

**Сибирское отделение Российской академии наук  
Институт катализа им. Г.К. Борескова  
Научный совет по катализу ОХНМ РАН  
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова**

**VII РОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ  
"МЕХАНИЗМЫ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ"  
(С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ)**

**VII CONFERENCE  
"MECHANISMS OF CATALYTIC REACTIONS"**

**ABSTRACTS**

**Volume II**

Новосибирск-2006

## CONFERENCE ORGANIZERS

- ❑ St. Petersburg Scientific Center RAS, St. Petersburg
- ❑ Scientific Council on Catalysis RAS
- ❑ Ministry of Education and Science of the Russian Federation, Moscow
- ❑ Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk
- ❑ Lomonosov Moscow State University, Moscow
- ❑ Russian Foundation for Basic Research, Moscow
- ❑ St. Petersburg State University, St. Petersburg
- ❑ International Science and Technology Center, Moscow
- ❑ Russian Mendeleev Chemical Society, St. Petersburg Department
- ❑ JSC “Spectroscopy Systems”, Moscow



УПРАВЛЯЮЩАЯ КОМПАНИЯ  
**СОЗВЕЗДИЕ**

## PROGRAM COMMITTEE

A. Aboukaïs	University of Littoral-Côte d'Opale, Dunkerque, France
A. Bell	University of California, Berkeley, USA
Yu.N. Bubnov	Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds RAS, Moscow
V.B. Kazansky	Zelinsky Institute of Organic Chemistry RAS, Moscow
O.V. Krylov	Semenov Institute of Chemical Physics RAS, Moscow
B.N. Kuznetsov	Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, Krasnoyarsk
A.L. Lapidus	Zelinsky Institute of Organic Chemistry RAS, Moscow
V.L. Likholobov	Institute of Hydrocarbons Processing SB RAS, Omsk
I.I. Moiseev	Kurnakov Institute of General and Inorganic Chemistry RAS, Moscow
Yu.B. Monakov	Institute of Organic Chemistry, Ufa
B.E. Nieuwenhuys	Leiden University, Leiden, The Netherlands
G.I. Panov	Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk
N.A. Plate	Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis RAS, Moscow
A.Ya. Rozovskii	Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis RAS, Moscow
A.I. Rusanov	St. Petersburg State University, Russian Mendeleev Chemical Society, St. Petersburg Department
R. Schlögl	Fritz-Haber-Institute, Berlin, Germany
G.F. Tereszhenko	St. Petersburg Scientific Center RAS, St. Petersburg
G.A. Tolstikov	Presidium RAS, Moscow

## **ORGANIZING COMMITTEE**

Chairmen: - V.N. Parmon,  
Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk  
- V.V. Lunin,  
Lomonosov Moscow State University, Moscow

Vice-Chairmen: - V.A. Sobyenin,  
Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk  
- I.I. Ivanova,  
Lomonosov Moscow State University, Moscow

B.S. Balzhinimaev Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk  
V.I. Bukhtiyarov Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk  
S.S. Ivanchev St. Petersburg Department, Boreskov Institute of  
Catalysis SB RAS  
Z.R. Ismagilov Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk  
L.M. Mitina ISTS, Moscow  
V.A. Sadykov Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk  
E.A. Tropp St. Petersburg Scientific Center RAS, St. Petersburg

Conference secretariat: - L.Ya. Startseva  
Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk,  
- N.N. Kuznetsova  
Lomonosov Moscow State University, Moscow,  
- E.S. Lokteva  
Lomonosov Moscow State University, Moscow,  
- T.F. Pimenova  
St. Petersburg Scientific Center RAS, St. Petersburg





## FORMATION OF ACTIVE COMPONENT OF Mo-V-Te-Nb OXIDE CATALYST FOR SELECTIVE OXIDATION AND AMMOXIDATION OF PROPANE

**Andrushkevich T.V., Popova G.Ya., Aleshina G.I., Plyasova L.M., Chesalov Yu.A., Malakhov V.V., Dovlitova L.S., Khramov M.I.<sup>1</sup>**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk 630090, Russia

<sup>1</sup>Solutia Inc., P.O. Box 97, Gonzalez, FL 32560-0097, USA

E-mail: andrushk@catalysis.nsk.su

### INTRODUCTION

The most effective catalysts to date in the propane ammoxidation to acrylonitrile and oxidation to acrylic acid are MoVTenbO oxide catalysts reported by Ushikubo et al. [1].

These catalysts contain two active crystalline phases called M1 and M2 [2, 3].

The goal of the present work was to study the formation of active component in MoV<sub>0.3</sub>Te<sub>0.23</sub>Nb<sub>0.12</sub> oxide catalyst during thermal treatment in the temperature range 220–600 °C.

### EXPERIMENTAL

MoV<sub>0.3</sub>Te<sub>0.23</sub>Nb<sub>0.12</sub>O<sub>x</sub> catalyst was synthesized from an aqueous slurry according to patented procedure [1]. The precursors were ammonium heptamolybdate, ammonium metavanadate, telluric acid, and niobium oxalate. After a rapid evaporation of the slurry to dryness at 220 °C in air, the resulting black solid was successively calcined at 340 °C in air for 15 min, and at 350, 400, 450, 500, 550 and 600 °C in He for 2 h.

A Siemens D-500 diffractometer (Germany) with K<sub>α</sub> radiation was used for *in situ* X-ray diffraction (XRD) studies.

IR spectra were recorded with a Fourier spectrometer BOMEM MB-102 at room temperature. The sample (2 mg) was mixed with KBr (500 mg) and extruded to form a disk.

The chemical composition of compounds formed in the system was determined by the differential dissolution (DD) method with the use of an atom-emission spectrometer with inductively coupled plasma [4].

The catalytic experiments were carried out at atmospheric pressure in a fixed-bed tubular reactor (i.d. 8 mm, length 50 mm) with on line gas chromatography.

### RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 shows the XRD patterns recorded *in situ* in a high-temperature chamber in flowing He at temperature elevation from the room temperature to 400 °C and *ex situ* after calcination at 450, 500, 550 and 600 °C.

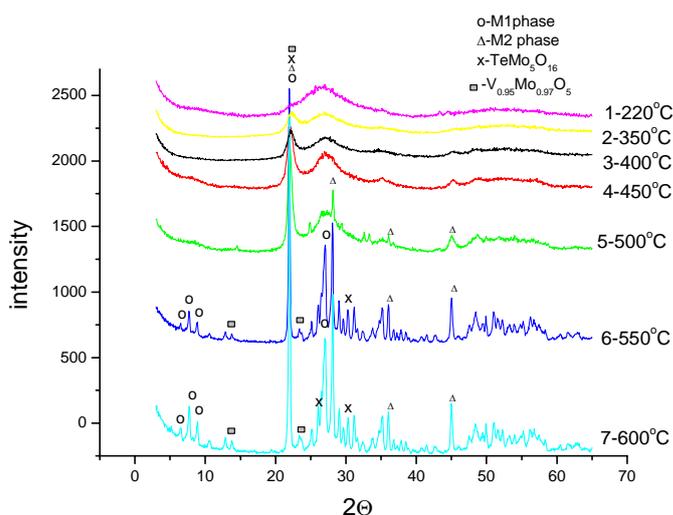


Figure 1. XRD patterns of the sample.

phase [2, 3]. In the XRD pattern of samples calcined at 550 °C new peaks appear at  $2\Theta = 6.5, 7.7, 9.0$  and  $27.2^\circ$ , indicating the formation of orthorhombic phase M1.

The IR spectrum (Fig. 2) recorded after thermal treatment at 150°C shows absorption bands typical of Mo-Te heteropolyanion of the Anderson type (HPA) ( $3430, 3140, 3030, 1644, 1403, 932, 893, 675, 620, 538, 467 \text{ cm}^{-1}$ ) and bands at  $1710$  and  $1660 \text{ cm}^{-1}$  attributed to

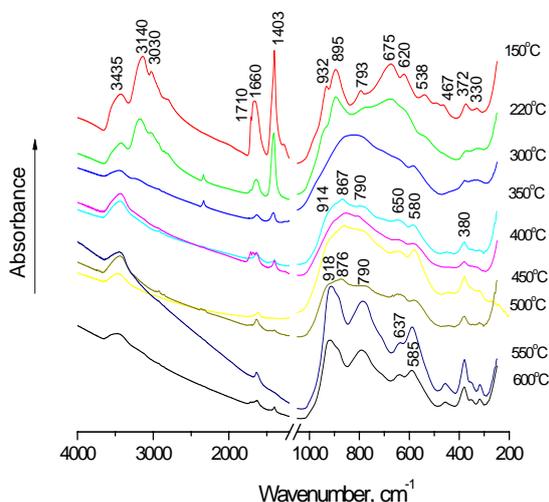


Figure 2. FT- IR spectra of the samples.

oxalate-ions. The temperature increase to 220 °C is accompanied with a decrease in intensity of lines ascribed to oxalate-ions and HPA. Thermal treatment at 300 °C leads to decomposition of HPA, which is testified by the disappearance of band at  $1403 \text{ cm}^{-1}$  typical for  $\delta_{\text{as}}$  vibrations of  $\text{NH}_4^+$ , and by pronounced changes in the lines in the region  $1000\text{--}400 \text{ cm}^{-1}$ . The bands at  $867, 650$  and  $580 \text{ cm}^{-1}$  observed at temperatures above 350 °C may be ascribed to a laminate V-Mo compound, which is characterized by reflex at  $2\Theta = 22.0^\circ$ . After heat treatment at  $450\text{--}500 \text{ }^\circ\text{C}$ , weak bands at  $918, 876$  and  $790 \text{ cm}^{-1}$  appear in the IR spectrum. The most intense band in the IR spectrum of M2 appears at  $918 \text{ cm}^{-1}$ , while the IR spectrum of M1 phases shows the most intense bands at  $790$  and  $876 \text{ cm}^{-1}$ . The calcination at 550 °C in He flow increases the intensity of these bands.

The sample dried at 220 °C is amorphous to X-rays. Only a single broad peak in the angular range of  $2\Theta = 27.0^\circ$  is observed in the XRD pattern. At 350 °C a new peak appears at  $2\Theta = 22.1^\circ$ , its intensity increasing with the temperature elevation to 450°C. After calcining at 500 °C, narrow lines appear at  $2\Theta = 22.1, 28.2, 36.2$  and  $45.3^\circ$ , which are characteristic for M2

phase [2, 3]. In the XRD pattern of samples calcined at 550 °C new peaks appear at  $2\Theta = 6.5, 7.7, 9.0$  and  $27.2^\circ$ , indicating the formation of orthorhombic phase M1.

According to the DD data, after thermal treatment at 350–550 °C the samples present a mixture of three components differing in their chemical composition (Table 1).

Table 1. The comical composition of compounds formed.

T, °C	Compound 1	Compound 2	Compound 3	Mo, %	V, %	Te, %	Nb, %
350	11.3%MoV <sub>0.13</sub> Te <sub>0.13</sub>	39.3%MoV <sub>0.20</sub> Te <sub>0.25</sub>	34.8%MoV <sub>0.19</sub> Te <sub>0.02</sub> Nb <sub>0.12</sub>	4.5	4.3	8.9	4.8
500	2.3%MoV <sub>0.14</sub> Te <sub>0.05</sub>	24.9%MoV <sub>0.35</sub> Te <sub>0.28</sub>	65.4%MoV <sub>0.25</sub> Te <sub>0.05</sub> Nb <sub>0.13</sub>	2.7	0.3	2.7	1.7
550	0.5%MoV <sub>0.14</sub> Te <sub>0.04</sub>	13.5%MoV <sub>0.28</sub> Te <sub>0.30</sub>	80.4%MoV <sub>0.27</sub> Te <sub>0.08</sub> Nb <sub>0.12</sub>	0.1	0.3	4.1	1.5
600		10.6%MoV <sub>0.30</sub> Te <sub>0.31</sub>	79.8%MoV <sub>0.28</sub> Te <sub>0.08</sub> Nb <sub>0.12</sub>	2.5	0.3	6.2	1.3

Thus, the amorphous precursor obtained after drying of the slurry is a mixture of MoTe HPA, niobium hydroxide, C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup> ions, and impurity salts of the initial compounds. Destruction of HPA occurs at 220–400 °C, leading to the formation of three-component MoVTe (C2) and four-component MoVTeNb (C3) compounds. During temperature elevation, the interaction of C2 with niobium results in an increase of C3 content. The change of chemical composition of compounds is accomplished at 550 °C, yielding two well-crystallized phases, with their composition corresponding to phase M2 (MoV<sub>0.28</sub>Te<sub>0.3</sub>) and phase M1 (MoV<sub>0.28</sub>Te<sub>0.08</sub>Nb<sub>0.12</sub>).

Table 2 presents the data on catalytic properties of the samples in ammoxidation of propane.

Table 2. T = 420 °C, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> : NH<sub>3</sub> : air = 1 : 1.2 : 15, contact time 1.4 s<sup>-1</sup>

Sample	1	2	3	4
T, °C	450	500	550	600
S, m <sup>2</sup> /g	5.8	8.6	8.5	7.3
Conversion, %	26.3	30.0	57.0	60.8
S, C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> N, %	36.8	29.1	68.8	68.8
S, C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> , %	13.1	7.2	4.7	5.1
S, CO <sub>x</sub> , %	37.6	52.2	15.3	13.8

\* — other products are C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N, HCN, and C<sub>3</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>

Elevation of calcination temperature of the catalysts from 450 to 550 °C leads to an increase in both the activity and selectivity to acrylonitrile.

The comparison of catalytic properties and phase composition shows that amorphous samples are low active. The formation of crystalline phases M1 and M2 increases activity and selectivity in ammoxidation of propane.

#### References:

- 1 T. Ushikubo, K. Oshima, T. Ihara, H. Amatsu, US Patent 5,534,650 (1996), Assigned to Mitsubishi Chemical Co.
- 2 T. Ushikubo, K. Oshima, A. Kayo, M. Hatano, Stud. Surf. Sci. Catal., **112**, 473 (1997).
- 3 M. Aouine, J.L. Dubois and J.M.M. Millet, Chem. Comm. 1180 (2001).
- 4 V.V. Malakhov, A.A. Vlasov: *Kinetika i kataliz*, **36**, 503 (1995).

