Tyrlov**  
Институт органической химии  
им. Н.Д. Зелинского  
Ленинский пр., 47  
119991 Москва  
**Российская (Russia)**  
**Tel.:** +7 095 137 29 35  
**Fax:** +7 095 137 29 35  
**E-mail:** alekmail@yandex.ru

**Фёдорова Анна Александровна**  
**Anna A. Fedorova**  
Московский государственный университет  
им. М.В. Ломоносова  
Воробьевы Горы  
119899 Москва  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 095 194 07 33  
**Fax:** +7 095 939 28 70  
**E-mail:** fedorova@inorg.chem.msu.ru

**Фещенко Лариса Ивановна**  
**Larisa I. Feshchenko**  
Томский политехнический университет  
Ленина, 30  
634034 Томск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 382 2 41 55 84  
**Fax:** +7 382 2 41 52 35  
**E-mail:** larissaif@mail.ru

**Фролова Юлия Владимировна**  
**Yulia V. Frolova**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Акад. Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 383 2 34 26 72  
**Fax:** +7 383 2 34 30 56  
**E-mail:** frolova@catalysis.nsk.su

**Хасаншин Рустем Алмазович**  
**Rustem A. Khasanshin**  
ОАО "Казаньоргсинтез"  
ул. Беломорская, 101  
420051 Казань, Татарстан  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 843 2 49 89 65  
**E-mail:** hasanshin.rustem@mail.ru

**Хохряков Евгений Васильевич**  
**Evgenii V. Khokhryakov**  
НИУ Институт Физики прочности и  
материаловедения  
Академический пр., 8/2  
634055 Томск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 382 2 25 90 91  
**Fax:** +7 382 2 25 88 63  
**E-mail:** atte@mail.tomsknet.ru

**Хуснутдинов Р.И.**  
**R.I. Khusnutdinov**  
Институт нефтехимии и катализа АН РБ и  
УНЦ РАН  
пр. Октября, 141  
450075 Уфа, Башкортостан  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 347 2 31 35 27  
**Fax:** +7 347 2 31 27 50  
**E-mail:** ink@anrb.ru

**Червинский Тарас Игоревич**  
**Taras I. Chervinskii**  
Национальный университет «Львовская  
политехника»  
ул. ст. Бандеры, 12  
79013 Львов  
**Украина (Ukraine)**  
**Tel.:** 032 2 39 81 66  
**Fax:** 032 2 39 81 66  
**E-mail:** mbratych@polynet.lviv.ua

**Чернявский Валерий Сергеевич**  
**Valery S. Chernyavsky**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Акад. Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 383 2 34 46 07  
**Fax:** +7 383 2 34 30 56  
**E-mail:** cher@catalysis.nsk.su

**Чесак Сергей Владимирович**  
**Sergei V. Chesak**  
Омский филиал Института катализа  
им. Г.К. Борескова СО РАН  
ул. Нефтезаводская 54  
644040 Омск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 381 2 66 40 34  
**Fax:** +7 381 2 64 61 56  
**E-mail:** belyi@incat.okno.ru

**Чжу Денис Петрович**  
**Denis P. Chzhu**  
Омский филиал Института катализа  
им. Г.К. Борескова СО РАН  
ул. Нефтезаводская, 54  
644040 Омск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 381 2 66 22 75  
**Fax:** +7 381 2 64 61 56  
**E-mail:** tsyr@mail.ru

**Чиркова Ольга Алексеевна**  
**Olga A. Chirkova**  
Омский филиал Института катализа  
им. Г.К. Борескова СО РАН  
ул. Нефтезаводская, 54  
644040 Омск  
**Россия (Russia)**  
**E-mail:** chirkowaolg@mail.ru

**Чумакова Наталья Алексеевна**  
**Natalia A. Chumakova**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Акад. Лаврентьева, 5  
630090 Novosibirsk  
**Russia (Russia)**  
**Tel.:** +7 383 2 34 12 78  
**Fax:** +7 383 2 34 18 78  
**E-mail:** chum@catalysis.nsk.su

**Шайкин Руслан Васильевич**  
**Ruslan V. Shaikin**  
Институт нефтехимии и катализа АН РБ и  
УНЦ РАН  
пр. Октября, 141  
450075 Уфа  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 347 2 31 35 27  
**Fax:** +7 347 2 31 27 50  
**E-mail:** ink@anrb.ru

**Шамсиев Равшан Сабитович**  
**Ravshan S. Shamsiev**  
Московская государственная академия  
тонкой химической технологии  
им. М.В. Ломоносова  
пр. Вернадского, 86  
119571 Москва  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 095 434 8141  
**E-mail:** shamsiev@pisem.net

**Шанько Людмила Анатольевна**  
**Ludmila A. Shanko**  
Омский филиал Института катализа  
им. Г.К. Борескова СО РАН  
ул. Нефтезаводская, 54  
644040 Омск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 381 2 66 23 65  
**Fax:** +7 381 2 64 61 56  
**E-mail:** ofik@omsk.net.ru

**Шевелев Андрей Михайлович**  
**Andrei M. Shevelev**  
Северский государственный  
технологический институт  
Коммунистический пр., 65  
634050 Северск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 382 42 4 58 20  
**E-mail:** karpenko\_vita@mail.ru

**Шегай Тимур Олегович**  
**Timur O. Shegai**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Акад. Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 383 2 39 73 50  
**Fax:** +7 383 2 34 30 56  
**E-mail:** shegai@catalysis.nsk.su

**Шепета Юрий**  
**Juri Shepeta**  
Омский филиал Института катализа  
им. Г.К. Борескова СО РАН  
ул. Нефтезаводская, 54  
644040 Омск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 381 2 66 43 14  
**E-mail:** lavr@incat.okno.ru

**Шляпин Дмитрий Андреевич**  
**Dmitry A. Shlyapin**  
Омский филиал Института катализа  
им. Г.К. Борескова СО РАН  
ул. Нефтезаводская, 54  
644040 Омск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 381 2 66 22 75  
**Fax:** +7 381 2 64 61 56  
**E-mail:** dmitry\_shlyapin2@mail.ru

**Шувалова Ольга Владимировна**  
**Olga V. Chouvalova**  
Институт нефтехимического синтеза  
им. А.В. Топчиева РАН  
Ленинский пр., 29  
119991 Москва  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 095 955 41 30  
**Fax:** +7 095 230 22 24  
**E-mail:** shuv@ips.ac.ru

**Щербатых Евгений Анатольевич**  
**Evgeny A. Scherbatyh**  
Омский филиал Института катализа  
им. Г.К. Борескова СО РАН  
ул. Нефтезаводская, 54  
644040 Омск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 381 2 66 40 34  
**Fax:** +7 381 2 64 61 56  
**E-mail:** belyi@incat.okno.ru

**Щукина Ольга Викторовна**  
**Olga V. Schukina**  
Институт органического катализа и  
электрохимии имени Д.В. Сокольского  
ул. Кунаева, 142  
480100 Алматы  
**Казахстан (Kazakhstan)**  
**Tel.:** 3272 91 67 90  
**Fax:** 3272 91 57 22  
**E-mail:** orgcat@nursat.kz

**Юлдашбаев Азамат Талгатович**  
**Azamat T. Yuldashbaev**  
Институт нефтехимии и катализа АН РБ и  
УНЦ РАН  
пр. Октября, 141  
450075 Уфа, Башкортостан  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 347 2 31 35 27  
**Fax:** +7 347 2 31 27 50  
**E-mail:** ink@anrb.ru

**Юликов Максим Михайлович**  
**Maxim M. Yulikov**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Акад. Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**Fax:** +7 383 2 34 30 56  
**E-mail:** yulikov@catalysis.nsk.su

**Юшина Елена Владимировна**  
**Elena V. Yushina**  
Самарский государственный  
аэрокосмический  
университет им. С.П. Королева,  
Московское шоссе, 34а  
443086 Самара  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 846 2 35 71 64  
**E-mail:** chem@ssau.ru