## SINERGETIC EFFECT OF PALLADIUM/CARBON MATERIALS FOR HYDROGEN ADSORPTION

Ansón A., Lafuente E., Urriolabeitia E.<sup>1</sup>, Navarro R.<sup>1</sup>, Muñoz E., Benito A.M., Maser W.K., Martínez M.T.

Instituto de Carboquímica, CSIC. Miguel Luesma Castán 4, 50018, Zaragoza, Spain

<sup>1</sup>Department of Inorganic Chemistry, University of Zaragoza, 50009, Zaragoza, Spain

E-mail: mtmartinez@carbon.icb.csic.es

Several samples of palladium loaded single wall carbon nanotubes and palladium loaded MAXSORB activated carbon were prepared by means of the reaction of the raw carbon support with Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>·CHCl<sub>3</sub>. When carbon nanotubes were used as support, the palladium content in the samples reached 13-31 wt %, and fine particles of 5-7 nm average size were obtained. In the case of the samples with MAXSORB as support, the palladium content was higher (30-50 wt %), and the particle size larger (32-42 nm) than in the nanotube samples. At 1 atm and room temperature, the hydrogen capacity of the palladium loaded samples exceeds 0.1 wt %, and is much higher than the capacity of the raw carbon supports (less than 0.01 wt %). The maximum hydrogen capacity at 1 atm and room temperature was found to be 0.5 wt %. A maximum hydrogen capacity of 0.7 wt % was obtained at 90 bar in a palladium loaded MAXSORB sample, while the capacities for the raw carbon nanotubes and MAXSORB at the same pressure were 0.21 and 0.42 wt % respectively. At low pressure, it was observed that the atomic ratios H/Pd in the palladium loaded samples were always higher than in the bulk Pd. The spillover effect is considered as possible cause of the high H/Pd atomic ratios. On the other hand, the effect of the pressure increase on the spillover was observed to be very low at high pressure and room temperature.

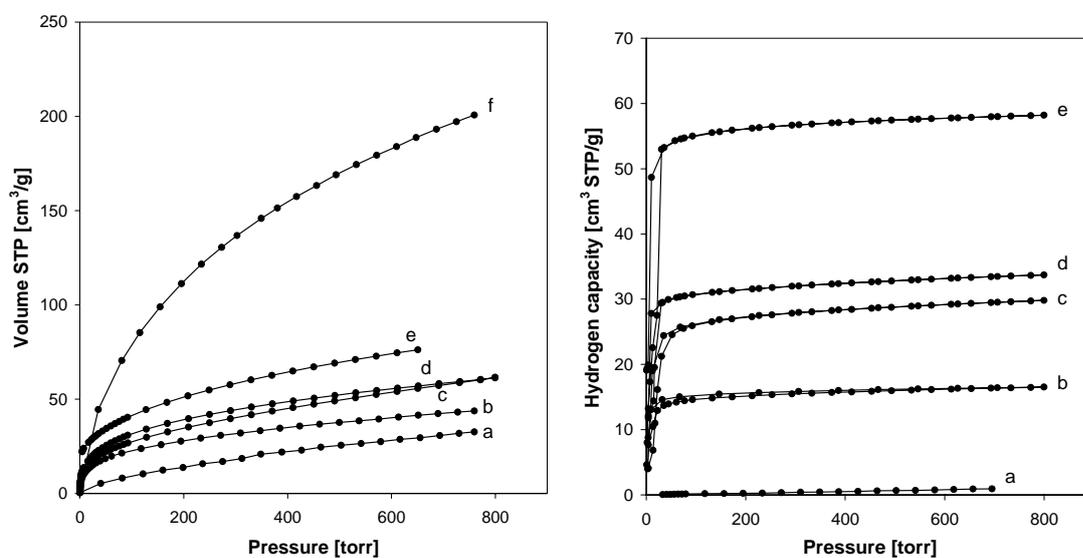
**Table 1.** Room temperature hydrogen capacity of the materials at 1 atm, zero pressure (origin), 5 torr (desorption branch), and 90 bar. The hydrogen capacity is expressed as Volume at Standard Temperature and Pressure (V STP) [cm<sup>3</sup>/g], weight percent change (mass of hydrogen x 100 / mass of sample), and H/Pd atomic ratio.

	H (1 atm)			H (Origin)			H <sub>des</sub> (5 torr) V STP	H (90 bar)		
	V STP	Wt %	H/Pd	V STP	Wt %	H/Pd		V STP	Wt %	H/Pd
SWNTs: Pd 1:1	16.48	0.15	1.21	14.84	0.13	1.05	9.62	17.78	0.16	1.29
SWNTs: Pd 1:2	29.72	0.27	0.91	26.65	0.24	0.81	7.37	56.67	0.51	1.73
MAXSORB: Pd 1:1	33.64	0.30	1.07	30.94	0.28	1.00	14.72	44.45	0.40	1.43
MAXSORB: Pd 1:2	58.14	0.52	1.13	55.75	0.50	1.09	24.39	77.78	0.70	1.53
SWNTs	0.99	<0.01	-	0	0	-	-	23.33	0.21	-
MAXSORB	0.82	<0.01	-	0	0	-	-	46.67	0.42	-

## II. Conclusions

Palladium loaded carbon materials have higher hydrogen capacity at low and intermediate pressures than the raw materials. At 1 atm, the capacity of the loaded samples was found to be more than one order of magnitude than that of the raw materials, and reached a maximum of 0.5 wt %. However, at 90 bar, the difference in the hydrogen capacity between the loaded and the raw materials decreases. The maximum capacity at 90 bar in a palladium loaded sample was found to be 0.7 wt %, while the capacity of MAXSORB activated carbon exceeds 0.4 wt %. Moreover, hydrogen isotherms of the palladium loaded samples do not show complete reversibility at room temperature, so the difference from the raw materials is even smaller in a second sorption process.

At pressures lower than 200 torr, the H/Pd atomic ratio was found to be higher than 0.8, and thus higher than the H/Pd ratio of pure palladium hydride, which is 0.6 at about 1 atm. The high H/Pd ratios could be explained by a low pressure (<200 torr) spillover effect. On the other hand, the spillover effect was found to have a very small contribution to the total hydrogen capacity at high pressure and room temperature.



**Figure 1.** Low pressure hydrogen isotherms at  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$  (left) of MAXSORB:Pd 1:2 (a), raw SWNTs (b), SWNTs:Pd 1:2 (c), SWNTs:Pd 1:1 (d), MAXSORB:Pd 1:1 (e), raw MAXSORB (f) and at room temperature (right) of Raw SWNTs (a), SWNTs:Pd 1:1 (b), SWNTs:Pd 1:2 (c), MAXSORB:Pd 1:1 (d), MAXSORB:Pd 1:2 (e).

**DEACTIVATION OF Zn-CONTAINING ZEOLITE CATALYSTS OF PROPANE AROMATIZATION**

**Asachenko E.V., Ordonsky V.V., Solopov B.A., Ivanova I.I.**

Department of Chemistry, Moscow Lomonosov State University, Moscow, Russia  
E-mail: Asachenko@phys.chem.msu.ru

**ДЕЗАКТИВАЦИЯ Zn-СОДЕРЖАЩИХ ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ АРОМАТИЗАЦИИ ПРОПАНА**

**Асаченко Е.В., Ордомский В.В., Солопов Б.А., Иванова И.И.**

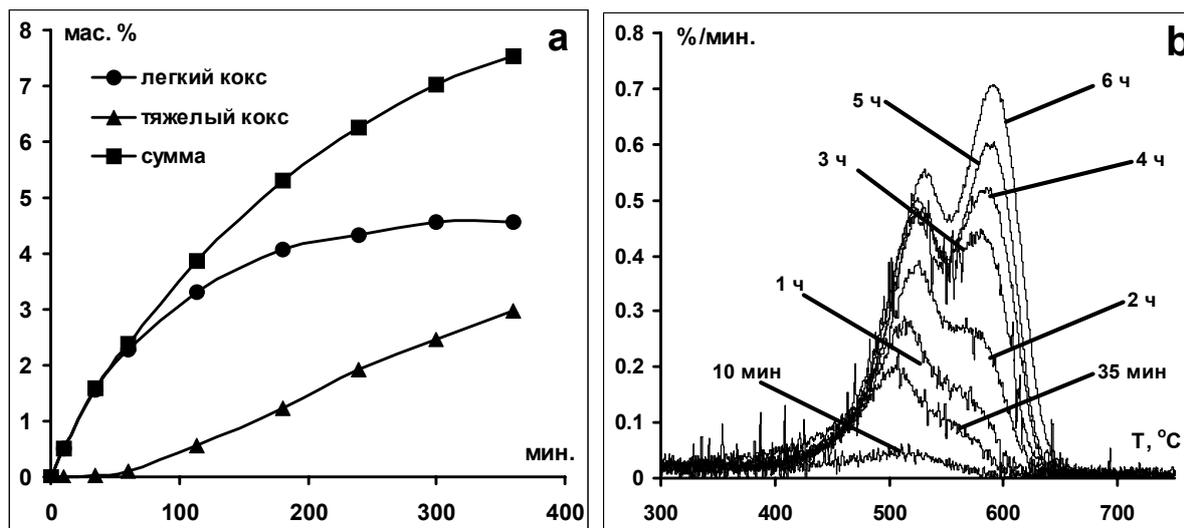
Химический факультет, Московский государственный университет  
им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия  
E-mail: Asachenko@phys.chem.msu.ru

Ароматизация легких углеводородов на Ga- и Zn- содержащих цеолитных катализаторах является важным направлением переработки углеводородного сырья. Одна из основных проблем этого процесса связана с быстрой дезактивацией цеолитных катализаторов вследствие коксообразования. Коксовые отложения образуются в порах и на внешней поверхности катализатора, что приводит к падению активности катализатора, а при определенных условиях и к уменьшению селективности процесса по ароматическим углеводородам. Регенерация же катализатора не всегда способствует полному восстановлению активности. Для разработки коксоустойчивых катализаторов ароматизации необходима информация о механизме коксообразования в ходе этого процесса, составе коксовых отложений, а также о природе активных центров, ответственных за этот процесс.

Несмотря на то, что интерес к этой проблеме постоянно растет, вопрос механизма коксообразования, в частности начальных стадий коксообразования, остается предметом дискуссии. Настоящая работа была направлена на разработку *in situ* методов исследования коксообразования, изучение кинетики коксообразования на цеолитных катализаторах в ходе ароматизации, исследование природы и локализации коксовых отложений, а также идентификацию активных центров, ответственных за этот процесс.

В качестве катализаторов использовали кислотные формы цеолитов типа MFI и модифицированные оксидом цинка, нанесенным методом пропитки по влагоемкости. Исследование ароматизации пропана проводили на проточной каталитической установке при 550-580 °С и массовой скорости подачи сырья 2,2 - 4,4 г/г\*ч. Кинетику

коксообразования изучали методом термогравиметрии *in situ*. Реакция ароматизации пропана проводилась непосредственно на весах дериватографа, что позволило следить за количеством накапливаемого кокса в ходе реакции. Образцы катализаторов до и после проведения реакции были охарактеризованы методами химического анализа, адсорбции азота. Состав коксовых отложений, исследовался методом экстракции  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , путем анализа соотношения Н/С методом химического анализа, а также методами ИК и ЯМР спектроскопии.



**Рис.1.** Накопление кокса в ходе реакции ароматизации пропана на Zn- содержащих цеолитах MFI при 580 °С и массовой скорости подачи 4,4 г/г/час: а) кинетика накопления кокса, б) ДТГ кривые выжигания кокса на образцах, закоксованных *in situ* в течении указанного времени

Образование кокса в ходе реакции ароматизации приводило к блокировке как кислотных, так и цинксодержащих активных центров, однако объем пор катализаторов менялся незначительно. На Zn- содержащих катализаторах методом ДТГ-анализа было выявлено наличие двух типов коксовых отложений: легкого и тяжелого кокса, причем, в начале реакции образовывался легкий кокс, а в ходе дальнейших превращений - тяжелый (Рис.1).

Методом ИК-спектроскопии адсорбированных молекул зондов было показано, что легкий кокс образуется в основном на цинксодержащих активных центрах, а тяжелый преимущественно локализован на внешней поверхности катализатора и блокирует входы в поры цеолита, а, следовательно, и доступ ко всем активным центрам.

Исследование процесса коксообразования на катализаторе H-MFI(40), содержащем только кислотные центры, показало, что в данном случае образуется преимущественно второй тип коксовых отложений, тяжелый кокс.

### **РР-1-3**

Таким образом, сопоставление процессов коксообразования на Zn-содержащих и на кислотных формах цеолитов показало, что в первом случае образуется в основном легкий кокс, а во втором – преимущественно тяжелый.

Авторы благодарят фонды РФФИ и INTAS и программу НАТО «Science for Peace» за финансовую поддержку. Асаченко Е.В. выражает признательность фирме «Хальдор Топсе» за аспирантскую стипендию.

**Cu-CONTAINING ZIRCONIUM PHOSPHATE AS HETEROGENEOUS  
CATALYSTS FOR OXIDATION BY HYDROGEN PEROXIDE**

**Balandina T.A., Kuznetsova N.I., Zabolotnaya G.V., Frolova Y.V., Sadykov V.A.**

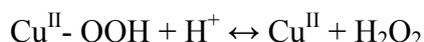
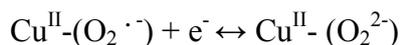
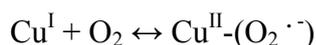
Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia  
E-mail: kuznina@catalysis.nsk.su

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ Cu-СОДЕРЖАЩИХ ЦИРКОНИЙФОСФАТОВ В  
КАЧЕСТВЕ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ РЕАКЦИЙ ОКИСЛЕНИЯ  
ПЕРЕКИСЬЮ ВОДОРОДА**

**Баландина Т.А., Кузнецова Н.И., Заболотная Г.В., Фролова Ю.В., Садыков В.А.**

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

Процессы активации кислорода на ионах меди включают следующие обратимые превращения:



В настоящей работе для гетерогенизирования ионов меди использовались устойчивые к действию окислительной среды цирконийфосфаты. Cu-содержащие цирконийфосфаты общей формулой  $\text{MeZr}_4(\text{PO}_4)_6$  впервые были применены в качестве катализаторов перекисного окисления. Цирконийфосфаты имеют каркасную структуру, пронизанную большим числом пустот, в которые могут встраиваться катионы различного размера и степени окисления от +1 до +4, при этом не происходит значительного изменения геометрии каркаса. Таким образом, можно регулировать как окислительно-восстановительные и кислотные свойства этих систем, так и их стабильность. Поверхность каркасных цирконийфосфатов покрыта, в основном, слабокислотными группами Р-ОН. [1]

Медьсодержащие цирконийфосфаты содержали от 3 до 9 ат.% Cu и имели мезопористую структуру, с узким распределением пор по размерам  $\sim 40 \text{ \AA}$  и удельную поверхность  $\sim 250 \text{ м}^2/\text{г}$ . Образцы были синтезированы двумя методами: золь-гель методом и с использованием механической активации.

## PP-I-4

Золь-гель метод заключался в смешении растворов металлических предшественников и органической полиосновной лимонной кислоты. Нагрев полученной смеси приводил к образованию раствора с высокой вязкостью, который затем сушили и прокаливали при 600 °С.

Механическую активацию использовали как процесс предварительной обработки исходных веществ. Механоактивацию проводили в планетарной мельнице типа ЭИ-2<sup>х</sup>150 титановыми шарами в течение 10 минут. Водную суспензию продуктов механоактивации помещали в автоклавы и подвергали гидротермальной обработке, после чего осадок сушили на воздухе и прокаливали при температуре 600 °С. Изучена каталитическая активность Cu-содержащих цирконийфосфатов в реакции разложения перекиси водорода. Использовалась смесь водной 30% перекиси водорода. Скорость разложения перекиси зависела от процентного содержания меди в цирконийфосфате и от способа приготовления образца. Образцы, приготовленные с помощью механоактивации, проявили более высокую активность. Значительное влияние оказывала температура реакционной среды, с ростом которой происходило увеличение скорости разложения перекиси.

Одновременно с разложением перекиси водорода в присутствии Cu-цирконийфосфатов происходило окисление вводимого в систему субстрата – циклогексана. Каталитическая активность в окислении оценивалась по количеству циклогексанола и циклогексанона, накопленному в растворе ацетонитрила за фиксированный промежуток времени. Как видно из рисунка 1, активность образцов была тем выше, чем больше содержание меди (образцы П-99 и 1816).

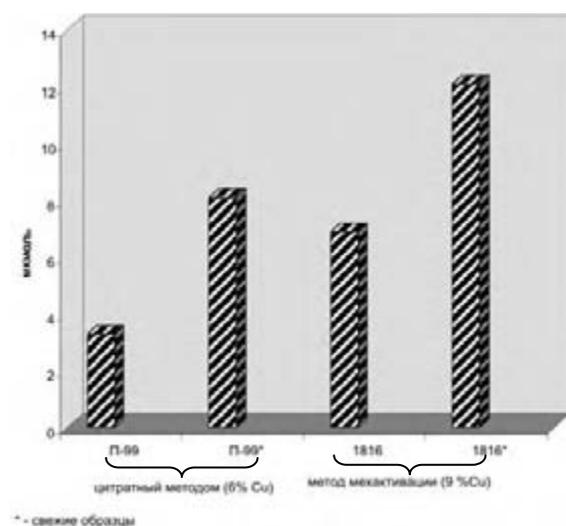


Рис. 1. Условия реакции:  
1 мл  $\text{CH}_3\text{CN}$ , 0.05 г кат.,  
0.1 мл  $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ,  
0.1 мл  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $T=40$  °С.

Каталитическая активность возрастала при увеличении количества перекиси водорода и циклогексана в смеси, при условии что окислитель и субстрат полностью растворены в ацетонитриле и не образуют отдельных фаз. При разбавлении ацетонитрила водой, особенно в условиях расслаивания смеси (более 21 % воды в смеси), продуктов накапливалось меньше, т.к. окисление циклогексана протекало приблизительно в 10 раз медленнее, чем в чистом растворителе. В условиях реакции происходило частичное смывание (~10%) ионов меди в раствор и постепенная дезактивация катализатора. Аналогичный процесс дезактивации протекал при хранении образцов в контакте с атмосферой. Спустя несколько месяцев после синтеза, активность образцов заметно понижалась (рис. 1, образцы со \* и без \*).

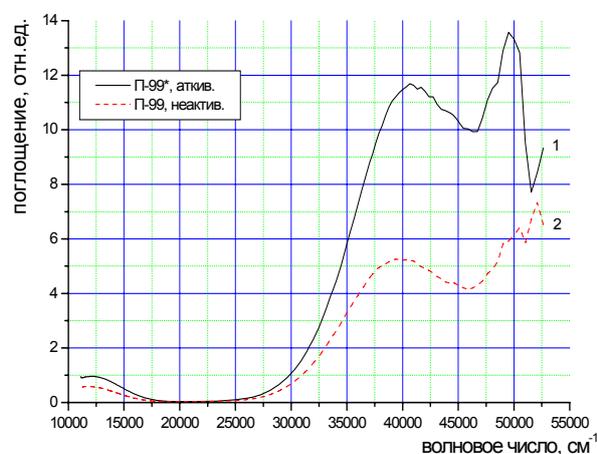


Рис.2 Спектры ЭСДО для образцов П-99 и П-99\*.  
кривая 1 соответствует активному образцу П-99,  
кривая 2 - неактивному П-99

Дезактивация образцов обусловлена, вероятно, восстановлением ионов  $\text{Cu}^{2+}$ . Это следует из сравнения спектров ЭСДО двух образцов (рис.2): свежеприготовленного (кривая 1) и хранившегося в контакте с атмосферой в течение нескольких месяцев (кривая 2). Для второго (кривая 2) интенсивность полос  $\text{Cu}^{2+}$  в спектре диффузного отражения была приблизительно в два раза меньше.

#### Литература:

- 1 В.И. Петьков, А.И. Орлова, Г.И. Дорохова, Я.В. Федотова, Кристаллография, 2000, том 45, № 1, с.36-40.

**THE CATALYST OF DESTRUCTION OF OZONE FOR WORK IN CONDITIONS OF HIGH HUMIDITY**

**Basov L.L., Kuzmin G.N., Parfenova L.V.<sup>1</sup>, Smirnova L.G.**

Fock Research Institutes of Physics at the St. Petersburg State University, St. Petersburg, Russia

<sup>1</sup>Russian Scientific Centre of Applied Chemistry, St. Petersburg, Russia

E-mail: lsmir@photonics.phys.spbu.ru

**КАТАЛИЗАТОР РАЗРУШЕНИЯ ОЗОНА ДЛЯ РАБОТЫ В УСЛОВИЯХ ВЫСОКОЙ ВЛАЖНОСТИ**

**Басов Л.Л., Кузьмин Г.Н., Парфенова Л.В.<sup>1</sup>, Смирнова Л.Г.**

НИИ Физики им. В.А.Фока при Санкт-Петербургском государственном университете, Санкт-Петербург

<sup>1</sup>Российский научный центр прикладной химии, Санкт-Петербург

E-mail: lsmir@photonics.phys.spbu.ru

При использовании озона в системах водоподготовки и при решении ряда других задач с его использованием в качестве окислителя возникает проблема снижения концентрации озона в выбрасываемом в атмосферу отработанным озонированном воздухе до безопасных значений. Самый удобный и простой способ деструкции озона - использование подходящего для этих целей катализатора. На практике такой катализатор должен удовлетворять довольно жестким требованиям: он должен сохранять свою высокую деструктивную способность в течение длительного времени при работе в потоке влажного воздуха и не изменять при этом своих механических свойств.

С целью создания такого катализатора нами было проведено исследование ряда катализаторов на основе модифицированного оксида алюминия с различным набором активирующих добавок. Работа проводилась на установке, в которой поток воздуха при атмосферном давлении проходил сначала через озонатор, затем озонированный воздух попадал либо непосредственно в камеру с катализатором, либо предварительно диспергировался через емкость с дистиллированной водой для дополнительного увлажнения. Выходящий из камеры с катализатором воздух попадал в спектрофотометрическую кювету, в которой по поглощению озона в максимуме полосы Хартли измерялась концентрация остаточного озона в воздушном потоке. В

процессе работы скорость потока озono-воздушной смеси и концентрация озона в смеси поддерживались постоянными.

Было изучено влияние условий приготовления катализаторов, состава и концентрации активных компонент, величины удельной поверхности и размеров частиц носителя на эффективность разрушения ими озона. Были также выявлены факторы, определяющие потерю активности катализаторов, и разработан способ сохранения их исходной активности. Показано, что для деструктивной способности катализаторов принципиальное значение имеет концентрация молекул воды, адсорбированных на его поверхности (рис. 1), причем значение концентрации, соответствующее нулевой концентрации остаточного озона, определяется составом активных добавок и очень слабо зависит от величины удельной поверхности

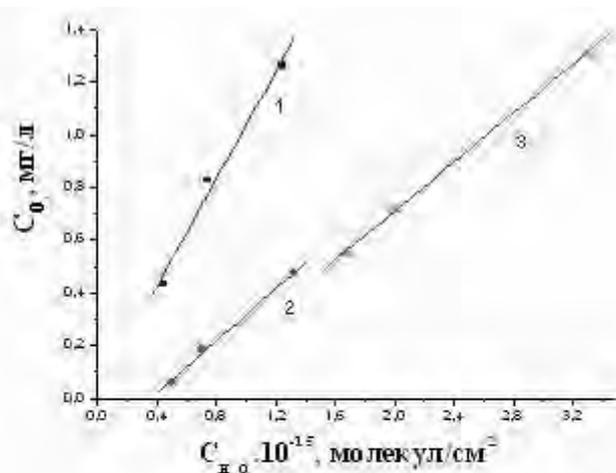


Рис. 1 Зависимость концентрации не разрушенного озона от концентрации адсорбированных молекул воды для толщины слоя катализатора 2,5 см и скорости потока озono-воздушной смеси 1,3 см/с. 1 – катализатор с активными добавками на основе солей Cu, Ni, Mn и Co; 2, 3 – катализаторы с активной добавкой на основе солей никеля, 2 -  $S_{уд}=110$  м<sup>2</sup>/г, 3 –  $S_{уд}=30$  м<sup>2</sup>/г. Все образцы перед началом измерений прогревались при 100 С в течение одинакового времени.

( $S_{уд}=110$  м<sup>2</sup>/г для образцов 1 и 2, рис. 1).

В результате проведенных исследований был создан катализатор, который имеет очень высокую эффективность деструкции озона, сохраняющуюся при покрытии поверхности молекулами воды почти до монослоя, что на порядок превосходит параметры известных катализаторов. При этом катализатор полностью удовлетворяет всем сформулированным выше требованиям. Он сохраняет свою высокую

активность и не разрушается даже при работе в среде со стопроцентной влажностью при соблюдении определенных условий его эксплуатации.

При аварийных ситуациях и попадании жидкой воды на поверхность катализатора его работоспособность может быть полностью восстановлена простым высушиванием влаги.

Создано опытное производство разработанного катализатора.

**CHARACTERIZATION OF METAL CENTRES IN ALUMINA-SUPPORTED  
PLATINUM CATALYSTS BY MODEL HYDROCARBON REACTIONS**

**Belskaya O.B., Duplyakin V.K.**

Institute for Hydrocarbon Processing SB RAS, Omsk, Russia  
E-mail: obelska@incat.okno.ru

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ ЦЕНТРОВ АЛЮМОПЛАТИНОВЫХ  
КАТАЛИЗАТОРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МОДЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ  
ПРЕВРАЩЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ**

**Бельская О.Б., Дуплякин В.К.**

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск  
E-mail: obelska@incat.okno.ru

Проблема неоднородности состояния металлических центров нанесенных катализаторов остается актуальной в катализе на протяжении нескольких десятилетий. На формирование структуры и электронного состояния поверхности кристаллитов оказывает влияние как природа носителя, так и химический состав соединений, используемых при нанесении металла. Предельным случаем взаимодействия металл - носитель с участием функциональных групп носителя и лигандов предшественника является стабилизация активного металла в виде ионов. Обработка таких структур водородом при повышенных температурах не приводит к их восстановлению до металла, а полученные таким образом активные центры обладают рядом специфических адсорбционных и каталитических свойств.

Методика количественного определения ионной платины ( $Pt^{\circ}$ ), а также ее влияние на адсорбционные и каталитические свойства были представлены ранее [1, 2]. В настоящей работе проведено исследование металлических центров алюмоплатиновых катализаторов, различающихся долей ионной платины, в модельных реакциях превращения углеводородов.

В низкотемпературном гидрировании бензола (50-90 °C) с использованием импульсной техники проведены эксперименты по селективному отравлению платины серой. Было установлено, что катализатор, содержащий ионную платину, обладает меньшей скоростью дезактивации, а для его полного отравления требуется в 3.5 раза большее количество тиофена. Расчеты показали, что один атом ионной платины

способен адсорбировать в 5 раз большее количество молекул тиофена по сравнению с  $Pt^0$  ( $S/Pt^0=0.2$ ,  $S/Pt^\sigma=1.0$ ).

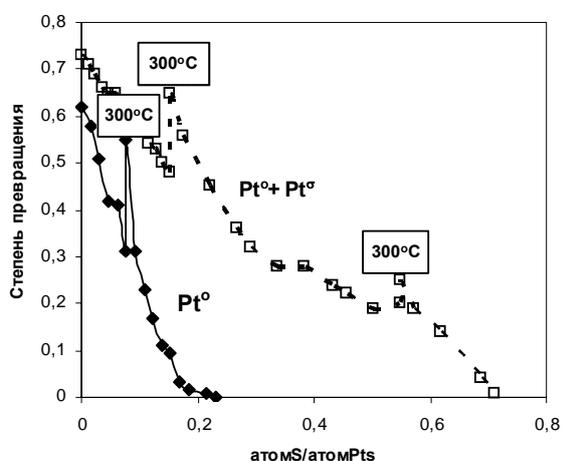


Рис. 1 Отравление платины серой (тиофеном) в условиях низкотемпературного гидрирования бензола

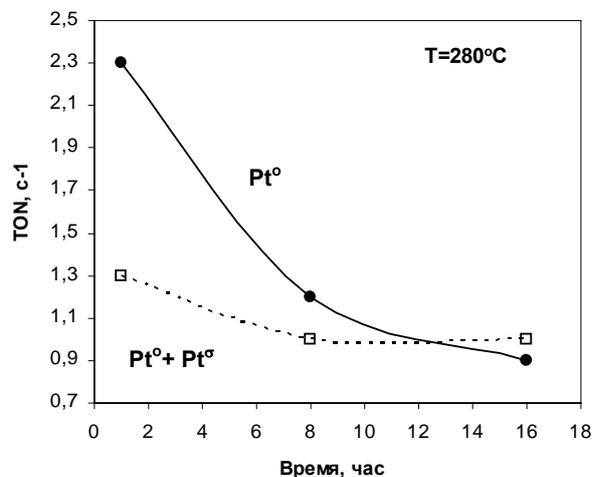


Рис. 2. Изменение удельной активности платины в реакции дегидрирования циклогексана

В обратной высокотемпературной реакции дегидрирования циклогексана атомы ионной платины, непосредственно не участвуя в целевой реакции, предотвращают дезактивацию активных центров  $Pt^0$  и обеспечивают их стабильность в условиях закоксовывания.