**Яковлев Вадим Анатольевич**

**Vadim A. Yakovlev**

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

пр. Акад. Лаврентьева, 5

630090 Новосибирск

**Россия (Russia)**

**Tel.:** +7 383 2 34 24 58

**Fax:** +7 383 2 34 30 56

**E-mail:** yakovlev@catalysis.nsk.su

**Яковлева Ирина Сергеевна**

**Irina S. Yakovleva**

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

пр. Акад. Лаврентьева, 5

630090 Новосибирск

**Россия (Russia)**

**Tel.:** +7 383 2 34 37 64

**Fax:** +7 383 2 34 30 56

**E-mail:** irga@catalysis.nsk.su

**Яшник Светлана Анатольевна**

**Svetlana A. Yashnik**

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

пр. Акад. Лаврентьева, 5

630090 Новосибирск

**Россия (Russia)**

**Tel.:** +7 383 2 34 26 70

**Fax:** +7 383 2 34 30 56

**E-mail:** Yashnik@catalysis.nsk.su

### AUTHOR INDEX\*

Dapurkar Sudhir Eknathrao	101, 103	Величкина Людмила Михайловна (Ludmila M. Velichkina)	186, 337
Dmytrzyk Jaromir	121	Воронова Гульнара Альфридовна (Gulnara A. Voronova)	64, 326
Eder Dominik	45	Востриков Захар Юрьевич (Zakhar Yu. Vostrikov)	187, 337
Knobl Stefan	15, 210	Галушин Сергей Анатольевич (Sergey A. Galushin)	216, 341
Lu Gongxuan	49, 88	Генцлер Анна Геннадьевна (Anna G. Gentsler)	188
Monteiro Ana Cristina Alves	58	Гликина Ирина Маратовна (Irina M. Glikina)	139, 333
Nelkenbaum Elza Michail	307	Головня Егор Викторович (Egor V. Golovnya)	190, 338
Niemeyer Dirk	15, 210	Голуб Неля Петровна (Nelya P. Golub)	183, 191, 337, 338
Penner Simon	76	Горбатенко Юлия Анатольевна (Julia A. Gorbatenko)	233, 343
Quadrelli Elsje Alessandra	19	Горбунова Екатерина Александровна (Ekaterina A. Gorbunova)	319
Unterberger Werner	62	Горяинова Наталия Евгеньевна (Nataliya E. Goryainova)	96, 330
Агамалиева Фарида Мухтаровна (Farida M. Agamalieva)	167, 335	Гусева Елена Викторовна (Elena V. Guseva)	194
Агеева Юлия Владимировна (Julia V. Ageeva)	241	Демидов Михаил Борисович (Mikhail B. Demidov)	32, 39
Адхамов Аяз Кейкавусович (Ayaz K. Adzhamov)	167, 335	Джунусова Айкен Амангельдыевна (Aiken A. Dzhunusova)	196, 338
Алиев Мурат Бакытжанович (Murat B. Aliev)	169, 336	Догадина Наталия Валерьевна (Natalia V. Dogadina)	105, 309, 331, 351
Аптикашева Альфия Геннадьевна (Alfiya G. Aptikasheva)	71, 327	Еремина Юлия Владимировна (Yulia V. Eremina)	199, 338
Арапова Татьяна Андреевна (Tatiana A. Arapova)	171	Ермакова Анна (Anna Ermakova)	30, 324
Аристов Юрий Иванович (Yurii I. Aristov)	23	Жалсанова Дарима Баиновна (Darima B. Zhalsanova)	155, 334
Астафьева Зоя Михайловна (Zoya M. Astafieva)	173, 175, 336	Ждан Надежда Сергеевна (Nadezhda S. Zhdan)	201, 339
Аутанов Айдын Мухатович (Aidyn M. Autanov)	177, 336	Жилкина Елена Анатольевна (Elena A. Zhilkina)	203, 339
Бадмаева Саяна Васильевна (Sayana V. Badmaeva)	179, 336	Загребельный Станислав Николаевич (Stanislav N. Zagrebelnyi)	37, 325
Баренблат Игорь Александрович (Igor A. Barenblat)	183, 191, 337, 338	Закирова Альфия Габдрахмановна (Alfia G. Zakirova)	204, 339
Барышева Лариса Васильевна (Larissa V. Barysheva)	113	Закорчевная Юлия Петровна (Julia P. Zakorchevnaaya)	204, 339
Басова Ирина Алексеевна (Irina A. Basova)	81, 328	Зюзин Дмитрий Альбертович (Dmitrii A. Zyuzin)	119, 332
Баташов Евгений Сергеевич (Evgenii S. Batashov)	224, 342	Ибрагимова Алсу Райнуровна (Alsu R. Ibragimova)	206, 339
Баяхметова Булбул Баяхметовна (Bulbul B. Bayakhmetova)	151, 334	Иванов Дмитрий Петрович (Dmitry P. Ivanov)	60
Бреева Надежда Владимировна (Nadejda V. Breeva)	75, 328	Иванова Елена Александровна (Elena A. Ivanova)	207, 340
Бурангулова Рита Юнировна (Rita Yu. Burangulova)	185, 222, 337		
Бухтияров Валерий Иванович (Valerii I. Bukhtiyarov)	127, 332		
Васильева Виктория Владимировна (Victoria V. Vasilieva)	209, 330, 340		
Васильева Марина Сергеевна (Marina S. Vasilyeva)	94		
Ведягин Алексей Анатольевич (Aleksy A. Vedyagin)	57, 326		

<b>Иванова</b> Юлия Вячеславовна (Yulia V. Ivanova)	163, 311, 335, 351	<b>Лепехина</b> Надежда Владимировна (Nadezhda V. Lepekhina)	138, 229, 333, 343
<b>Измер</b> Вячеслав Валерьевич (Vyatcheslav V. Izmer)	305	<b>Лобынцев</b> Евгений Александрович (Evgeniy A. Lobyntsev)	83, 328
<b>Исмагилов</b> Зинфер Ришатович (Ilias Z. Ismagilov)	21	<b>Лысова</b> Анна Александровна (Anna A. Lysova)	111
<b>Исмагилов</b> Ильяс Зинферович (Zinfer R. Ismagilov)	47	<b>Матаева</b> Зайра Токтарбеккызы (Zaira T. Mataeva)	313, 351
<b>Канажевский</b> Владислав Вацлавович (Vladislav V. Kanazhevsky)	125	<b>Матвеев</b> Анатолий Владимирович (Anatoly V. Matveev)	113,
<b>Карпенко</b> Виталий (Vitalii Karpenko)	159, 335	<b>Матвеев</b> Андрей Викторович (Andrey V. Matveev)	117, 257, 331, 346
<b>Кириллов</b> Игорь Андреевич (Igor A. Kirillov)	209, 340	<b>Матвеев</b> Дмитрий Александрович (Dmitrii A. Matveev)	100, 330
<b>Князев</b> Алексей Сергеевич (Alexei S. Knyazev)	123, 332	<b>Матросова</b> Мария Михайловна (Maria M. Matrosova)	157
<b>Ковалев</b> Евгений Викторович (Evgenii V. Kovalyov)	212, 341	<b>Махаматханов</b> Рустам Азимжанович (Rustam A. Makhamatkhanov)	85, 329
<b>Ковалева</b> Елена Германовна (Elena G. Kovalyova)	79, 328	<b>Мельгунова</b> Елена Александровна (Elena A. Mel'gunova)	230, 343
<b>Комова</b> Оксана Валентиновна (Oxana V. Komova)	239	<b>Мельник</b> Юрий Романович (Yuriy R. Melnyk)	251, 345
<b>Коновалов</b> Виктор Викторович (Victor V. Konovalov)	199, 338	<b>Микушина</b> Юлия Владимировна (Yulia V. Mikushina)	132, 333
<b>Кочубей</b> Дмитрий Иванович (Dimitri I. Kochubey)	28, 324	<b>Михайлов</b> Михаил Николаевич (Michael N. Mikhailov)	232, 343
<b>Крамарева</b> Наталья Васильевна (Natalia V. Kramareva)	153	<b>Мороз</b> Элла Михайловна (Ella M. Moroz)	25, 323, 332
<b>Кротова</b> Ирина Николаевна (Irina N. Krotova)	217, 218, 341	<b>Напалков</b> Александр Сергеевич (Alexandr S. Napalkov)	161, 335
<b>Крупнов</b> Федор Александрович (Fedor A. Krupnov)	209, 340	<b>Нартова</b> Анна (Anna V. Nartova)	237, 344
<b>Кряжов</b> Андрей Николаевич (Andrey N. Kryazhov)	219, 275, 342, 348	<b>Нестеренко</b> Николай Сергеевич (Nikolay S. Nesterenko)	109, 331
<b>Ксенофонтов</b> Владислав Анатольевич (Vladislav A. Ksenofontov)	221	<b>Нецкина</b> Ольга Владимировна (Olga V. Netskina)	239
<b>Кузнецов</b> Вадим Владимирович (Vadim V. Kuznetsov)	18, 47, 303, 350	<b>Николаева</b> Елена Игоревна (Elena I. Nikolaeva)	240
<b>Кузнецов</b> Владимир Львович (Vladimir L. Kuznetsov)	18	<b>Огородникова</b> Ольга Леонидовна (Olga L. Ogorodnikova)	242, 344
<b>Кузнецова</b> Мария Александровна (Maria A. Kuznetsova)	214	<b>Павлова</b> Татьяна Леонидовна (Tatyana L. Pavlova)	244, 344
<b>Кустов</b> Аркадий Леонидович (Arkadii L. Kustov)	51, 325	<b>Пажетнов</b> Егор Михайлович (Egor M. Pajetnov)	129
<b>Лавренов</b> Александр Валентинович (Alexander V. Lavrenov)	65, 222, 327	<b>Пармон</b> Валентин Николаевич (Valentin N. Parmon)	242, 344
<b>Лаврентьева</b> Юлия Юрьевна (Yulia Yu. Lavrentieva)	185, 222, 342	<b>Патмар</b> Эдисон Святославович (Edison S. Patmar)	146
<b>Ламберова</b> Марина Эдуардовна (Marina E. Lamberova)	224, 342	<b>Пахомов</b> Николай Александрович (Nikolai A. Pakhomov)	9, 323
<b>Ланина</b> Светлана Александровна (Svetlana A. Lanina)	227	<b>Паширова</b> Татьяна Никандровна (Tatiana N. Pashirova)	246, 344
<b>Ларичев</b> Юрий Васильевич (Yurii V. Larichev)	127, 332	<b>Печаткина</b> Светлана Витальевна (Svetlana V. Pechatkina)	248, 345
<b>Ленский</b> Максим Александрович (Maksim A. Lenskii)	224, 342	<b>Проскура</b> Александр Геннадьевич (Alexandr G. Proskura)	249, 345