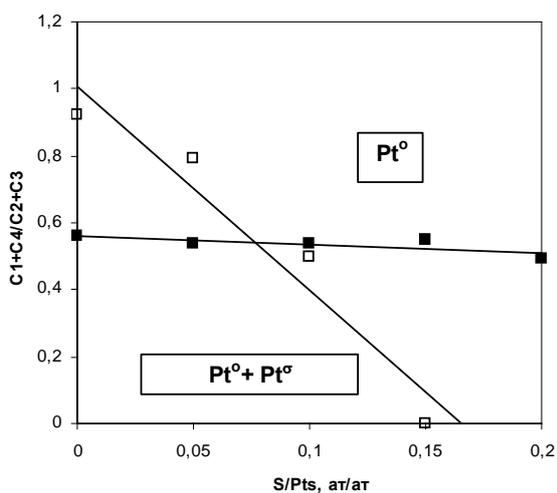


Рис. 3. Влияние отравления платины тиофеном на селективность гидронолиза

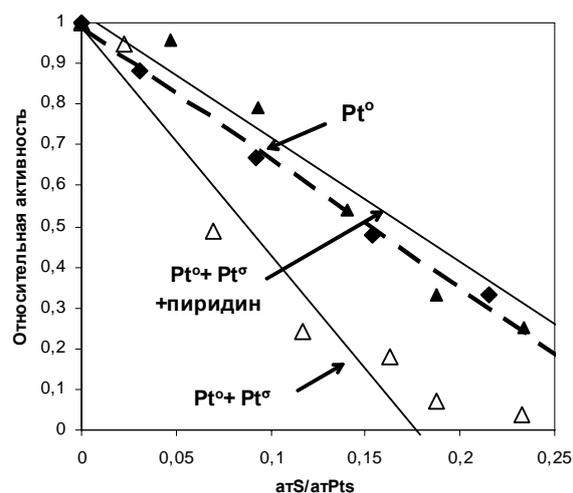


Рис. 4. Увеличение серостойкости катализатора, содержащего ионную платину, при его модифицировании пиридином

## РР-I-6

Анализ селективности реакций в превращении н-пентана показал, что ионная платина обладает повышенной активностью в гидрогенолизе с преимущественным отщеплением терминальных атомов углерода. В работе показана возможность изменения каталитических свойств ионной платины через модифицирование ее электронного состояния при адсорбции электроннодонорных соединений.

### Литература:

- 1 *Дуплякин В.К., Белый А.С., Островский Н.М. и др. // Докл. АН СССР, 1989. Т. 305. № 3. С. 648.*
- 2 *Bogomolova O.B., Ostrovskii N.M., Smolikov M.D., et. al. // React. Kinet. Catal. Lett. 1989. V. 40. No 1. P. 131.*

**PECULIARITIES OF RATIO CONVERSION/RAW TEMPERATURE UPON CATALYSIS IN ELECTROMAGNETIC FIELD OF MICROWAVE RANGE**

**Bikbulatov I.Kh., Daminev R.R., Shulaev N.S., Bakhonina E.I., Kusakin I.A.**

The Branch of Ufa State Oil Technical University, Sterlitamak, Russia

E-mail: r\_kadyrov@mail.ru

**ОСОБЕННОСТЬ СООТНОШЕНИЯ КОНВЕРСИИ И ТЕМПЕРАТУРЫ СЫРЬЯ ПРИ КАТАЛИЗЕ В ЭЛЕКТРОМАГНИТНОМ ПОЛЕ МИКРОВОЛНОВОГО ДИАПАЗОНА**

**Бикбулатов И.Х., Даминев Р.Р., Шулаев Н.С., Бахонина Е.И., Кусакин И.А.**

Филиал Уфимского государственного нефтяного технического университета

в г. Стерлитамаке, Стерлитамак

E-mail: r\_kadyrov@mail.ru

Повышение эффективности гетерогенно-каталитических газофазных реакций с использованием микроволнового электромагнитного излучения является актуальной проблемой, поскольку масштабы использования СВЧ-поля для энергоподвода в реакционную зону будут неуклонно возрастать [1]. В данной работе исследована реакция дегидрирования изоамиленов в изопрен на неподвижном слое катализатора, когда последний облучается электромагнитным излучением с частотой 2450 МГц. В результате поглощения излучения катализатор нагревается до температуры 600 °С, а сырьё и разбавитель (азот) вводятся в реактор без предварительного нагрева. Это изменяет условия сорбции сырья на поверхности катализатора, по крайней мере на участке входа газового сырья в первые слои неподвижного катализатора. Можно утверждать, что такая особенность проведения реакции дегидрирования приведет к увеличению внутридиффузионного торможения. Действительно, изменение концентрации изоамиленов по длине поры катализатора описывается соотношением:

$$C(Z)=C_0 \cdot 1/2 \{ (1 - \operatorname{th} Z_L) \cdot e^Z + (1 + \operatorname{th} Z_L) \cdot e^{-Z} \} \quad (1)$$

где  $C_0$  – концентрация изоамиленов на входе в пору катализатора;

$\operatorname{Th} Z_L$  – гиперболический тангенс аргумента  $Z_L$ ,

$$Z_L = L \sqrt{\frac{2k}{rD}};$$

где  $L$  – длина поры;  $r$  – радиус поры,  $D$  – коэффициент диффузии,  $k$  – константа скорости реакции дегидрирования, определяемая соотношением [2]

$$\lg k = 5,03 - \frac{24800}{4,575T}$$

## PP-I-7

На рисунке 1 приведены рассчитанные по формуле 1 зависимости концентрации изоамиленов от длины поры на примере катализатора К-16У при разных температурах (300 К, 900 К и др.) при соответствующих коэффициентах диффузии.

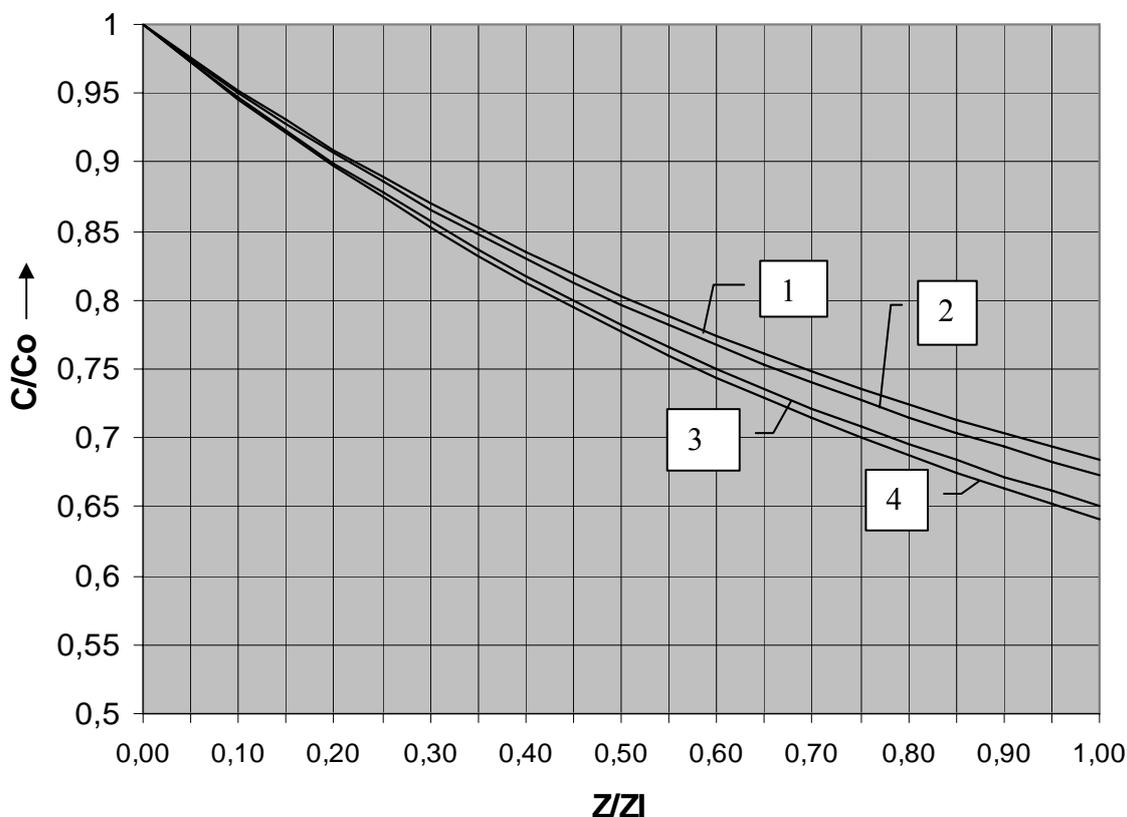


Рисунок 1 – Расчетные зависимости концентрации изоамиленов от длины поры катализатора при разных коэффициентах диффузии.

- 1 Коэффициент диффузии  $D=17 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$ ;
- 2 Коэффициент диффузии  $D=30 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$ ;
- 3 Коэффициент диффузии  $D=50 \cdot 10^{-6} \text{ м}^2/\text{с}$ ;
- 4 Коэффициент диффузии  $D=50 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2/\text{с}$ ;

Как видно из рисунка с увеличением коэффициента диффузии будет увеличиваться и конверсия сырья – изоамиленов. Однако уменьшение конверсии за счет снижения температуры сырья резко не влияет на производительность, как это видно из угла наклона кривых, хотя при использовании СВЧ-поля значительно уменьшаются энергетические затраты на проведение процесса.

### Литература:

- 1 Рахманкулов Д.Л., Бикбулатов И.Х., Шулаев Н.С., Шавшукова С.Ю. Микроволновое излучение и интенсификация химических процессов. М.: Химия, 2003. –220с.
- 2 Тюрязев И.Я. Физико-химические и технологические основы получения дивинила из бутана и бутилена. Химия, М.-Л., 1966.-с.180.: ил.

**ISOTOPE EXCHANGE IN MOLECULAR HYDROGEN OVER RUTHENIUM  
FILMS AND SUPPORTED Ru/SIBUNIT CATALYSTS**

**Boeva O.A., Bystrova O.S., Zhavoronkova K.N.**

D.I. Mendeleev University of Chemical Technology, Moscow, Russia

E-mail: olga\_boeva@mail.ru

**ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН В МОЛЕКУЛЯРНОМ ВОДОРОДЕ  
НА ПЛЕНКАХ РУТЕНИЯ И НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ Ru/СИБУНИТ**

**Боева О.А., Быстрова О.С., Жаворонкова К.Н.**

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва

E-mail: olga\_boeva@mail.ru

Работа посвящена исследованию влияния носителя – сибунита на каталитические свойства рутения в отношении модельной реакции изотопного обмена в молекулярном водороде. Объектами исследования служили пленки Ru, напыленные в вакууме  $10^{-7}$  торр на стенки стеклянного реактора, а также образцы Ru/сибунит (Ru/C) с содержанием Ru 1%, 2% и 4%, приготовленные в Институте проблем переработки углеводородов СО РАН в лаборатории профессора П.Г. Цырульникова.

Кинетику изотопного обмена изучали в интервале температур  $77 \div 213$  K на пленках и  $77 \div 673$  K на Ru/C при  $p=0,5$  торр статическим методом. Зависимость  $K_{уд}$  (молекул/(см<sup>2</sup>с)) от температуры для всех исследованных катализаторов представлена на рис.1 в координатах уравнения Аррениуса.

Кинетические характеристики, рассчитанные из экспериментальных данных, представлены в таблице 1.

Таблица 1.

катализатор	$K_{уд} \cdot 10^{-14}$ при 77 К	$E_1$ $\frac{кДж}{моль}$	$\lg A_1$	$E_2$ $\frac{кДж}{моль}$	$\lg A_2$	$E_3$ $\frac{кДж}{моль}$	$\lg A_3$
пленка	4,2	2,5	16,36	-	-	-	-
4%Ru/C	3,2	0,2	14,55	1,7	15,15	6,5	15,65
2%Ru/C	2,8	0,07	14,8	-	-	-	-
1%Ru/C	2,3	0,05	14,7	-	-	-	-

$E_2 - 153 \div 353$  K,  $E_3 - 353 \div 673$  K.

Можно отметить следующее:

## PP-I-8

1. Значения  $K_{уд}$  при 77 К для пленок и всех напыленных катализаторов очень близки между собой.
2. Температурная зависимость  $K_{уд}$  для нанесенных металлов отличаются от таковой для пленок. Значения энергий активации обмена на пленках Ru в среднем в 5,5 раз выше, чем на Ru/C (таблица 1).

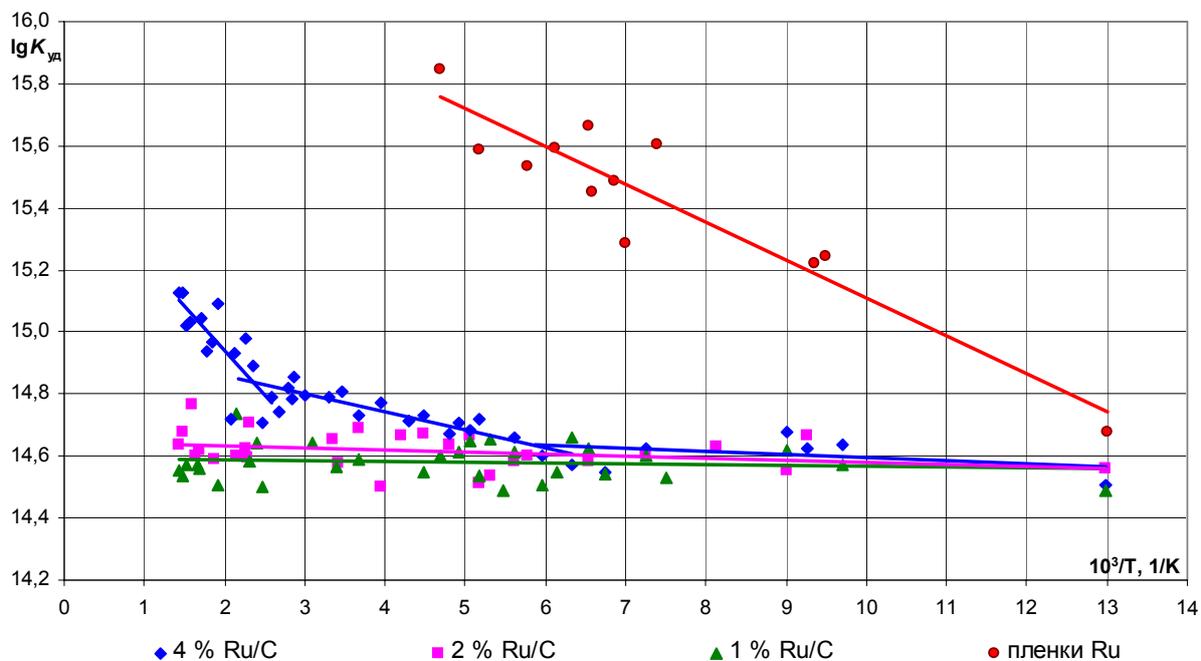


Рис. 1. Зависимость удельной каталитической активности от температуры для пленок Ru и нанесенных рутениевых катализаторов.

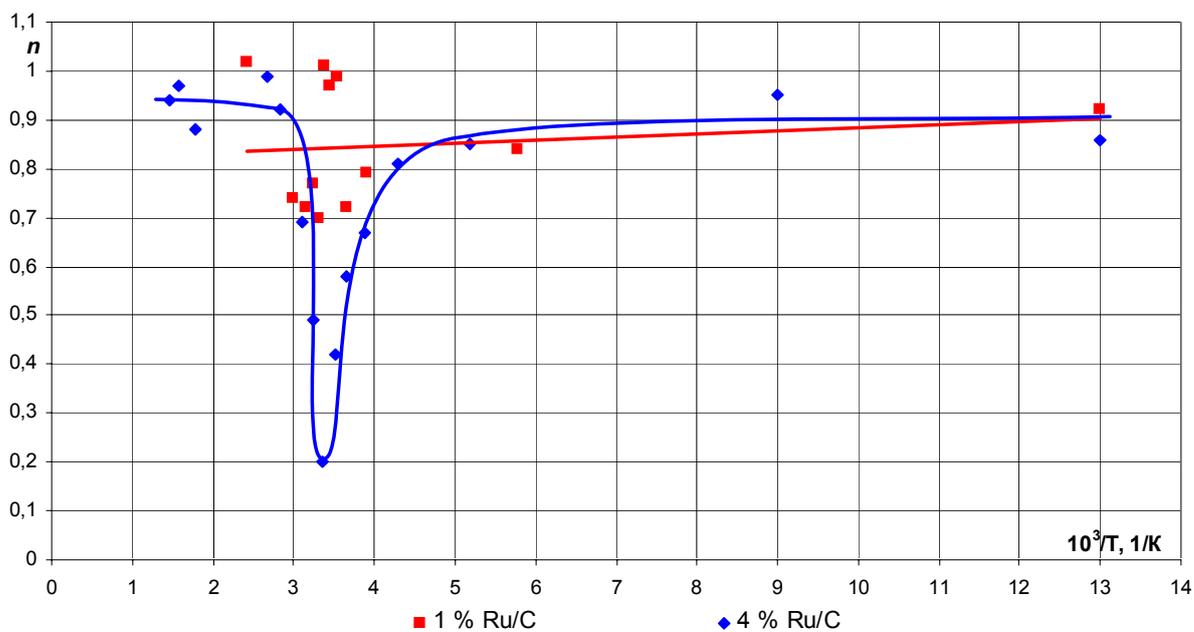


Рис. 2. Зависимость порядка реакции от температуры для 1- и 4 % Ru/C.

3. Для нанесенных рутениевых катализаторов наблюдается очень слабая зависимость удельной каталитической активности от температуры. Значения  $K_{уд}$  для разных катализаторов почти совпадают. Исключением является 4% Ru/C, для которого при  $T$  выше 170 К наблюдается едва заметное увеличение наклона аррениусовской прямой, вплоть до 353 К (рис.1.). При  $T > 353$  К наблюдается новый подъем  $K_{уд}$ . Значения энергий активации приведены в таблице 1. Изменение характера температурной зависимости свидетельствует о смене доминирующего механизма обмена. Это подтверждается данными о зависимости порядка реакции  $n$  от  $T$  (рис. 2). Значения  $n$  на 1 % Ru/C колеблются от 0,7 до 1, колебания не носят систематического характера. Однако для 4% Ru/C обнаружено, что при  $T > 258$  К началось резкое снижение  $n$  в узком температурном интервале. При  $T = 298$  К значение  $n$  достигло минимального значения (0,2), а затем также в узком интервале температур наблюдалось возрастание  $n$  вплоть до 1 при 373 К, что свидетельствует об изменении механизма обмена. Подобное снижение, а потом возрастание порядка реакции H<sub>2</sub>-D<sub>2</sub> обмена наблюдалось в работе [1] на пленках РЗМ, но там оно сопровождалось резким увеличением энергии активации до значений  $E_2=10\div 15$  кДж/моль и объяснялось сменой преобладающего механизма обмена с механизма Или на механизм Ридила. Эта смена обычно происходила в области температур около 153 К. В данном же случае изменение энергии активации в области изменения порядка реакции едва заметно, значения  $E_2=1,7$  кДж/моль крайне низкое, не соответствующее значениям  $E_2$ , наблюдавшимся ранее для механизма Ридила, и происходит это изменение при необычно высоких температурах. Дальнейшее возрастание энергии активации сопровождается постоянством  $n=0,95$  и может быть объяснено протеканием обмена по диссоциативному механизму Бонгоффера-Фаркаса, что естественно при столь высоких температурах.

Главным результатом настоящей работы представляется эффект изменения кинетических характеристик обмена при переходе от пленок Ru к Ru/C в области температур 77÷213 К: происходит резкое снижение энергии активации и предэкспоненциальных факторов (табл.1). При этом не происходит изменения механизма обмена, поскольку кинетические характеристики в обоих случаях соответствуют обмену по механизму Или. Снижение предэкспонентов свидетельствует об уменьшении связи M—M, следовательно и M-H<sup>δ</sup>, а снижение энергии активации – об увеличении степени компенсации в процессе обмена [2]. Это происходит, очевидно, под влиянием носителя сибунита, но каков механизм этого влияния пока остается неясным и требует дальнейших исследований.

#### Литература:

- 1 Жаворонкова К.Н., Боева О.А.// Кинетика и катализ.1993, Т.34,№2,с.281.
- 2 Zhavoronkova K.N.,Boeva O.A.//The Second Intern. Memorial G.K. Boreskov Conference. Abstr.part.2.Novosibirsk,1997,P.153.

**SIZE EFFECTS IN CATALYTIC REACTIONS OF HYDRAZINE  
DECOMPOSITION AND URANIUM(VI) REDUCTION WITH HYDRAZINE IN THE  
PRESENCE OF PLATINUM CATALYSTS IN ACID MEDIA**

**Boltoeva M.Yu., Shilov V.P., Ananiev A.V.**

Institute of Physical Chemistry RAS, Moscow, Russia  
E-mail: boltoeva@ipc.rssi.ru

**РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ В КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ РАЗЛОЖЕНИЯ  
ГИДРАЗИНА И ВОССТАНОВЛЕНИЯ УРАНА(VI) ГИДРАЗИНОМ В  
ПРИСУТСТВИИ ПЛАТИНИРОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В КИСЛЫХ  
СРЕДАХ**

**Болтоева М.Ю., Шилов В.П., Ананьев А.В.**

Институт физической химии РАН, Москва  
E-mail: boltoeva@ipc.rssi.ru

Исследовано влияние размера nano-агрегатов платины в интервале 6 – 12 нм в катализаторах типа Pt/SiO<sub>2</sub>(КСК) на их каталитическую активность в реакциях разложения гидразина в растворах HClO<sub>4</sub> и HNO<sub>3</sub> и в реакциях восстановления урана(VI) гидразином. Катализаторы с различной степенью дисперсности готовили изотермическим отжигом в интервале температур 100 – 500 °С в атмосфере водорода образцов катализатора полученного восстановлением платины в растворе гидразингидрата. Степень дисперсности платины на носителях и размер nano-агрегатов определяли по уширению линий рентгеновской дифракции и по данным электронной микроскопии.

Изменение удельной каталитической активности определяли как функцию числа каталитических актов, приходящихся на один поверхностный атом платины в единицу времени от степени дисперсности платины на носителе. Показано, что в хлорнокислых растворах при диссоциативной хемосорбции гидразина удельная активность катализатора возрастает с увеличением степени дисперсности платины на носителе. В азотнокислых средах, где разложение гидразина происходит в результате его гетерогенно-каталитического окисления азотной кислотой в редокс цикле на поверхности платины, возрастание степени дисперсности активного компонента ведет к снижению удельной активности катализатора. В реакциях каталитического восстановления урана(VI) гидразином в растворах HNO<sub>3</sub> и HClO<sub>4</sub> в присутствии Pt/SiO<sub>2</sub>

наблюдается возрастание удельной каталитической активности с ростом размеров кристаллитов платины.

Полученные результаты интерпретируются на основе представлений об энергетической неоднородности поверхностных атомов и о механизмах каталитического разложения гидразина и восстановления урана(VI) гидразином в различных средах.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 03-03-32239).

## GENESIS OF V-Mo-Nb-O CATALYSTS FOR ETHANE OXIDATIVE CONVERSION

**Bondareva V.M., Andrushkevich T.V., Aleshina G.I., Maksimovskaya P.I.,  
Plyasova L.M., Dovlitova L.S.**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia  
E-mail: valent@catalysis.ru

**Introduction**

V-Mo oxide catalysts modified with Nb are extensively studied due to their high activity in the low-temperature oxidative conversion (selective oxidation, oxidative dehydrogenation and ammoxidation) of ethane [1-4]. V-and/or Nb-containing suboxides of molybdenum with  $\text{Mo}_5\text{O}_{14}$ -like phases are supposed [2-4] to be an active component of the catalysts.

In the present work a genesis of an active component in V-Mo-Nb-O catalyst at all steps of the preparation – mixing of initial raw materials, drying, and thermal treatment, have been studied.

**Experimental**

An oxide catalyst with the cationic composition  $\text{V}0.3\text{Mo}1\text{Nb}0.27$  was prepared by mixing of aqueous solutions of ammonium paramolybdate (APM) and ammonium metavanadate (AMV) with niobium oxalate (ON) followed by drying at 180 °C and calcination in an air flow at 400 °C for 5 hours.

$^{51}\text{V}$  and  $^{95}\text{Mo}$  NMR spectra of the solutions were recorded using a spectrometer Bruker Avance-400 at frequencies 105.24 ( $^{51}\text{V}$ ) and 26.08 MHz ( $^{95}\text{Mo}$ ) respectively. The chemical shifts  $\delta$  were measured relative to external standards: neat  $\text{VOCl}_3$  and 2M solution of  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ .

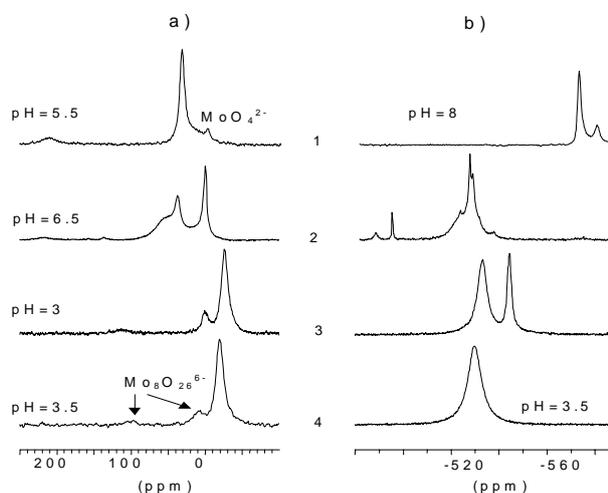
The chemical composition of the compounds formed was determined by the differential dissolution method (DD) with the use of an atom-emission spectrometer with inductively coupled plasma [5].

The XRD analysis of the calcined samples was carried out with a diffractometer D-500 (Siemens) with the monochromized  $\text{CuK}\alpha$  radiation.

**Results and discussion**

Figure 1 shows  $^{95}\text{Mo}$  (a) and  $^{51}\text{V}$  (b) NMR spectrum of the individual and mixed solutions.

Fig. 1.  $^{95}\text{Mo}$  (a) and  $^{51}\text{V}$  (b) NMR spectra of solutions: APM and AMV (1), APM + AMV (2), APM + AMV + ON (3), APM +  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  and AMV +  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  (4).



An addition of AMV to APM leads to splitting and shift of the lines that are typical of  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$  in the  $^{95}\text{Mo}$  spectrum as well as to the appearance of a group of new lines with  $\delta \sim -526$  ppm and to the disappearance of the line typical of anions  $(\text{VO}_3^-)_n$  in the  $^{51}\text{V}$  spectrum. This changes in the spectrum can result from partial substitution of V for Mo in the anion of heptamolybdate. The subsequent addition of niobium oxalate is accompanied with the formation of a sediment, at that, the  $^{95}\text{Mo}$  and  $^{51}\text{V}$  spectra change significantly. Spectra obtained can be related to the formation of a MoV complex based on the structure of  $\beta\text{-Mo}_8\text{O}_{26}^{4-}$  as well as oxalate complexes of  $\text{VO}_2^+$  and  $\text{MoO}_2^{2+}$ . According to the chemical analysis, the sediment extracted from the mother liquor contains Nb and Mo in a ratio  $\text{Nb}/\text{Mo} \approx 1.5$ .