<b>Пылинина Анна Ивановна</b> (Anna I. Pylinina)	67	<b>Фещенко Лариса Ивановна</b> (Larisa I. Feshchenko)	282, 348
<b>Рогожина Татьяна Васильевна</b> (Tatjana V. Rogozhina)	141, 252, 334, 345	<b>Фёдорова Анна Александровна</b> (Anna A. Fedorova)	235, 343
<b>Романенко Елена Петровна</b> (Elena P. Romanenko)	254	<b>Фролова Юлия Владимировна</b> (Yulia V. Frolova)	283
<b>Русаков Сергей Витальевич</b> (Sergei V. Rusakov)	255, 346, 350	<b>Хасаншин Рустем Алмазович</b> (Rustem A. Khasanshin)	194, 285
<b>Саметова Анна Александровна</b> (Anna A. Sametova)	257, 346	<b>Хохряков Евгений Васильевич</b> (Evgenii V. Khohryakov)	86, 329
<b>Самохина Мария Геннадьевна</b> (Maria G. Samohina)	259, 346	<b>Хуснутдинов Р.И.</b> (R.I. Khusnutdinov)	185, 337, 342
<b>Селимов Дамир Фаритович</b> (Damir F. Selimov)	261	<b>Червинский Тарас Игоревич</b> (Taras I. Chervinskiĭ)	287, 349
<b>Семенов Борис Борисович</b> (Boris B. Semyonov)	181, 262, 262, 266, 268, 337, 346 347	<b>Чернявский Валерий Сергеевич</b> (Valery S. Chernyavsky)	289, 349
<b>Семиколенов Владимир Александрович</b> (Vladimir A. Semikolenov)	7, 323	<b>Чесак Сергей Владимирович</b> (Sergei V. Chesak)	291, 349
<b>Семиколенов Сергей Владимирович</b> (Sergey V. Semikolenov)	270, 347	<b>Чжу Денис Петрович</b> (Denis P. Chzhu)	73, 327
<b>Сивцева Анастасия Васильевна</b> (Anastasiya V. Sivtseva)	271, 347	<b>Чиркова Ольга Алексеевна</b> (Olga A. Chirkova)	283, 349
<b>Сименцова Ирина Ивановна</b> (Irina I. Simentsova)	90	<b>Чумакова Наталья Алексеевна</b> (Natalia A. Chumakova)	35, 325, 344
<b>Слептерев Артем Анатольевич</b> (Artyom A. Slepterev)	143, 145, 334	<b>Шайкин Руслан Васильевич</b> (Ruslan V. Shaikin)	295
<b>Смирнов Владимир Владимирович</b> (Vladimir V. Smirnov)	55, 326	<b>Шамсиев Равшан Сабитович</b> (Ravshan S. Shamsiev)	296, 297
<b>Смирнов Евгений Ильич</b> (Evgenii I. Smirnov)	272	<b>Шевелев Андрей Михайлович</b> (Andrei M. Shevelev)	159
<b>Смоленцева Елена Валерьевна</b> (Elena V. Smolentseva)	219, 275, 348	<b>Шегай Тимур Олегович</b> (Timur O. Shegai)	298, 350
<b>Снытников Павел Валерьевич</b> (Pavel V. Snytnikov)	92, 329	<b>Шляпин Дмитрий Андреевич</b> (Dmitry A. Shlyapin)	92, 329
<b>Старикова Екатерина Викторовна</b> (Ekaterina V. Starikova)	98, 330	<b>Шувалова Ольга Владимировна</b> (Olga V. Chouvalova)	318
<b>Староконь Евгений Владимирович</b> (Evgeny V. Starokon)	270, 277, 349	<b>Щукина Ольга Викторовна</b> (Olga V. Schukina)	300, 350
<b>Старцев Анатолий Николаевич</b> (Anatolii N. Startsev)	13	<b>Юлдашбаев Азамат Талгатович</b> (Azamat T. Yuldashbaev)	302, 350
<b>Сутормина Елена Федоровна</b> (Elena F. Sutormina)	137, 187, 333, 337	<b>Юликов Максим Михайлович</b> (Maxim M. Yulikov)	115, 331
<b>Тайбан Елена Сергеевна</b> (Elena S. Tayban)	188	<b>Юшина Елена Владимировна</b> (Elena V. Yushina)	96, 330
<b>Татаринова Инна Валерьевна</b> (Inna V. Tatarinova)	315, 317, 351, 351	<b>Яковлева Ирина Сергеевна</b> (Irina S. Yakovleva)	69, 327
<b>Титков Александр Игоревич</b> (Alexander I. Titkov)	130, 332	<b>Яшник Светлана Анатольевна</b> (Svetlana A. Yashnik)	303, 350
<b>Ткаченко Олег Юрьевич</b> (Oleg Yu. Tkachenko)	278		
<b>Тупикова Елена Николаевна</b> (Elena N. Tupikova)	53, 96, 326, 330		
<b>Турдыкулова Айна</b> (Aina Turdykulova)	279		
<b>Тырлов Александр Арунович</b> (Alexander A. Tyrlov)	281, 348		

\*Only the conference participants are included into this index.

# CONTENT

## Lectures

<b>L-1</b> <b>Семиколенов В.А.</b> КАТАЛИЗ В ТОНКОМ ОРГАНИЧЕСКОМ СИНТЕЗЕ .....	7
<b>L-2</b> <b>Пахомов Н.А.</b> НАНЕСЕННЫЕ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ПРЕВРАЩЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ: МОДЕЛИ АКТИВНЫХ КОМПОНЕНТОВ, ПОДХОДЫ К ЦЕЛЕНАПРАВЛЕННОМУ СИНТЕЗУ .....	9
<b>L-3</b> <b>Startsev A.N.</b> THE SULFIDE HDS CATALYSTS: FROM THE ACTIVE COMPONENT STRUCTURE TO ITS MOLECULAR DESIGN.....	13
<b>L-4</b> <b>Knobl S., Zenkovets G.A., Kryukova G.N., Larina T.V., Anufrienko V.F., Niemeyer D., Schlögl R.</b> METHODS FOR PREPARATION AND CHARACTERISATION OF HETEROGENEOUS CATALYSTS .....	15
<b>L-5</b> <b>Kuznetsov V.L., Butenko Yu.V.</b> SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF CARBON NANOSTRUCTURES.....	18
<b>L-6</b> <b>Quadrelli E.A., Basset J.M., Chabanas M., Copèret C., Thivolle-Cazat J., Lesage A., Emsley L.</b> SURFACE ORGANOMETALLIC Ta(V) CARBENIC SPECIES: MECHANISM OF GRAFTING REACTION .....	19
<b>L-7</b> <b>Ismagilov Z.R.</b> ADVANCED CATALYSTS AND CATALYTIC PROCESSES FOR ENVIRONMENTAL PROTECTION.....	21
<b>L-8</b> <b>Aristov Yu.I.</b> COMPOSITES «AN INORGANIC SALT CONFINED TO A POROUS HOST MATRIX»: STATE OF THE ART .....	23
<b>L-10</b> <b>Мороз Э.М.</b> РЕНТГЕНОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В ИССЛЕДОВАНИИ КАТАЛИЗАТОРОВ .....	25

<b>L-11</b> <b>Кочубей Д.И.</b> EXAFS-СПЕКТРОСКОПИЯ И ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОМАТЕРИАЛОВ.....	28
<b>L-12</b> <b>Ермакова А.</b> МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИКИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ.....	30
<b>L-13</b> <b>Демидов М.Б.</b> ПРАВОВАЯ ОХРАНА И ОЦЕНКА ОБЪЕКТОВ ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ.....	32
<b>L-14</b> <b>Чумакова Н.А.</b> НЕКОТОРЫЕ МАТЕМАТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ ДИНАМИКИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ.....	35
<b>L-15</b> <b>Загребельный С.Н.</b> ФЕРМЕНТЫ И ДИЗАЙН БИОКАТАЛИЗАТОРОВ .....	37
<b>L-16</b> <b>Демидов М.Б., Ремнёв В.А.</b> СПОСОБЫ ТРАНСФЕРТА ТЕХНОЛОГИЙ .....	39

## ORAL PRESENTATIONS

### Секция I. Основные аспекты гетерогенного и гомогенного катализа

### Section I. Fundamental aspects of heterogeneous and homogeneous catalysis

<b>OP-I-1</b> <b>D. Eder, R. Kramer</b> SUBSTOICHIOMETRIC OXIDES: ELECTRIC AND CATALYTIC PERFORMANCE .....	45
<b>OP-I-2</b> <b>Ismagilov I.Z., Kuznetsov V.V., Nemudry A.P., Podyacheva O.Yu.</b> COMPARATIVE STUDY OF KINETICS OF METHANE AND 1,1- DIMETHYLHYDRAZINE OXIDATION OVER OXIDE CATALYSTS .....	47
<b>OP-I-3</b> <b>Bi Y.S., Lu G.X</b> STUDY OF CO OXIDATION OVER Pd/NaZSM-5 CATALYST.....	49