The suspension formed after the mixing of initial solutions was evaporated and subjected to a step thermal treatment. In accordance with XRD analysis sample calcined up to  $300^\circ\text{C}$  reveals low crystallinity. At  $400^\circ\text{C}$  the sample consists of  $\text{MoO}_3$  and a V- and Nb-containing  $\theta$ -oxide of molybdenum with a  $\text{Mo}_5\text{O}_{14}$ -like structure. The existence of a single intense line at  $2\theta = 22.09^\circ$  in diffraction pattern testifies the last phase is disordered in the plane *ab*.

The chemical composition of the compounds formed during the thermal treatment of the sample was determined by the differential dissolution. Data obtained are presented in Table 1.

**Table 1.** Influence of the treatment temperature on the chemical composition and relative amount of nascent phases

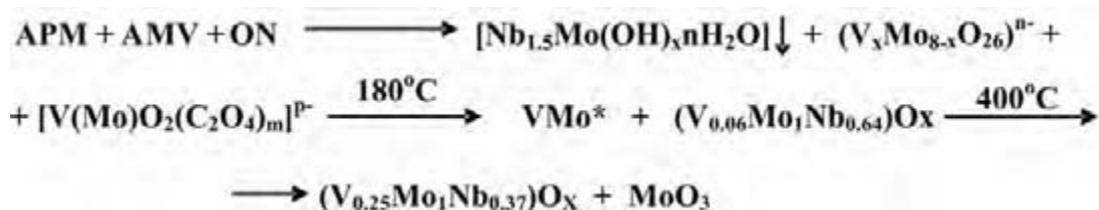
No	Calcination temperature ( $^\circ\text{C}$ )	Amount of phase (%)		Chemical composition of V-Mo-Nb phase	
		V-Mo*	V-Mo-Nb	V/Mo	Nb/Mo
1	180	65	35	0.06	0.64
2	300	45	55	0.16	0.53
3	400	17	83	0.25	0.37

\* — mixture of V and Mo-containing phases.

The treatment temperature influences both the relative amount and the chemical composition of the compounds formed. The increase in the calcination temperature results in a decrease in the amount of V and Mo-containing compounds while content of V-Mo-Nb phase increases. In the triple V-Mo-Nb compound, the stoichiometric ratios V/Mo and Nb/Mo also depend on the calcination temperature. With the rise in the temperature, the ratio V/Mo increases, whereas the ratio Nb/Mo decreases. At that, the ratio  $\text{Me}/\text{Mo}$  (where  $\text{Me} = \text{V} + \text{Nb}$ ) changes insufficiently and is close to that in the phase of Nb-containing  $\theta$ -oxide of molybdenum of the composition  $(\text{Mo}_{0.6}\text{Nb}_{0.4})_5\text{O}_{14}$  with the  $\text{Mo}_5\text{O}_4$ -like structure.

## PP-I-10

Therefore, based on the data above, the following scheme of the formation of the active component of V-Mo-Nb-O catalysts can be suggested:



\* — substituted ammonium polymolybdates and oxalates of V and Mo.

During the mixing of the initial solutions, some complicated chemical interactions of the components take place: besides the formation in the solution of individual and substituted polyanions of V and Mo of various compositions, the hydrolysis of Nb oxalate leads to the formation of a binary Nb-Mo compound enriched with Nb (Nb/Mo  $\approx$  1.5). During the thermal treatment at 180 °C, an amorphous highly-dispersed phase Mo-Nb-V-O with the Mo<sub>5</sub>O<sub>14</sub>-type structural motive is formed on the basis of the last compound. The subsequent increase in the calcination temperature to 400 °C is accompanied with the further embedding of V and Mo in this compound and with the formation of a disordered phase of the triple compound V<sub>0.25</sub>Mo<sub>1</sub>Nb<sub>0.37</sub>O<sub>y</sub> with the Mo<sub>5</sub>O<sub>14</sub>-like structure. The excessive (comparing to its amount in the phase of the active component) of molybdenum forms MoO<sub>3</sub> during a thermal treatment.

### References:

- 1 P. Botella, J.M. López Nieto, A. Dejoz, M.I. Vázquez, A. Martínez-Arias, *Catal. Today* 78 (2003) 507.
- 2 R. Burch, R. Swarnakar, *Appl. Catal.* 70 (1999) 129.
- 3 M. Merzouki, B. Taouk, L. Mauceauz, E. Border, P. Courtune, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 72 (1992) 165.
- 4 V.M. Bondareva, T.V. Andrushkevich, G.I. Aleshina, L.M. Plyasova, L.S. Dovolitova, O.B. Lapina, D.F. Khabibulin, A.A. Vlasov, *React. Kinet. Catal. Lett.* 87 (2006) N.2.
- 5 V.V. Malakhov, A.A. Vlasov, *Kinetika i kataliz* 36 (1995) 503.

**METHANE DEHYDROAROMATIZATION OVER W-CONTAINING  
ZEOLITES IN THE ABSENCE OF OXYGEN**

**Vosmerikov A.V., Korobitsyna L.L., Echevskii G.V.<sup>1</sup>, Kozlov V.V.,  
Velichkina L.M., Kodenev Y.G.<sup>1</sup>, Vosmerikova L.N.**

Institute of Petroleum Chemistry SB RAS, Tomsk, Russia  
<sup>1</sup>Boriskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia  
E-mail: pika@ipc.tsc.ru

**ДЕГИДРОАРОМАТИЗАЦИЯ МЕТАНА НА W-СОДЕРЖАЩИХ  
ЦЕОЛИТАХ В ОТСУТСТВИИ КИСЛОРОДА**

**Восмериков А.В., Коробицына Л.Л., Ечевский Г.В.<sup>1</sup>, Козлов В.В.,  
Величкина Л.М., Коденев Е.Г.<sup>1</sup>, Восмерикова Л.Н.**

Институт химии нефти СО РАН, Томск  
<sup>1</sup>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск  
E-mail: pika@ipc.tsc.ru

В последние годы большое внимание исследователей уделяется изучению процесса дегидроароматизации (ДГА) метана в неокислительных условиях на цеолитных катализаторах, модифицированных ионами переходных металлов, как перспективному способу утилизации природного газа в ценные химические продукты. Наиболее эффективными катализаторами данного процесса являются цеолиты типа ZSM-5, модифицированные молибденом и вольфрамом [1-3]. Причем катализаторы W/ZSM-5 имеют ряд преимуществ перед Mo-содержащими пентасилами, благодаря их большей термической стабильности и устойчивости к закоксовыванию при высоких температурах. Целью настоящей работы являлось исследование процесса превращения метана на цеолитных катализаторах, отличающихся составом и локализацией вольфрама в цеолитной матрице, преимущественно в бензол и нафталин в неокислительных условиях.

Исследования проводились с использованием катализаторов на основе цеолита типа ZSM-5 с силикатным модулем (М) 40, приготовленных следующими способами: пропиткой цеолита водным раствором аммония вольфрамвокислого, подкисленным путем добавления H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> до pH=2, и механическим смешением в вибрмельнице в течение 2 ч порошка цеолита с электровзрывным нанопорошком (НП) W, с окисью вольфрама (VI) или с сухой солью аммония вольфрамвокислого. Расчетное содержание вольфрама в катализаторах составляло 4,0% мас. (в пересчете на металл). Катализаторы с различной концентрацией вольфрама готовили механическим смешением в вибрмельнице цеолита с М=40 и рассчитанного количества нанопорошка W (3,0-10,0% мас.). Для оценки влияния величины силикатного модуля на ароматизирующую активность катализатора W/ZSM-5

## PP-I-11

были синтезированы образцы с мольным отношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=30-80$ , к которым добавляли 8,0% мас. НП W.

Каталитическую конверсию метана изучали в проточной установке при температуре 750 °С, объемной скорости подачи метана 500-1500 ч<sup>-1</sup> и атмосферном давлении. Образец катализатора в количестве 1.0 см<sup>3</sup> помещали на кварцевую решетку в кварцевом реакторе диаметром 12 мм. Перед началом реакции катализатор нагревали в токе He до 750 °С и выдерживали при этой температуре в течение 20 мин. Затем на слой катализатора подавали метан, степень чистоты которого составляла 99.9 %. Анализ продуктов конверсии метана проводили методом газовой хроматографии. Кислотные свойства образцов исследовали методом программированной термодесорбции аммиака.

Катализаторы неокислительной конверсии метана являются бифункциональными каталитическими системами, в которых наряду с переходными металлами важная роль принадлежит кислотным центрам самого цеолита. Установлено, что существует оптимальное отношение  $W/[H^+]$  в катализаторе W/ZSM-5, которое можно регулировать изменением мольного отношения  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , либо количеством добавляемого W. При этом предполагается, что формы W, восстановленные метаном до карбида вольфрама, ответственны за дегидрогенизацию метана и за образование C<sub>2</sub>-форм, тогда как на Бренстедовских кислотных центрах самого цеолита происходит олигомеризация этилена и образование бензола и других ароматических соединений. Кроме того, существует строгая зависимость между количеством Бренстедовских кислотных центров в катализаторе W/ZSM-5 и его активностью в реакции образования ароматических углеводородов. Показано, что наиболее эффективным является цеолит с мольным отношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=40$ , содержащий 8.0% мас. нанопорошка W (соотношение в катализаторе W:Al=1:2). Кроме этого, большое значение для получения активного W-содержащего катализатора имеет способ введения вольфрама и его локализация в цеолите. Наиболее активные образцы получены при использовании нанопорошка W, что, вероятно, связано с его более равномерным распределением на поверхности цеолита при механическом смешении и с малым размером частиц, способствующим их миграции в каналы цеолита при прокаливании и в процессе реакции.

### Литература:

- 1 *Yide Xu, Liwu Lin // Appl. Catal. A: General. 1999. V.188. P. 53.*
- 2 *Taijin Zhou, Aimin Lui, Yirong Mo, Hongbin Zhang // J. Phys. Chem. A. 2000. V. 104. P. 4505.*
- 3 *Yuying Shu, Masaru Ichikawa // Catal. Today. 2001.V. 71. P. 55.*

## FLUORINE-CONTAINING SUPPORTED BIS-SALICYLIDENIMINE TITANIUM COMPLEXES FOR HETEROGENEOUS OLEFINS POLYMERIZATION

**Gagieva S.Ch., Tuskaev V.A., Sukhova T.A.<sup>1</sup>, Chukanova O.M.<sup>1</sup>, Panin A.N.<sup>1</sup>, Bravaya N.M.<sup>1</sup>, Belokon Yu.N.<sup>2</sup>, Bulychev B.M.**

Chemical Department, Moscow Lomonosov State University, Moscow, Russia

<sup>1</sup>Institute for Problems of Chemical Physics RAS, Chernogolovka, Russia

<sup>2</sup>A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds RAS, Moscow, Russia

E-mail: sgagieva@yandex.ru.

## ФТОРСОДЕРЖАЩИЕ БИС-САЛИЦИЛИДЕНИМИННЫЕ КОМПЛЕКСЫ ТИТАНА, НАНЕСЕННЫЕ НА НОСИТЕЛИ, В ГЕТЕРОГЕННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ

**Гагиева С.Ч., Тускаев В.А., Сухова Т.А.<sup>1</sup>, Чуканова О.М.<sup>1</sup>, Панин А.Н.<sup>1</sup>, Бравая Н.М.<sup>1</sup>, Белоконь Ю.Н.<sup>2</sup>, Булычев Б.М.**

Химический факультет, Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва

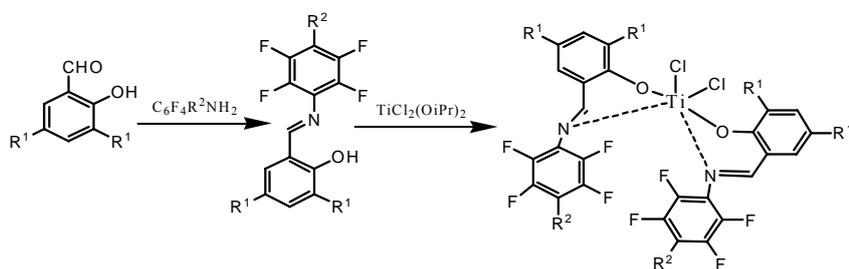
<sup>1</sup>Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Московская область

<sup>2</sup>Институт Элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва

E-mail: sgagieva@yandex.ru.

Проблема получения неметаллоценовых комплексов, способных давать чисто олефиновые полимеры стереорегулярного строения, и сополимеры с полярными мономерами с высокой молекулярной массой в последние годы является актуальной и перспективной.

Синтезированы комплексные соединения титана с фторсодержащими салицилидениминными лигандами.



R<sub>1</sub> - H, CH<sub>3</sub>, <sup>t</sup>Bu, Cl, Br

R<sub>2</sub> - H, CH<sub>3</sub>, <sup>t</sup>Bu, Cl, Br

Исследована их каталитическая активность в полимеризации этилена в среде толуола и гептана с полиметилалюмооксаном (MAO) в качестве сокатализатора. Показано, что каталитическая система TiCl<sub>2</sub>{η<sup>2</sup>-1-[C(H)=N-2,3,5,6-тетрафторфенил]-2-О-3,5-ди-<sup>t</sup>Bu-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>]<sub>2</sub>/MAO проявляет активность, сопоставимую с активностью

## PP-I-12

наиболее эффективных металлоценовых комплексов и координационных соединений хлорида титана с индолид-иминными и фенокси-иминными лигандами. При этом высокая активность достигается при низком мольном отношении  $Al_{MAO}/Ti=400-600$ . Полиэтилен, формирующийся на данной каталитической системе, линейный, имеет высокую молекулярную массу ( $M_w \sim 1500000 \text{ г} \cdot \text{моль}^{-1}$ ). Получены образцы полиэтилена, температура плавления которых составляет  $142^\circ\text{C}$ . Показано, что комплекс состава  $TiCl_2\{\eta^2-1-[C(H)=N-2,3,5,6\text{-тетрафторфенил}]-2-O-3,5\text{-ди-}^t\text{Bu-C}_6\text{H}_4\}_2$  из смеси сомономеров этилен/гексен-1 избирательно полимеризует этилен. При этом стабильность каталитического действия системы  $TiCl_2\{\eta^2-1-[C(H)=N-2,3,5,6\text{-тетрафторфенил}]-2-O-3,5\text{-ди-}^t\text{Bu-C}_6\text{H}_4\}_2/MAO$  возрастает в присутствии гексена-1.

Были получены диметилированные производные каталитического комплекса, изучена способность исходных титандихлоридов к диметилированию путем их обработки  $AlMe_3$ . При этом принципиальным моментом является выяснение устойчивости самого титанового комплекса(IV) к восстановлению до форм титана(III) и устойчивости иминного фрагмента лиганда к действию триметилалюминия. Было установлено, что в зависимости от соотношения  $Al/Ti$  происходит образование моно- или диметилированных комплексов. Проведена сравнительная оценка кинетики полимеризации этилена на иммобилизованных (силикагель и полисорб) и гомогенных системах при прочих равных условиях и с изменением температуры полимеризации. Установлено, что приведенная активность нанесенных катализаторов в 30-50 раз ниже, чем гомогенных. По предварительным данным иммобилизаты проявляют удовлетворительную активность в каталитической реакции полимеризации этилена и достаточно высокую устойчивость к восстановлению титана (+4) в титан (+3) и иминного фрагмента при совмещении с алюминийалкилами. Изучение влияния температуры полимеризации на активность иммобилизованной на силикагеле и полисорбе каталитической системы показало, что оптимальная температура реакции составляет  $40^\circ\text{C}$  (активность равна  $85 \text{ кг ПЭ/моль Ti} \cdot \text{ч} \cdot \text{атм}$ ). Каталитическая активность комплексов, иммобилизованных на силикагель, несколько выше, чем иммобилизованных на полисорбе. Высокие значения температур плавления полиэтилена, полученных на вышеописанных каталитических системах, указывают на то, что эти системы формируют высокомолекулярный линейный полиэтилен.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 05-03-32771-а и 04-03-08018 офи\_а).

**INVESTIGATION OF Pt AND Re INTERACTION IN REFORMING CATALYSTS  
BY ABSORPTION METHODS****Guryev Yu.V., Ivanova I.I., Lunin V.V.**

Chemistry Department, Moscow Lomonosov State University, Moscow, Russia

E-mail: yuragur@phys.chem.msu.ru

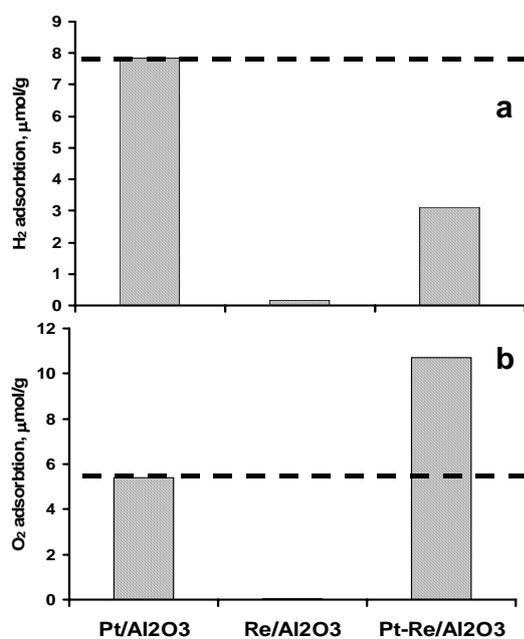
Catalytic reforming is one of the most important processes of a present-day petroleum refinery industry. The process is based on the application of Pt-Re catalysts supported on  $\gamma$ -alumina. While the catalytic properties of these catalysts and the main parameters, which govern their efficiency in reforming, are well established, their lifetime is usually difficult to control. It depends on many factors affecting the state of the catalysts during their synthesis, catalytic process and especially during their pre-treatments and regeneration.

It is a common knowledge that the life time of reforming catalysts is governed by the presence of rhenium in close vicinity of platinum. Several hypothesis on the role of Re preventing the catalyst deactivation could be found in the literature[1]. Therefore, one of the reasons, which affect catalyst deactivation could be due to segregation of Pt and Re. In this contribution, we aimed at the development of a simple physicochemical test for characterization of metals segregation in Pt-Re supported catalysts. The approach proposed is based on the combined  $H_2$  and  $O_2$  adsorption studies. It was verified on a series of Pt-Re/ $Al_2O_3$  pre-treated at various conditions.

The model catalysts used in the study included monometallic Pt/ $Al_2O_3$  and Re/ $Al_2O_3$  samples and bimetallic commercial Pt-Re catalyst supported on  $\gamma$ -alumina. The content of Pt and Re in each sample was of 0.3 wt %. To study the effect of catalyst pre-treatment on metal segregation, Pt-Re/ $Al_2O_3$  was subjected to the following conditions: 1) evacuation at 150, 300, 500 °C, 2) calcination in  $O_2$  in the presence of  $H_2O$  at 500 °C, followed by evacuation at 500 °C, 3) calcination in  $O_2$  in the presence of  $H_2O$  at 500 °C, followed by evacuation at 30 °C. After each pre-treatment the catalyst was reduced in hydrogen at 500 °C and evacuated at 500 °C before adsorption measurements. Hydrogen and oxygen adsorption was performed in standard volumetric apparatus at 30 °C. The stoichiometry of hydrogen (H/Pt<sub>s</sub>) and oxygen (O/Pt<sub>s</sub>) chemisorption on Pt/ $Al_2O_3$  was equal to 1 and 0.7, respectively.

## PP-I-13

The comparison of adsorption properties over mono- and bimetallic catalysts is presented in Fig. 1. While Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst showed high chemisorption levels of both hydrogen and oxygen, due to high metal dispersion (Pt<sub>s</sub>/Pt=0.96), no chemisorption was observed over monometallic Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The results observed over bimetallic Pt-Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Fig. 1) pointed to the decrease of hydrogen chemisorption with respect to monometallic platinum catalyst. This

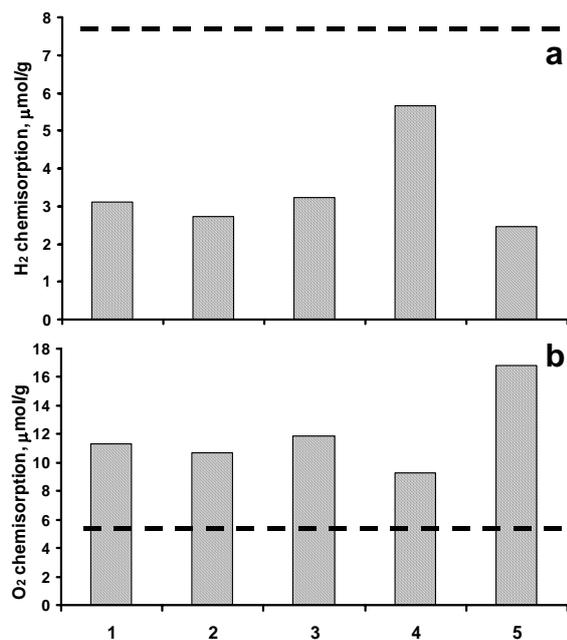


**Fig.1.** Hydrogen(a) and oxygen(b) adsorption on monometallic and bimetallic catalysts. Dotted lines correspond to H/Pt=1(a) and O/Pt=0.7(b)

effect could be either due to lower metal dispersion in bimetallic catalyst or due to covering of the Pt surface with Re, which prevents hydrogen chemisorption on Pt. On the contrary, chemisorption of oxygen on bimetallic catalyst was found to be greater than on Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. This result suggests that Pt atoms, which are in close vicinity to Re atoms catalyze chemisorption of oxygen on Re. The decrease in H<sub>2</sub> chemisorption and increase in O<sub>2</sub> chemisorption can therefore be related to Pt-Re interaction. The amount of Re, which is in close contact with Pt, may therefore be estimated from the combination of H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> chemisorption data, basing on the assumptions that the stoichiometry of

hydrogen and oxygen adsorption on Pt in bimetallic catalysts is the same as in monometallic and that no H<sub>2</sub> chemisorption takes place on Re in bimetallic catalysts. This approach was further applied to a series of Pt-Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pre-treated at various conditions.

It is well known that hydroxylation of the surface in reforming catalysts influence significantly Pt-Re segregation and aggregation during thermal treatments, because the presence of hydroxyl groups on the surface favors the mobility of ReO<sub>x</sub> species [2]. The results obtained on the samples subjected to various pre-treatment conditions (Fig. 2) have demonstrated that, while evacuation at different temperatures does not influence the adsorption properties, the calcination in the presence of water leads to remarkable differences. The presence of water during calcination favors metal segregation as evidenced by the increase of hydrogen adsorption and the decrease of oxygen adsorption (Fig. 2, sample 4). This segregation is reversible when high temperature evacuation step is replaced by low temperature evacuation (Fig. 2, sample 5). Low temperature evacuation does not remove hydroxyls from the surface of the support and assist the transport of ReO<sub>x</sub> species back to Pt during reduction step.



**Fig. 2.** Hydrogen (a) and oxygen (b) adsorption on Pt-Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Pre-treatments before reduction: evacuation at 150°C(1), evacuation at 300°C(2), evacuation at 500°C(3); calcination in O<sub>2</sub> in the presence of H<sub>2</sub>O at 500°C followed by evacuation at 500°C(4), calcination in O<sub>2</sub> in the presence of H<sub>2</sub>O at 500°C followed by evacuation at 30°C(5). Dotted lines correspond to H/Pt=1(a)

These results were further confirmed with X-ray adsorption spectroscopy. Thus XANES spectra obtained after oxygen adsorption pointed to higher number oxygen atoms bound to Re in sample 5 than in sample 4. Furthermore, it has been shown that high-temperature calcination at 500 °C in air followed by reduction at 500 °C leads to the shift of Re L<sub>III</sub> X-ray adsorption edge to higher energies, close to XANES spectra of oxidized Pt-Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, which suggests that essential part of rhenium after such treatment remains in high oxidation state. In contrast, low-temperature calcination at 100 °C in Ar before reduction led to more complete reduction of Re, as it was evidenced by the comparison with the XANES results obtained over metallic Re.

These results confirmed that segregation of Pt and Re occurs during oxidative treatments in the presence of traces of water and pointed that the reverse aggregation takes place only on hydroxylated catalyst surface. This conclusion was further supported by TPR data. The results obtained have also demonstrated that the combined use of hydrogen and oxygen chemisorption techniques is a sensitive tool to control the segregation of platinum and rhenium, taking place during different treatments of reforming catalysts.

### Acknowledgements

The authors thank INTAS and NATO Science for Peace Program for the research grants. I.I. Ivanova is grateful to RFBR for the financial support. Yu.V. Guryev thanks Leonard Euler Program for a PhD fellowship.

### References

- 1 Biloen, P., J.N. Helle, H. Verbeek, F.M. Datzenberg, et al., *J. Catal.*, **63** (1980) 112-118.
- 2 Prestvik, R., K. Moljord, K. Grande, and A. Holmen, *J. Catalysis*, **174** (1998) 119-129.

**OXIDATIVE TRANSFORMATIONS OF METHANE, TOLUENE AND DIMETHYL ETHER ON La-Ce/MgO CATALYST**

**Dedov A.G., Loktev A.S., Parhomenko K.V., Chashchina M.V., Kuznetsov S.P., Telpuhovskaja N.O., Kartasheva M.N., Moiseev I.I.**

Gubkin Russian State University of Oil and Gas, Moscow, Russia  
E-mail: inorchem@gubkin.ru

**ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ТОЛУОЛА И ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА НА КАТАЛИЗАТОРЕ La-Ce/MgO**

**Дедов А.Г., Доктев А.С., Пархоменко К.В., Чашчина М.В., Кузнецов С.П., Тельпуховская Н.О., Карташева М.Н., Моисеев И.И.**

Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина, Москва  
E-mail: inorchem@gubkin.ru

Целью настоящей работы являлось исследование поведения субстратов общей формулы R-CH<sub>3</sub> при взаимодействии с катализатором на основе оксидов лантаноидов, эффективным в окислительной димеризации метана. Объектами исследования служили толуол и диметиловый эфир (ДМЭ). Их каталитические окислительные превращения сопоставлялись с превращениями индивидуально метана, а также смесей метана и толуола в присутствии смеси оксидов лантана и церия, нанесенной на плавленный оксид магния – периклаз. Исследуемый катализатор способствует протеканию процесса окислительной конденсации метана: селективность образования продуктов C<sub>2+</sub> (этилен, этан, пропилен, пропан) достигает 72- 94 %.

Ожидалось, что при t= 800 °С, благоприятной для димеризации метана, в реакции толуола, благодаря стабилизирующему влиянию ароматического кольца, будет облегчена (по сравнению с метаном) стадия образования C-центрированных радикалов. Действительно, конверсия толуола (29 %) оказалась заметно выше, чем в случае метана (18 %). Но в продуктах превращения толуола преобладали CO<sub>2</sub> (выход 15 %) и CO (выход 7 %). И лишь 4 % толуола превращалось в ароматические углеводороды, среди которых найдены: стильбен - 1,8 %, дибензил - 0,2 %, дифенилацетилен - 0,3 %, стирол - 0,7 %, этилбензол - 0,1 %, ксилолы - 0,2 %, бензол - 0,4 %, дифенил - 0,2 %, нафталин, антрацен - 0,3 %.

Диметиловый эфир также должен легче, чем метан, вступать в реакцию с поверхностными радикалами, отщепляя атом H, поскольку неподеленная пара электронов атома кислорода способна стабилизировать радикальный центр на соседнем

атоме углерода. Действительно, конверсия диметилового эфира в смеси с воздухом составила 97 %, значительно превысив наблюдаемые значения для толуола и метана. В продуктах реакции найдены (% мольн.): водород - 18- 24 %, CO - 15- 22 %, метан - 16- 18 %, вода - 21- 39 % и следы формальдегида, метанола и их производных.

Сопоставление результатов превращения толуола, толуол- воздушной и толуол-метан-воздушной смесей при  $t = 750$  °C показало, что в отсутствие воздуха и метана конвертируется лишь 10 % толуола, а выход аренов составил 9 %, причем наряду с преобладавшим процессом образования продуктов конденсации толуола (стильбен, дибензил, дифенилацетилен) шло образование бензола, дифенила, этилбензола и стирола. Добавление воздуха увеличило конверсию толуола до 31 %, выход Аренов - до 19,5 % при одновременном уменьшении выхода оксидов углерода, среди которых преобладающим продуктом стал CO. В составе ароматических углеводородов содержатся стильбен 10 %, дибензил 6 %, дифенилацетилен 8,7 %, этилбензол 12,8 %, стирол 1 %, а также бензол- 28 % и дифенил 12 %.