ОР-I-4	
<b>Кустов А.Л.</b>	
ПРИГОТОВЛЕНИЕ И СВОЙСТВА ЦЕОЛИТНЫХ НАНОСИСТЕМ НА ОСНОВЕ БИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ Re и Mo.....	51
ОР-I-5	
<b>Тупикова Е.Н.</b>	
КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ «МЕТАЛЛ ПЛАТИНОВОЙ ГРУППЫ – МЕТАЛЛИЧЕСКИЙ НОСИТЕЛЬ».....	53
ОР-I-6	
<b>Смирнов В.В., Шмидт А.Ф.</b>	
УПРАВЛЕНИЕ СОПРЯЖЕНИЕМ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ, ДЕЗАКТИВАЦИИ И РЕГЕНЕРАЦИИ КАТАЛИЗАТОРА И КАТАЛИТИЧЕСКОГО ЦИКЛА В РЕАКЦИИ ХЕКА С НЕАКТИВИРОВАННЫМИ АРИЛБРОМИДАМИ.....	55
ОР-I-7	
<b>Ведагин А.А., Цырульников П.Г.</b>	
МОДИФИЦИРУЮЩЕЕ ВЛИЯНИЕ МАРГАНЦА И ЦЕРИЯ НА МЕДЬСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЕГИДРИРОВАНИЯ МЕТАНОЛА .....	57
ОР-I-8	
<b>Monteiro A.C.A., Winterbottom J.M.</b>	
HYDROGENATION OF NAPHTHALENE TO FORM DECALIN VIA TETRALIN OVER A COMMERCIAL CATALYST (Ni/Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) .....	58
ОР-I-9	
<b>Ivanov D.P., Sobolev V.I.</b>	
PHENOL HYDROXYLATION WITH NITROUS OXIDE ON FeZSM-5 ZEOLITE .....	60
ОР-I-10	
<b>Unterberger W., Kloetzer B., Hayek K.</b>	
MODEL REACTIONS STUDIED ON THE Pd/V SYSTEM .....	62
ОР-I-11	
<b>Воронова Г.А.</b>	
РОЛЬ НОСИТЕЛЕЙ В ПРОЦЕССЕ ОКИСЛЕНИЯ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ В ГЛИОКСАЛЬ НА НАНЕСЕННЫХ СЕРЕБРЯНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ .....	64
ОР-I-12	
<b>Лавренов А.В., Дуплякин В.К., Паукштис Е.А., Бальжинимаяев Б.С.</b>	
РАЗРАБОТКА ТВЕРДОКИСЛОТНОГО КАТАЛИЗАТОРА АЛКИЛИРОВАНИЯ ИЗОБУТАНА БУТЕНАМИ .....	65
ОР-I-13	
<b>Пылинина А.И., Карпушкина Е.П.</b>	
КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ СЛОЖНЫХ ОРТОФОСФАТОВ ЦИРКОНИЯ В ПРЕВРАЩЕНИЯХ БУТАНОЛА-2 .....	67

ОР-1-14

**Яковлева И.С., Исупова Л.А., Цыбуля С.В., Крюкова Г.Н., Аликина Г.М., Рогов В.А., Коломийчук В.Н., Садыков В.А.**  
ВЛИЯНИЕ МИКРОСТРУКТУРЫ ЗАМЕЩЕННЫХ ПЕРОВСКИТОВ  $La_{1-x}A_xFeO_{3-y}$  (A=Ca, Sr) НА ИХ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В РЕАКЦИЯХ ГЛУБОКОГО ОКИСЛЕНИЯ ( $CH_4$ , CO).....69

ОР-1-15

**Аптикашева А.Г., Ламберов А.А., Левин О.В., Егорова С.Р.**  
НАПРАВЛЕННЫЙ СИНТЕЗ И ПУТИ РЕГУЛИРОВАНИЯ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ПРОМЫШЛЕННЫХ СМЕСЕВЫХ ГИДРОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ .....71

ОР-1-16

**Чжу Д.П., Цырульников П.Г.**  
ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ ПРЕДВАРИТЕЛЬНОГО ПРОКАЛИВАНИЯ НА АТОМНУЮ КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ НАНЕСЕННЫХ ПЛАТИНОВЫХ И ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГЛУБОКОГО ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ.....73

ОР-1-17

**Бреева Н.В., Жаворонкова К.Н.**  
ИССЛЕДОВАНИЕ ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА В МОЛЕКУЛАХ CO НА Pt-Rh/ $Al_2O_3$  и  $Al_2O_3$ .....75

ОР-1-18

**Penner S., Wang D., Su D.S., Rupprechter G., Schloegl R., Hayek K.**  
PLATINUM NANOCRYSTALS SUPPORTED BY SILICA, CERIA AND ALUMINA: METAL-SUPPORT INTERACTIONS DUE TO HIGH-TEMPERATURE REDUCTION IN HYDROGEN .....76

ОР-1-19

**Ковалева Е.Г., Шишмаков А.Б., Харчук В.Г., Кузнецова О.В., Жданов И.Н., Петров Л.А., Янченко М.Ю., Молочников Л.С.**  
СТРУКТУРНАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  $Cu^{2+}$ -СОДЕРЖАЩЕГО ГИДРОГЕЛЯ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ .....79

ОР-1-20

**Басова И.А., Низовский А.И., Бубнов А.В.**  
АКТИВИРОВАННЫЙ АЛЮМИНИЙ. РЕАКЦИЯ С ВОДОЙ И СПИРТАМИ.....81

ОР-1-21

**Лобынцев Е.А., Белая Л.А., Шитова Н.Б., Цырульников П.Г.**  
ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПРИГОТОВЛЕНИЯ НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЛЮМОПЛАТИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГЛУБОКОГО ОКИСЛЕНИЯ.....83

ОР-1-22

**Махаматханов Р.А., Павлов М.Л., Кутепов Б.И., Апкаримова Г.И., Джемилев У.М.**  
СИНТЕЗ ЦЕОЛИТА ТИПА МОРДЕНИТ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАЗЛИЧНЫХ КРЕМНИЙ - И АЛЮМИНИЙСОДЕРЖАЩИХ РЕАГЕНТОВ.....85

ОР-I-23

**Хохряков Е.В., Бутягин П.И., Мамаев А.И.**  
ФОРМИРОВАНИЕ ОКСИДНЫХ СЛОЕВ С СОДЕРЖАНИЕМ ПЕРЕХОДНЫХ  
МЕТАЛЛОВ МЕТОДОМ МИКРОДУГОВОГО ОКСИДИРОВАНИЯ .....86

ОР-I-24

**Wang W.P., Lu G.X.**  
EFFECTS OF La ON CATALYTIC PROPERTIES OF BIMETALLIC Ni/Fe CATALYSTS  
FOR HYDROGEN GENERATION VIA ETHANOL PARTIAL OXIDATION .....88

ОР-I-25

**I.I.Simentsova, T.P. Minyukova, L.P. Davydova, A.V. Khasin, T.M. Yurieva**  
THE ACTIVE SURFACE CHARACTERISTICS OF COPPER-CONTAINING  
CATALYSTS FOR DEHYDROGENATION OF METHANOL TO METHYL FORMATE  
THE ACTIVE SURFACE FORMATION IN COPPER-CONTAINING CATALYSTS FOR  
DIRECT SYNTHESIS OF METHYL FORMATE FROM METHANOL .....90

ОР-I-26

**Шляпин Д.А., Снытников П.В., Цырульников П.Г., Собянин В.А.**  
ВЛИЯНИЕ ИСХОДНЫХ ВЕЩЕСТВ И УСЛОВИЙ СИНТЕЗА НА  
ХАРАКТЕРИСТИКИ КАТАЛИЗАТОРОВ Pt-Ru/СИБУНИТ ДЛЯ СЕЛЕКТИВНОГО  
ОКИСЛЕНИЯ СО В ПРИСУТСТВИИ ВОДОРОДА .....92

ОР-I-27

**Васильева М.С., Руднев В.С., Тырина Л.М., Кондриков Н.Б., Гордиенко П.С.,  
Решетарь А.А.**  
СИНТЕЗ КАТАЛИЗАТОРОВ МЕТОДОМ АНОДНО-ИСКРОВОГО  
ОСАЖДЕНИЯ .....94

ОР-I-28

**Тупикова Е.Н., Горяинова Н.Е., Юшина Е.В.**  
КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ЭЛЕМЕНТЫ КИСЛОРОДНЫХ ДАТЧИКОВ .....96

ОР-I-29

**Старикова Е.В., Тарасов К.А., Исупов В.П., Чупахина Л.Э., Митрофанова Р.П.**  
ПОЛУЧЕНИЕ АЛЮМИНИЙСОДЕРЖАЩИХ СЛОИСТЫХ ДВОЙНЫХ  
ГИДРОКСИДОВ ИЗ ГИДРОАЛЮМОКАРБОНАТА НАТРИЯ (ДАУСОНИТА) .....98

ОР-I-30

**Матвеев Д.А., Вильмс А.И., Сараев В.В.**  
ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СПИРТОВ НА АКТИВНОСТЬ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ  
СИСТЕМЫ  $[PPh_3]_4Ni + BF_3 \cdot OEt_2$  В НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОЙ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ  
ЭТИЛЕНА .....100

ОР-I-31

**Dapurkar S.E., Hussain F., Selvam P.**  
VAPOUR PHASE TERTIARY BUTYLATION OF PHENOL OVER MESOPOROUS H-  
AlMCM-48 CATALYST .....101

OP-I-32

**Dapurkar S.E., Sakthivel A. and P. Selvam P.**

MESOPOROUS VMCM-41: HIGHLY EFFICIENT AND REMARKABLE CATALYST FOR SELECTIVE OXIDATION OF CYCLOHEXANE TO CYCLOHEXANOL..... 103

OP-I-33

**Догадина Н.В., Карякин В.А., Руденко В.А.**

ПРИГОТОВЛЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРА РИФОРМИНГА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ..... 105

## **Секция II. Методы исследования катализаторов**

### **Section II. Methods for catalyst investigation**

OP-II-1

**Нестеренко Н.С., Ющенко В.В., Иванова И.И., Фажула Ф.**

ПРИМЕНЕНИЕ ЗАМЕЩЕННЫХ ПИРИДИНОВ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРИРОДЫ И ДОСТУПНОСТИ КИСЛОТНЫХ ЦЕНТРОВ В ДЕАЛЮМИНИРОВАННЫХ МОРДЕНИТАХ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ ..... 109

OP-II-2

**Koptuyg I.V., Lysova A.A., Kulikov A.V., Kirillov V.A., Parmon V.N., Sagdeev R.Z.**

IN SITU INVESTIGATION OF THE PROCESS OF THE HETEROGENEOUS CATALYTIC REACTIONS INSIDE THE POROUS CATALYST PELLETS BY THE NMR MICROIMAGING..... 111

OP-II-3

**A.V. Matveev, I.V. Koptuyg, V.M. Khanaev, L.V. Barysheva, A.S. Noskov**

NMR STUDIES OF LIQUID, GAS AND SOLID PARTICLES FLOW IN CATALYSIS ..... 113

OP-II-4

**Юликов М.М., Мартъянов О.Н., Юданов В.Ф.**

ФМР МЕТАЛЛИЧЕСКИХ И ОКСИДНЫХ НАНОЧАСТИЦ В КАТАЛИЗАТОРАХ: ЭФФЕКТЫ СУПЕРПАРАМАГНЕТИЗМА..... 115

OP-II-5

**Матвеев А.В.**

ИЗУЧЕНИЕ КРИТИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СО НА ГРАНИ Pd(110): РЕКОНСТРУКЦИЯ ПОВЕРХНОСТИ, ХИМИЧЕСКИЕ ВОЛНЫ И АВТОКОЛЕБАНИЯ ..... 117

OP-II-6

**Зюзин Д.А., Мороз Э.М., Иванова А.С., Шмаков А.Н.**

СТРУКТУРА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ОКСИДОВ ЦИРКОНИЯ..... 119

OP-II-7

**Dmytrzyk J., Andrzej Kotarba, Andrzej Barański**

SR-TAD: A NEW METHOD FOR CATALYST INVESTIGATION..... 121

ОР-II-8  
Князев А.С., Водянкина О.В.  
ОКИСЛЕНИЕ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ В ГЛИОКСАЛЬ. ИЗМЕНЕНИЕ СВОЙСТВ  
КАТАЛИЗАТОРА ПОД ДЕЙСТВИЕМ РЕАКЦИОННОЙ СМЕСИ И  
НЕОРГАНИЧЕСКИХ ПРОМОТОРОВ ..... 123

ОР-II-9  
Kanazhevsky V.V., Shmachkova V.P., Kotsarenko N.S., Kochubey D.I.  
THE STRUCTURE OF Zr(IV) COMPLEXES IN SOLUTIONS AS PRECURSORS FOR  
CERAMICS AND CATALYSTS SYNTHESIS..... 125

ОР-II-10  
Ларичев Ю.В., Мороз Б.Л., Просвирин И.П., Трухан С.Н., Бухтияров В.И.  
ИЗУЧЕНИЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕТАЛЛ-ПРОМОТОР В РУТЕНИЕВЫХ  
КАТАЛИЗАТОРАХ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА АММИАКА..... 127

ОР-II-11  
Пажетнов Е.М., Кощев С.В., Боронин А.И.  
ИЗУЧЕНИЕ МЕТОДОМ РФЭС ПРИРОДЫ УГЛЕРОДНЫХ ОТЛОЖЕНИЙ НА  
ПОВЕРХНОСТИ Pt(111) ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ МЕТАНА И ЭТИЛЕНА..... 129

ОР-II-12  
Титков А.И., Саланов А.Н.  
МЕХАНИЗМЫ ФОРМИРОВАНИЯ АДСОРБЦИОННЫХ И ОКСИДНЫХ  
РЕКОНСТРУКТИВНЫХ СЛОЕВ В ПРОЦЕССЕ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КИСЛОРОДА  
С Pd(110)..... 130

ОР-II-13  
Микушина Ю.В., Харчук В.Г., Петров Л.А., Булдакова Л.А., Янченко М.Ю.  
ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ КАК МЕТОД ОЦЕНКИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ  
АКТИВНОСТИ ГИДРОГЕЛЕВЫХ ОКСИДНЫХ КОМПЛЕКСОВ Cu<sup>2+</sup> В  
ОКИСЛЕНИИ ГИДРОКСИАРЕНОВ ..... 132

### **Секция III. Кинетика и моделирование каталитических реакций и реакторов**

### **Section III. Kinetics and modeling of catalytic reactions and reactors**

ОР-III-1  
Сутормина Е.Ф., Кузьмин В.А.  
ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ОКИСЛЕНИЯ АММИАКА НА ОКСИДНЫХ  
КАТАЛИЗАТОРАХ..... 137

ОР-III-2  
Лепехина Н.В., Плакидкин А.А.  
ДИНАМИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В ГЕТЕРОГЕННОМ КАТАЛИЗЕ..... 138

ОР-III-3

Гликин М.А., Кутакова Д.А., Гликина И.М.

К ВОПРОСУ ИЗУЧЕНИЯ КИНЕТИКИ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ПРИРОДНОГО  
ГАЗА ТЕХНОЛОГИЕЙ АЭРОЗОЛЬНОГО КАТАЛИЗА ..... 139

ОР-III-4

Рогожина Т.В., Рогожин В.В.

СТАЦИОНАРНАЯ КИНЕТИКА ПЕРОКСИДАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ  
АСКОРБИНОВОЙ КИСЛОТЫ В ПРИСУТСТВИИ ИУК ..... 141

ОР-III-5

Слептерев А.А., Цырульников П.Г., Сальников В.С.

ОКИСЛЕНИЕ МЕТАНА В КВАРЦЕВЫХ И КЕРАМИЧЕСКИХ ТРУБКАХ ..... 143

Слептерев А.А., Цырульников П.Г., Сальников В.С.

ГОМОГЕННОЕ ОКИСЛЕНИЕ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА В КЕРАМИЧЕСКИХ  
ТРУБКАХ

ОР-III-6

Патмар Э.С., Кольцов Н.И.

РЕШЕНИЕ ОБРАТНОЙ ЗАДАЧИ ДЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ,  
ХАРАКТЕРИЗУЮЩИХСЯ МНОЖЕСТВЕННОСТЬЮ СТАЦИОНАРНЫХ  
СОСТОЯНИЙ ..... 146

#### **Секция IV. Химические процессы в катализе. Катализ в защите окружающей среды**

#### **Section IV. Chemical Processes in Catalysis. Environmental catalysis**

ОР-IV-1

Баяхметова Б.Б., Шокорова Л.А., Жубанов К.А., Мойса Р.М.

НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЕ ЖИДКОФАЗНОЕ ОКСИГЕНИРОВАНИЕ УНДЕКАНА В  
ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ МЕТАЛЛОВ  
ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ ..... 151

ОР-IV-2

Kramareva N.V., Kucherov A.V., Finashina E.D., Stakheev A.Yu., Kustov L.M.

HETEROGENIZED TRANSITION METAL COMPLEXES WITH CHITOSAN AND ITS  
DERIVATIVES AS NEW ENVIRONMENTALLY FRIENDLY OXIDATION  
CATALYSTS ..... 153

ОР-IV-3

Жалсанова Д.Б., Батоева А.А., Рязанцев А.А.

ГАЛЬВАНОКОАГУЛЯЦИОННОЕ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЕ ФЕНОЛСОДЕРЖАЩИХ  
ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ..... 155

ОР-IV-4

**Тимофеева М.Н., Матросова М.М., Ильинич Г.Н., Решетенко Т.В., Авдеева Л.Б., Квон Р.И., Чувиллин А.Л., Буднева А.А., Паукштис Е.А., Лихолобов В.А.**  
ЭТЕРИФИКАЦИЯ Н-БУТИЛОВОГО СПИРТА УКСУСНОЙ КИСЛОТОЙ В  
ПРИСУТСТВИИ H<sub>3</sub>RW12O<sub>40</sub>, ЗАКРЕПЛЕННОЙ НА МЕЗОПОРИСТЫЕ  
УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ ..... 157

ОР-IV-5

**Карпенко В.И., Шевелев А.М., Пестряков А.Н., Островский Ю.В.**  
КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОБЕЗВРЕЖИВАНИЕ ЖИДКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ ОТХОДОВ  
ПРЕДПРИЯТИЙ АТОМНОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ ..... 159

ОР-IV-6

**Напалков А.С., Джавадян Ю.В., Назмутдинов Д.Г.**  
ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПЛАТИНОСОДЕРЖАЩИХ  
КАТАЛИЗАТОРОВ КОНВЕРСИИ Н-ПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ ..... 161

ОР-IV-7

**Иванова Ю.В.**  
ГЕТЕРОГЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ КОМПЛЕКСНОЙ ОЧИСТКИ ДЫМОВЫХ  
ГАЗОВ ..... 163

## POSTERS

PP-1

**Агамалиева Ф.М., Аджамов А.К.**  
ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ АЦЕТОНА ДЕГИДРИРОВАНИЕМ  
ИЗОПРОПИЛОВОГО СПИРТА ..... 167

PP-2

**Алиев М.Б., Фаизова Ф.Х., Абдреймова Р.Р.**  
ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ P-O СОЧЕТАНИЕ БЕЛОГО ФОСФОРА С ФЕНОЛОМ В  
ПРИСУТСТВИИ ИОД-СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ ..... 169

PP-3

**Агарова Т.А., Maksimovskaya R.I., Golovin A.V., Kholdeeva O.A.**  
SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND REACTIVITY OF THE TITANIUM  
HYDROPEROXO COMPLEX, (Bu<sub>4</sub>N)<sub>4</sub>PW<sub>11</sub>O<sub>39</sub>TiOOH, A MODEL COMPOUND FOR  
TITANIUM-SILICATE CATALYSTS ..... 171

PP-4

**Астафьева З.М.**  
ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ 3-ЦИАНПИРИДИНА ..... 173

PP-5

**Астафьева З.М., Мусина Л.А.**  
ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ ПИРИДИНОВЫХ  
АЛКАЛОИДОВ ..... 175

PP-6	<b><u>Аутанов А.М., Шаймерденова М.К., Закарина Н.А.</u></b> ИЗОМЕРИЗАЦИЯ Н-ГЕКСАНА НА ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ Pd-КАТАЛИЗАТОРАХ .....	177
PP-7	<b>Бадмаева С.В.</b> КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ СТОЧНЫХ ВОД НА Fe-ПИЛЛАР МОНТМОРИЛЛОНИТАХ .....	179
PP-8	<b>Байдакова Л.К., Азев В.Н., Семенов Б.Б., Родионов И.Л., Смушкевич Ю.И.</b> КИСЛОТНОЕ ДЕКАРБОКСИЛИРОВАНИЕ 2-,4- ДИНИТРОФЕНИЛУКСУСНОЙ КИСЛОТЫ.....	181
PP-9	<b><u>Баренблат И.А., Голуб Н.П., Гомонай В.И., Гомонай П.В., Секереш К.Ю.</u></b> ОСОБЕННОСТИ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЭТАНА НА ХРОМФОСФАТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ.....	183
PP-10	<b><u>Бурангулова Р.Ю., Лаврентьева Ю.Ю., Хуснутдинов Р.И., Щаднева Н.А., Джемилев У.М.</u></b> КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ГЕНЕРИРОВАНИЕ АЛКИЛГИПОХЛОРИТОВ ИЗ $CCl_4$ И СПИРТОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ КОМПЛЕКСОВ Mo И V И ПОСЛЕДУЮЩЕЕ ОКИСЛЕНИЕ АЛКАНОВ С ИХ УЧАСТИЕМ.....	185
PP-11	<b>Величкина Л.М.</b> СИНТЕЗ, МОДИФИЦИРОВАНИЕ, ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВЫСОКОКРЕМНЕЗЕМНОГО ЦЕОЛИТА .....	186
PP-12	<b><u>Востриков З.Ю., Сутормина Е.Ф., Кузьмин В.А.</u></b> ИССЛЕДОВАНИЕ МАССООБМЕНА НА ПЛАТИНОВЫХ СЕТКАХ В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ ВОДОРОДА И АММИАКА.....	187
PP-13	<b><u>Gentsler A.G., Tayban E.S., Stoyanova I.V., Simagina V.I.</u></b> THE STUDY OF HYDROGENOLYSIS OF POLYCHLORINATED ORGANIC COMPOUNDS BY THE MODIFIED Pd SUPPORTED CATALYSTS .....	188
PP-14	<b><u>Головня Е.В., Телятникова Т.В.</u></b> ОСОБЕННОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ОКСИДНОГО БЛОЧНОГО КАТАЛИЗАТОРА РЕГУЛЯРНОЙ (СОТОВОЙ) СТРУКТУРЫ В ПРОЦЕССЕ ОКИСЛЕНИЯ АММИАКА.....	190

PP-15

**Голуб Н.П., Баренблат И.А., Гомонай В.И., Гомонай П.В., Секереш К.Ю.**  
КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ ЭТАНА НА СЛОЖНЫХ  
КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩИХ СИСТЕМАХ.....191

PP-16

**Гусева Е.В., Хасаншин Р.А., Бусыгина Т.Е., Половняк В.К.**  
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ КОМПЛЕКСОВ СОЕДИНЕНИЙ  
ПЛАТИНЫ (IV) С МАКРОЦИКЛИЧЕСКИМИ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИМИ  
ПОЛИЭФИРАМИ.....194

PP-17

**Джунусова А.А., Островский Н.М.**  
КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ РИФОРМИНГА НА ОСНОВЕ  
ДВУХУРОВНЕВОГО АГРЕГИРОВАНИЯ.....196

PP-18

**Еремина Ю.В., Коновалов В.В., Шовкун Д.А.**  
СРАВНИТЕЛЬНЫЕ ИСПЫТАНИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ И ПЕРСПЕКТИВНЫХ  
КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРООЧИСТКИ ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА.....199

PP-19

**Ждан Н.С., Кузнецова И.Л., Сильников В.Н., Зенкова М.А.**  
КОНСТРУИРОВАНИЕ ЭФФЕКТИВНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ  
ГИДРОЛИЗА РНК .....201

PP-20

**Жилкина Е.А., Аснин Л.Д., Фёдоров А.А., Чекрышкин Ю.С., Якушев Р.М.**  
ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ АКТИВНОГО КОМПОНЕНТА  
КАТАЛИЗАТОРА  $V_2O_5/SiO_2$  НА ЕГО СОРБЦИОННУЮ ЁМКОСТЬ ОТНОСИТЕЛЬНО  
ХЛОРБЕНЗОЛА.....203

PP-21

**Закорчевная Ю.П., Закирова А.Г., Букурова Ю.Н., Третьяков В.Ф.**  
ЭФФЕКТ СИНЕРГИЗМА И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ СЕЛЕКТИВНОГО  
КАТАЛИТИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДОВ АЗОТА ПРОПАНОМ  
НА ПРОМЫШЛЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ НТК-10-1, СТК И ИХ  
МЕХАНИЧЕСКОЙ СМЕСИ.....204

PP-22

**Ибрагимова А.Р., Кудрявцева Д.Б., Захарова А.В.**  
КАТАЛИЗ РЕАКЦИЙ НУКЛЕОФИЛЬНОГО ЗАМЕЩЕНИЯ В  
СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ ПАВ И  
ПОЛИЭЛЕКТРОЛИТОВ.....206

PP-23

**Иванова Е.А., Чумакова Н.А.**  
МАКСИМАЛЬНЫЕ СЕМЕЙСТВА ПЕРИОДИЧЕСКИХ РЕШЕНИЙ КИНЕТИЧЕСКОЙ  
МОДЕЛИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ВОДОРОДА .....207

PP-24	<b><u>Кириллов И.А., Васильева В.В., Зайцев В.П., Крупнов Ф.А.</u></b> КОНСТРУИРОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ Fe (II)-ПРОИЗВОДНЫЕ Py-Asc.-H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ДЛЯ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ 1,3-ДИМЕТИЛАДАМАНТАНА.....	209
PP-25	<b><u>Knobl S., Anufrienko V.F., Zenkovets G.A., Larina T.V., Vasenin N.T., Niemeyer D., Schlögl R.</u></b> THE GENESIS OF A SINGLE PHASE (MoVW) <sub>5</sub> O <sub>14</sub> -TYPE PRECURSORS IN AQUEOUS SOLUTIONS .....	210
PP-26	<b><u>Ковалев Е.В., Елохин В.И., Мышлявцев А.В.</u></b> ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ, ОБУСЛОВЛЕННЫЕ ИЗМЕНЕНИЕМ ФОРМЫ И МОРФОЛОГИИ ПОВЕРХНОСТИ НАНЕСЁННЫХ НАНОЧАСТИЦ: МОНТЕ КАРЛО МОДЕЛЬ .....	212
PP-27	<b><u>Kuznetsova M., Fokina A., Repkova M., Venyaminova A., Vlassov V.</u></b> CATALYTIC DNA AND RNA FOR TARGETING MDR1 mRNA.....	214
PP-28	<b><u>Кравцов А.В., Иванчина Э.Д., Галушин С.А.</u></b> РАЗРАБОТКА КОМПЬЮТЕРНОЙ СИСТЕМЫ РАСЧЕТА И ПРОГНОЗИРОВАНИЯ РЕЖИМОВ ЭКСПЛУАТАЦИИ УСТАНОВОК РИФОРМИНГА .....	216
PP-29	<b><u>Кротова И.Н., Березина Л.А., Бурдейная Т.Н., Третьяков В.Ф.</u></b> СЕЛЕКТИВНОЕ ОКИСЛЕНИЕ СО НА ПЛАТИНА- И ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ.....	217
PP-30	<b><u>Кротова И.Н., Бурдейная Т.Н., Третьяков В.Ф.</u></b> ЭЛЕКТРОГИДРАВЛИЧЕСКОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ НА АКТИВНОСТЬ КАТАЛИЗАТОРОВ СЕЛЕКТИВНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДОВ АЗОТА.....	218
PP-31	<b><u>Кряжов А.Н., Смоленцева Е.В., Казанцева Л.К., Карпенко В.И., Пестряков А.Н., Ожерельев О.А.</u></b> КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ПРИРОДНЫХ Cu- и Ni-СОДЕРЖАЩИХ ЦЕОЛИТОВ В ПРОЦЕССАХ ГЛУБОКОГО ОКИСЛЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ.....	219
PP-32	<b><u>Ksenofontov V.A., Pryakhin A.N., Kustov L.M.</u></b> KINETICS OF CYCLOALKANE TRANSFORMATION OVER IONIC LIQUIDS .....	221

PP-33

**Лаврентьева Ю.Ю., Бурангулова Р.Ю., Хуснутдинов Р.И., Щаднева Н.А.,  
Джемилев У.М.**  
ТЕЛОМЕРИЗАЦИЯ  $CCl_4$  С ОЛЕФИНАМИ, 1,3- и 1,4 - ДИЕНАМИ ПОД ДЕЙСТВИЕМ  
КОМПЛЕКСОВ Mo и V .....222

PP-34

**Ламберова М.Э., Баташов Е.С., Ленский М.А.**  
ВЫДЕЛЕНИЕ И ИЗУЧЕНИЕ ФЕРМЕНТАТИВНЫХ И ДРУГИХ  
СВОЙСТВ БЕЛКОВ СОИ.....224

PP-35

**Lanina S.A., Zhesko T.E., Boyarsky V.P., Nikiforov V.A.**  
CATALYTIC DECHLORINATION OF AROMATIC HALIDES VIA CARBONYLATION  
AS A WAY TO DESTRUCTION OF POLYCHLOROBIPHENYLS (PCBs) .....227

PP-36

**Лепехина Н.В., Абабий В.Д.**  
ИССЛЕДОВАНИЕ ДИНАМИЧЕСКОГО ЭФФЕКТА МЕТОДАМИ  
МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ.....229

PP-37

**Мельгунова Е.А., Мельгунов М.С.**  
АДСОРБЦИОННЫЕ И ТЕКСТУРНЫЕ СВОЙСТВА СИЛИКАТНЫХ И  
АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ МЕЗОФАЗ SBA-15 .....230

PP-38

**Михайлов М.Н., Багатурьянц А.А., Кустов Л.М.**  
О ВОЗМОЖНОСТИ ИЗОМЕРИЗАЦИИ БУТАНА НА ГИДРИДЕ ТИТАНА,  
ИММОБИЛИЗОВАННОМ НА ПОВЕРХНОСТИ СИЛИКАГЕЛЯ.....232

PP-39

**Молочников Л.С., Липунов И.Н., Горбатенко Ю.А., Первова И.Г., Липунова Г.Н.**  
ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ И КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ  
ГЕТАРИЛФОРМАЗАНАТОВ МЕДИ (II), ИММОБИЛИЗОВАННЫХ НА  
АНИОНИТАХ .....233

PP-40

**Морозов И.В., Фёдорова А.А., Новожилов М.А., Кемнитц Е.**  
ПОЛУЧЕНИЕ ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ  $ZrO_2$ ,  
ДОПИРОВАННОГО ОКСИДАМИ 3d-МЕТАЛЛОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ  
РАСПЛАВА НИТРАТА АМММОНИЯ .....235

PP-41

**Нартова А.В., Р.И. Квон**  
ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ СТМ И РФЭС ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ  
ПРОЦЕССОВ СПЕКАНИЯ МОДЕЛЬНЫХ НАНЕСЕННЫХ  
КАТАЛИЗАТОРОВ  $Ag/Al_2O_3$  .....237

PP-42	<b><u>O.V. Netskina, O.V. Komova, V.I. Simagina</u></b> THE USE OF PLATINUM AND PALLADIUM FOR THE SOLVING OF ECOLOGICAL PROBLEMS .....	239
PP-43	<b><u>Nikolaeva E.I., Brushtein E.A., Salanov A.N., Zolotarsky I.A., Isupova L.A.</u></b> EXPERIENCE OF TWO-STAGE CATALYTIC SYSTEM IN INDUSTRIAL UKL-7 PLANTS .....	240
PP-44	<b><u>Ageeva Yu.V., Kurzeev S.A., Kazankov G.M., Ryabov D.A.</u></b> PALLADACYCLES AS CATALYSTS FOR STEREOSELECTIVE HYDROLYSIS OF AMINO ACID ESTERS.....	241
PP-45	<b><u>Огородникова О.Л., Пестунова О.П., Пармон В.Н.</u></b> КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ФЕНОЛА НА ТВЕРДЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ ПЕРОКСИДОМ ВОДОРОДА .....	242
PP-46	<b><u>Павлова Т.Л., Верниковская Н.В., Чумакова Н.А., Носков А.С.</u></b> МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ДИНАМИКИ ЗАПОЛНЕНИЯ И ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ РЕГЕНЕРАЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ САЖЕВЫХ ФИЛЬТРОВ.....	244
PP-47	<b><u>Паширова Т.Н., Бабкина Я.А.</u></b> КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫХ АНСАМБЛЕЙ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ КАЛИКС[4]РЕЗОРЦИНАРЕНОВ И ПАВ В РЕАКЦИЯХ ГИДРОЛИЗА ЭФИРОВ КИСЛОТ ФОСФОРА.....	246
PP-48	<b><u>Печаткина С.В., Парфенова Л.В., Халилов Л.М.</u></b> КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ ГИДРОАЛЮМИНИРОВАНИЯ ОЛЕФИНОВ АЛКИЛАЛАНАМИ В ПРИСУТСТВИИ $Cp_2ZrCl_2$ ).....	248
PP-49	<b><u>Проскура А.Г., Белый А.С.</u></b> СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ПЛАТИНО-РЕНИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА РИФОРМИНГА ПУТЕМ МОДИФИЦИРОВАНИЯ АЛЮМООКИСНОГО НОСИТЕЛЯ СОЕДИНЕНИЯМИ ОЛОВА.....	249
PP-50	<b><u>Реутский В.В., Мельник Ю.Р., Заставный С.М.</u></b> ОСОБЕННОСТИ ОКИСЛЕНИЯ ЦИКЛОГЕКСАНА В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ, СОДЕРЖАЩИХ СОЛИ МЕТАЛЛОВ ПЕРЕМЕННОЙ ВАЛЕНТНОСТИ И ОРГАНИЧЕСКИЕ ДОБАВКИ .....	251

PP-51	
<b><u>Рогожина Т.В., Рогожин В.В.</u></b>	
ПЕРОКСИДАЗА В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ БЫСТРО И МЕДЛЕННО ОКИСЛЯЕМЫХ СУБСТРАТОВ.....	252
PP-52	
<b><u>Romanenko E.P.</u></b>	
Fe-MODIFIED MONTMORILLONITES IN REACTION OF CATALYTIC ALLYLIC OXIDATION OF $\alpha$ -PINENE .....	254
PP-53	
<b><u>Русakov С.В., Зайцев М.Ю., Халилов Л.М., Джемилев У.М.</u></b>	
ЭФФЕКТ СТЕРЕОХИМИЧЕСКОЙ ДИФФЕРЕНЦИАЦИИ В РЕАКЦИИ ЦИКЛОАЛЮМИНИРОВАНИЯ .....	255
PP-54	
<b><u>Саметова А.А., Матвеев А.В.</u></b>	
ТЕОРЕТИЧЕСКОЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ NO+CO НА ПОВЕРХНОСТИ МОНОКРИСТАЛЛА Pd(110) .....	257
PP-55	
<b><u>Самохина М.Г., Петров П.Н., Валеева Э.Р., Садыков Р.А.</u></b>	
НЕКОТОРЫЕ АСПЕКТЫ МЕХАНИЗМА ПРЕВРАЩЕНИЯ ЦИКЛОГЕКСАНА В ДИМЕТИЛДЕКАЛИНЫ ПОД ДЕЙСТВИЕМ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ, СОСТОЯЩЕЙ ИЗ АЛЮМИНИЯ И ПОЛИГАЛОГЕНМЕТАНА.....	259
PP-56	
<b><u>Селимов Д.Ф., Пташко О.А.</u></b>	
СИНТЕЗ ХИНОЛИНОВ С УЧАСТИЕМ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ Pr и Nd.....	261
PP-57	
<b><u>Семенов Б.Б., Смушкевич Ю.И., Курковская Л.Н., Левина И.И.</u></b>	
АСИММЕТРИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ В РЕАКЦИИ МИХАЭЛЯ.....	262
PP-58	
<b><u>Семенов Б.Б., Смушкевич Ю.И., Курковская Л.Н., Левина И.И.</u></b>	
ОСНОВНЫЙ КАТАЛИЗ ПРИ ПЕРЕАМИНИРОВАНИИ $\alpha$ -ФЕНИЛ -НОР-ГРАМИНА .....	264
PP-59	
<b><u>Семенов Б.Б., Смушкевич Ю.И., Курковская Л.Н., Левина И.И.</u></b>	
ЭТИЛ (2R)-2-[(R)1H-ИНДОЛ-3-ИЛ-(ФЕНИЛ)МЕТИЛ]-3-ОКСОБУТАНОАТ] И СИНТЕЗЫ НА ЕГО ОСНОВЕ.....	266
PP-60	
<b><u>Семенов Б.Б., Смушкевич Ю.И., Курковская Л.Н., Левина И.И.</u></b>	
3-[1H-ИНДОЛ-3-ИЛ-(ФЕНИЛ)МЕТИЛ]-2,4-ПЕНТАНДИОН И СИНТЕЗЫ НА ЕГО ОСНОВЕ.....	268

PP-61	<b><u>Семиколенов С.В., Дубков К.А., Староконь Е.В., Панов Г.И.</u></b> ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН С УЧАСТИЕМ АЛЬФА-ФОРМЫ КИСЛОРОДА НА ЦЕОЛИТАХ FeZSM-5 .....	270
PP-62	<b>Сивцева А.В.</b> ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТОВ НЕАДДИТИВНОСТИ В КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ {Na <sub>2</sub> S + CuSH+ O <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O + CuCl <sub>2</sub> /ПААГ} .....	271
PP-63	<b><u>Smirnov E.I., Muzykantov A.V.</u>, Kuzmin V.A., Kronberg A.E., Zolotarskii I.A.</b> CONVECTIVE RADIAL HEAT TRANSPORT IN CYLINDRICAL FIXED BEDS.....	272
PP-64	<b><u>Смоленцева Е.В., Кряжов А.Н., Белянин М.Л., Пестряков А.Н., Филимонов В.Д.</u></b> ОПТИМИЗАЦИЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО МЕТОДА ПОЛУЧЕНИЯ D-ГЛЮКУРОНАТА НАТРИЯ .....	275
PP-65	<b><u>Староконь Е.В., Дубков К.А., Паукштис Е.А., Володин А.М., Панов Г.И.</u></b> МЕХАНИЗМ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДОРОДА С АЛЬФА-КИСЛОРОДОМ НА ЦЕОЛИТАХ FeZSM-5 .....	277
PP-66	<b><u>Tkatchenko O.Yu., Belov A.P.</u></b> DFT CALCULATIONS OF ANIONIC DIHALIDE AND HYDRIDEHALIDE (η <sup>3</sup> -allyl)PALLADIUM COMPLEXES .....	278
PP-67	<b><u>Турдыкулова А.К., Емельянова В.С.</u></b> КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ SO <sub>2</sub> ОКСИДОМ УГЛЕРОДА В ПРИСУТСТВИИ ЗА-КРЕПЛЕННЫХ НА ПОЛИМЕРНУЮ МАТРИЦУ КОМПЛЕКСОВ Cu(II), Fe(III) .....	279
PP-68	<b><u>Тырлов А.А., Кустов Л.М.</u></b> ФОРМИЛИРОВАНИЕ БЕНЗОЛА И ЕГО ГОМОЛОГОВ В ПРИСУТСТВИИ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ В КАЧЕСТВЕ КАТАЛИЗАТОРОВ .....	281
PP-69	<b><u>Фещенко Л.И., Сорока Л.С., Бочкарев В.В.</u></b> КАТАЛИТИЧЕСКАЯ ОЧИСТКА ГАЗОВ ОТ МЕТАНОЛА НА ГЕТЕРОГЕННЫХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ .....	282
PP-70	<b><u>Frolova Y.V., Pavlova S.N., Sadykov V.A.</u></b> PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF BINARY CRYSTALLINE PHOSPHATES OF ZIRCONIUM AND TRANSITION METALS.....	283

PP-71	
<b><u>Хасаншин Р.А.,</u> Мушина Е.А., Подольский Ю.Я., Вахбрейт А.З., Бобров Б.Н., Бобрешова Е.Е.</b>	
МОДИФИКАЦИЯ ПРОМЫШЛЕННЫХ ХРОМОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ГАЗОФАЗНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА.....	285
PP-72	
<b><u>Червинский Т.И.</u></b>	
ИСПОЛЬЗОВАНИЕ 18-КРАУН-6 ПРИ СИНТЕЗЕ ПЕРОКСИДНЫХ ПРОИЗВОДНЫХ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ ЭД-20 .....	287
PP-73	
<b><u>Чернявский В.С.,</u> Иванов А.А.</b>	
АКТИВНОСТЬ ЦЕОЛИТОВ ТИПА ZSM-5 РАЗНОГО ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА В РЕАКЦИИ РАЗЛОЖЕНИЯ N <sub>2</sub> O .....	289
PP-74	
<b><u>Чесак С.В.,</u> Белый А.С.</b>	
СИНТЕЗ НАНЕСЕННЫХ ПЛАТИНО-РЕНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ МЕТОДОМ ЦИРКУЛЯЦИОННОЙ ПРОПИТКИ. ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ПРИГОТОВЛЕНИЯ НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КАТАЛИЗАТОРОВ .....	291
PP-75	
<b><u>Чиркова О.А.</u></b>	
ТЕКСТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПРИРОДНОГО МОНТМОРИЛЛОНИТА .....	293
PP-76	
<b><u>Шайкин Р.В.,</u> Хафизова Л.О., Ибрагимов А.Г., Джемилев У.М.</b>	
НОВЫЙ МЕТОД СИНТЕЗА АЛЮМАЦИКЛОПЕНТ-2-ЕНОВ С УЧАСТИЕМ КОМПЛЕКСОВ ТИТАНА .....	295
PP-77	
<b><u>Shamsiev R.S.,</u> Belov A.P.</b>	
QUANTUM-CHEMICAL SIMULATION OF THE FORMATION OF ALLYLIC COMPLEXES OF PALLADIUM IN CONDITION OF CARBONYLATION .....	296
PP-78	
<b><u>Shamsiev R.S.,</u> Belov A.P.</b>	
QUANTUM CHEMICAL INVESTIGATION OF OXIDATION ETHYLENE TO ACETALDEHYDE CATALYZED BY PALLADIUM (II) COMPLEXES .....	297
PP-79	
<b><u>Шегай Т.О.,</u> Степанов А.Г.</b>	
ДИНАМИКА ПРОТОНОВ И ВОДЫ В H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ·nH <sub>2</sub> O: ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ <sup>2</sup> H ЯМР .....	298
PP-80	
<b><u>Щукина О.В.,</u> Волкова Л.Д., Закарина Н.А.</b>	
КРЕКИНГ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ПРОМОТИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ПРИРОДНЫХ ГЛИН.....	300

PP-81	
<b><u>Юлдашбаев А.Т., Парфенова Л.В., Русаков С.В., Халилов Л.М., Джемилев У.М.</u></b>	
КИНЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ	
ЦИКЛОАЛЮМИНИРОВАНИЯ ОЛЕФИНОВ $AlEt_3$ В	
ПРИСУТСТВИИ $Cp_2ZrCl_2$ .....	302
PP-82	
<b><u>Яшник С.А., Кузнецов В.В., Исмагилов З.Р., Данченко Н.М., Денисов С.П.</u></b>	
РАЗРАБОТКА БЛОЧНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ С ПОНИЖЕННЫМ СОДЕРЖАНИЕМ	
БЛАГОРОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ОТРАБОТАННЫХ ГАЗОВ	
ДИЗЕЛЬНЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ.....	303
PP-83	
<b><u>Izmer V.V., Kazul'kin D.N., Ryabov A.N., Beletskaya I.P., Voskoboynikov A.Z.</u></b>	
ZIRCONIUM COMPLEXES INCLUDING 2-INDENYLPHOSPHINE LIGANDS	
PROMISING OLEFIN POLYMERIZATION CATALYSTS.....	305
PP-84	
<b><u>Nelkenbaum E.M., Moshe Kapon and Moris S. Eisen</u></b>	
SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NOVEL Ni(II)-BASED	
ORGANOMETALLIC COMPLEXES .....	307
PP-85	
<b><u>Догадина Н.В., Корсукова А.В.</u></b>	
КАТАЛИЗАТОРЫ ОЧИСТКИ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ ОТ ОРГАНИЧЕСКИХ	
РАСТВОРИТЕЛЕЙ.....	309
PP-86	
<b><u>Иванова Ю.В., Ракитин С.А.</u></b>	
ПРИГОТОВЛЕНИЕ АЛЮМОНИКЕЛЬМЕДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ	
ПОДВЕРЖЕННЫХ ЭЛЕКТРОГИДРАВЛИЧЕСКОМУ УДАРУ .....	311
PP-87	
<b><u>Матаева З.Т., Ибрашева Р.Х., Сулейменов М.А.</u></b>	
ВЛИЯНИЕ СОСТАВА КОМПОЗИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ПРОЦЕСС	
ОКИСЛИТЕЛЬНОГО КРЕКИНГА МАЗУТА .....	313
PP-88	
<b><u>Морозова Л.В., Татарина И.В., Михалева А.И., Петрова О.В., Трофимов Б.А.</u></b>	
ПОЛИМЕРЫ ДИВИНИЛОВЫХ ЭФИРОВ ОЛИГОЭТИЛЕНГЛИКОЛЕЙ КАК	
МАТРИЦЫ ГЕТЕРОГЕННЫХ СВЕРХОСНОВНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ.....	315
PP-89	
<b><u>Татарина И.В., Морозова Л.В., Михалева А.И., Петрова О.В., Трофимов Б.А.</u></b>	
ДИЗАЙН ТВЕРДЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СВЕРХОСНОВАНИЙ ДЛЯ КАТАЛИЗА	
РЕАКЦИЙ АЦЕТИЛЕНА .....	317

PP-90

**Chouvalova O.V., Bepalova N.B., Borisov R.S., Zaikin V.G.**

NOVEL ROUTES FOR THE FORMATION OF THE OLEFIN METATHESIS  
CATALYSTS IN HOMOGENEOUS SILICON-CONTAINING SYSTEMS .....318

PP-91

**Горбунова Е.А.**

КОМПЛЕКСНАЯ ИНФОРМАЦИОННАЯ ПОДДЕРЖКА НИОКР .....319

ANNOTATIONS .....323

LIST OF PARTICIPANTS .....353

AUTHOR INDEX .....370

CONTENT .....373

**1<sup>st</sup> International School-Conference on Catalysis for Young Scientists**

**Catalyst Design**

**1-я Международная Школа - конференция молодых ученых по катализу**  
**Каталитический дизайн – от исследований на молекулярном уровне**  
**к практической реализации**

The most of abstracts are printed as presented, and all responsibilities we address to the authors. Some abstracts underwent a correction of misprints and rather mild editing procedure.

Compilers: Tatiana V. Zamulina  
Elena L. Mikhailenko

Составители: Т.В. Замулина  
Е.Л. Михайленко

Computer processing of text: Evgeniya A. Dmitrienko  
Компьютерная обработка: Е.А. Дмитриенко

Cover design: Sergey N. Trukhan  
Nina F. Poteryaeva

Обложка: С.Н. Трухан  
Н.Ф. Потеряева

Подписано в печать 15.11.2002  
Печ.л. 49      Заказ N 190

Формат 60x84/8  
Тираж 230

---

Отпечатано на полиграфическом участке издательского отдела  
Института катализа СО РАН  
630090, Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5