После добавления в поток реагентов метана конверсия толуола снизилась с 31 до 11 %. Конверсия метана при этом составила 12 %, что близко к значению конверсии метана при той же температуре в отсутствие толуола. Учитывая незначительный выход  $C_{2+}$  продуктов ОДМ (1 %), можно предполагать, что оксиды углерода (выход  $CO_2$  - 3,4 %, CO - 1,9 %) в основном образуются из метана, а не из толуола. То есть, добавление метана способствует снижению интенсивности процессов, ведущих к глубокому окислению толуола до оксидов углерода. Выход ароматических углеводородов также уменьшился – с 19,5 до 4,9 %. В их составе возросло относительное содержание продуктов окислительного метилирования: 16 % этилбензола, 18 % стирола, тогда как относительное содержание продуктов конденсации толуола составило: стильбена и дибензила по 10 %, дифенилацетилена- 12 %.

Таким образом, полученные данные показывают, что при 750- 800 °C в присутствии воздуха и нанесенной на плавленный оксид магния смеси оксидов лантана и церия метан превращается преимущественно в продукты окислительной димеризации - этилен и этан, толуол в большей степени образует оксиды углерода, а диметиловый эфир - в синтез-газ и метан. Добавление метана к толуол- воздушной смеси вызывает снижение интенсивности окислительных превращений толуола.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (Грант 04-03-32994).

Авторы благодарят чл.- корр. РАН Гехмана А.Е. за помощь в интерпретации аналитических данных и обсуждении результатов.

**ISOMERIZATION OF N-HEXANE ON Pd- AND Ni-CATALYSTS OVER  
PILLARED MONTMORILLONITE**

**Zakarina N.A., Akurpekova A.K., Volkova L.D.**

D.V. Sokolskii Institute of Organic Catalysis & Electrochemistry MS&HE RK,  
Almaty, Kazakhstan  
E-mail: nelly\_zakarina@rambler.ru

**ИЗОМЕРИЗАЦИЯ Н-ГЕКСАНА НА Pd- И Ni- КАТАЛИЗАТОРАХ НА  
СТОЛБЧАТОМ МОНТМОРИЛЛОНИТЕ**

**Закарина Н.А., Акурпекова А.К., Волкова Л.Д.**

Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского  
Министерства образования и науки Республики Казахстан,  
Алматы, Республика Казахстан  
E-mail: nelly\_zakarina@rambler.ru

Процессы изомеризации n-алканов играют важную роль в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. Для нефтеперерабатывающей промышленности принципиальное значение имеет изомеризация легкой бензиновой фракции для получения высокооктанового бензина.

Цель представленной работы - создание высокоактивной каталитической композиции для изомеризации n-алканов на основе Pd и Ni, нанесенных на оксидноалюминиевый столбчатый Таганский монтмориллонит (ММ).

Экспериментальная часть

Для синтеза катализаторов была использована тщательно измельченная монтмориллонитовая глина без выделения мономинеральной фракции. Н-форму Таганского монтмориллонита получали обработкой раствором  $H_2SO_4$  с последующим отмыванием от ионов  $SO_4^{2-}$ . В качестве фиксирующего агента использован олигокатион алюминия в составе гидроксокомплекса.

В синтезированных образцах столбчатого монтмориллонита (Al-ММ) соотношение  $Al^{3+}$ /глина составляло 2,5-5,0 ммоль на 1 г глины. Отмытые, сформованные, просушенные и прокаленные гранулы Al-ММ пропитывали водными растворами солей Pd- и Ni (0,35 и 5 мас.%).

Рентгенофазовый анализ образцов ММ и AlMM проводили на дифрактометре DRON -4.07 с  $CoK_{\alpha}$ -излучением. Текстульные характеристики образцов исследовали на приборе ACCUSORB по низкотемпературной адсорбции азота.

## Результаты и их обсуждение

Согласно проведенным исследованиям раздвижение слоев фиксированного алюминием ММ в Н-форме составило 0,49-0,40 нм по сравнению с исходной Н-формой глины. Внесение Pd и Ni приводит к некоторому сокращению межплоскостных расстояний, сокращению области микропор, расширению области мезопор.

Таблица. Гидроизомеризация н-гексана на Pd- и Ni (0,35 и 5 масс%) с использованием сшитого алюминием монтмориллонита.

Катализатор, соотношение Al <sup>3+</sup> /гл,(ммоль/г)	Т, °С	α, %	S <sub>C6</sub>	Состав продуктов реакции, %					
				2МБ	2, 2Д МБ	2МП	3МП	2,4ДМ П	3,3ДМ П
Pd, 2.5	350	29.3	100	-	0.3	7.3	21.7	-	-
	400	37.2	97.0	-	1.0	20.8	14.3	0.4	0.7
Pd, 5	350	28.9	99.7	-	0.1	18.6	10.0	0.1	0.1
	400	51.8	99.8	-	9.0	26.6	16.0	0.1	0.1
Ni, 2.5	350	8.7	87.0	1.1	-	4.3	3.0	0.3	-
	400	10.6	88.7	0.8	-	5.3	3.7	0.4	0.4
Ni, 5	350	4.5	92.2	-	0.5	2.0	1.6	0.4	-
	400	23.4	7.8	-	-	1.0	0.8	0.4	21.2

Из данных таблицы следует, что в интервале температур 250-400 °С почти во всех случаях наблюдается высокая селективность по С<sub>6</sub>-изомерам что является принципиально важным для катализаторов гидроизомеризации н-алканов. При оптимальном соотношении Al<sup>3+</sup>/ММ и температуре 400° конверсия н-гексана на Pd-катализаторе составляет 51,8 % при селективности по изогексанам, равной 99,8 %. На Ni-катализаторе с ростом температуры до 400 °С основным направлением реакции является гидрокрекинг н-гексана. Наиболее активны и селективны палладиевые катализаторы на столбчатом алюминиевом монтмориллоните.

С использованием метода термопрограммированной десорбции аммиака выявлены корреляции между количеством кислотных центров катализаторов и их селективностью в процессе гидроизомеризации н-гексана.

**MECHANISM AND REGULARITIES OF AMMONIA OXIDATION WITH  
MOLECULAR OXYGEN OVER OXIDE CATALYSTS**

**Zakharchenko N.I.**

Zhukovskii National Aerospace University, Kharkov, Ukraine

E-mail: zakharni@mail.ru

**МЕХАНИЗМ И ЗАКОНОМЕРНОСТИ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ АММИАКА  
МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ НА ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

**Захарченко Н.И.**

Национальный аэрокосмический университет им. Н.Е. Жуковского, Харьков, Украина

E-mail: zakharni@mail.ru

Каталитическое окисление аммиака до оксида азота (II) – основа промышленного способа получения азотной кислоты. Оксидные катализаторы применяются в промышленности в качестве второй ступени комбинированной системы для окисления аммиака [1].

Механизм реакции окисления аммиака исследовался, в основном, на платиновых катализаторах. Для оксидных катализаторов подобные исследования крайне ограничены и проводились при низких температурах [1-3]. Исследован механизм и закономерности реакции окисления аммиака на простых и сложных оксидных катализаторах (ферриты цинка, кадмия, кобальта, никеля, марганца, оксидные компоненты этих соединений).

Установка для исследований гетерогенно-каталитических реакций изготовлена на базе масс-спектрометра МИ-1305. Стационарное давление в камере составляло  $10^{-4}$ - $10^{-3}$  Па. Газовая смесь возле катализатора ионизировалась пучком электронов, создаваемых электронной пушкой. Вторичные ионы анализировались в масс-спектрометре при подаче пучка  $Ag^+$  из ионной пушки на поверхность катализатора. Продуктами реакции были  $N_2$ ,  $NO$  и  $H_2O$  – образование  $N_2O$  не обнаружено [4]. Зависимости интенсивностей линий в масс-спектрах от температуры катализатора для ионов  $NO^+$ ,  $N_2^+$ ,  $H_2O^+$  свидетельствуют, что реакция окисления аммиака начинает протекать с заметной скоростью при  $T \geq 493K$  (образование  $N_2$  и  $H_2O$ ). При температуре 603-615 K в продуктах реакции появляется  $NO$ , содержание которого в газовой смеси до 1053 K увеличивается, а содержание азота в данном температурном интервале уменьшается. При  $T > 1053 K$ , содержание  $NO$  в газовой смеси уменьшается, а  $N_2$  -

увеличивается. Аналогичные данные получены из анализа зависимости  $I=f(T)$  для вторичных ионов  $\text{NO}^+$ ,  $\text{N}_2^+$  и  $\text{H}_2\text{O}^+$ . Экспериментальные данные свидетельствуют о чисто гетерогенном характере реакции окисления аммиака на оксидных катализаторах. Кинетические особенности реакции между аммиаком и кислородом позволили уточнить механизм ее протекания. Установлено для скорости расходования кислорода от  $P_{\text{NH}_3}$  при различных температурах две области: I –  $r_{-\text{O}_2}$  пропорциональна  $P_{\text{NH}_3}$  (в области I кислород тормозит реакцию); II-  $r_{-\text{O}_2}$  пропорциональна  $P_{\text{O}_2}$  и не зависит от  $P_{\text{NH}_3}$ . Скорость расходования кислорода и аммиака на границе областей I и II составляет 0,1–0,3 от числа ударов этих газов о поверхность катализатора. Торможение реакции кислородом в области I необъяснимо в предположении одного лишь ударного механизма. Характер кинетических зависимостей свидетельствует, что молекулы  $\text{NH}_3$  реагируют с кислородом как при ударе из газовой фазы, так и предварительно адсорбируясь на катализаторе (адсорбционный механизм Лэнгмюра).

В области I образуется, в основном,  $\text{NO}$ ; в области II с увеличением давления аммиака падает селективность по  $\text{NO}$  ( $S_{\text{NO}}$ ) и увеличивается селективность по молекулярному азоту. В области II заполнение поверхности активным кислородом недостаточно для получения значительного количества оксида азота (II). Часть поверхностного кислорода с высокой энергией связи с катализатором не способна окислять аммиак до  $\text{NO}$  и при ионно-ионной эмиссии входит в состав ионов примесей с низкой энергией ионизации, в частности  $\text{CaO}^+$ .

Поверхность катализаторов, согласно спектрам ПТД кислорода, энергетически неоднородная. Установлено, что состояние кислорода в области II соответствует прочносвязанным атомам, а состояние I – атомам кислорода с относительно малой энергией связи с поверхностью. Молекулярный азот образуется в значительных количествах только тогда, когда поверхность катализатора свободна от слабосвязанного атомарного кислорода, способного окислять аммиак до  $\text{NO}$  [5]. Существуют оптимальные значения энергии связи адсорбированного кислорода с поверхностью катализаторов, при которых селективность контактов по  $\text{NO}$  максимальная [3-5]. Отклонения от оптимальных значений энергии связи кислорода приводят к снижению  $S_{\text{NO}}$  и увеличению селективности катализаторов по  $\text{N}_2$ . При образовании продукта более глубокого окисления аммиака, т.е. оксида азота (II), разрывается большее количество связей кислород–катализатор, чем при получении

## PP-I-16

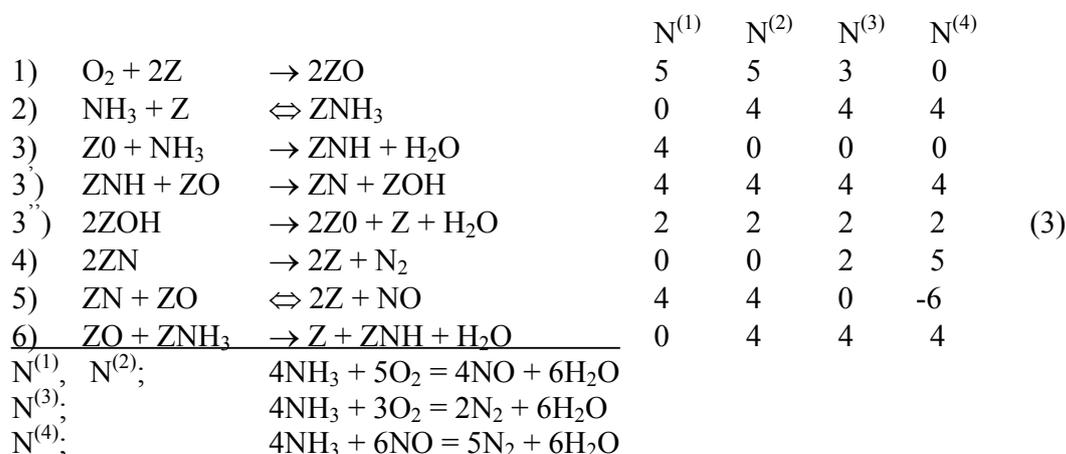
молекулярного азота, т.е. с увеличением энергии связи адсорбированного кислорода селективность катализатора по NO уменьшается [3-5]. Исследования реакции NO с NH<sub>3</sub>, протекающей по суммарному уравнению



позволили уточнить механизм окисления аммиака. Изучено распределение изотопов азота в компонентах реакционной смеси при взаимодействии <sup>14</sup>NO с NH<sub>3</sub>, обогащенным <sup>15</sup>N (T=753 K). На основании экспериментальных данных предложен механизм реакции: NO адсорбируется обратимо и диссоциирует на O<sub>адс</sub> и N<sub>адс</sub>.



Адсорбированный аммиак (NH<sub>3адс</sub>) необратимо взаимодействует с O<sub>адс</sub> с получением, в конечном итоге через промежуточные стадии, N<sub>адс</sub> и H<sub>2</sub>O. Взаимодействие двух N<sub>адс</sub> приводит к выделению молекул N<sub>2</sub>, а взаимодействие N<sub>адс</sub> с O<sub>адс</sub> - к десорбции NO. Механизм реакции (1) учтен при анализе взаимодействия NH<sub>3</sub> с O<sub>2</sub> в предложенной ниже схеме. Источником образования O<sub>адс</sub> будет не только диссоциативная адсорбция O<sub>2</sub>, но и обратимая адсорбция NO. Механизм реакции NH<sub>3</sub> с O<sub>2</sub> и NO представлен ниже



Окисление аммиака до NO и N<sub>2</sub> соответствует базис маршрутов N<sup>(1)</sup>, N<sup>(2)</sup> и N<sup>(3)</sup>. Маршрут N<sup>(4)</sup> является линейной комбинацией маршрутов, выбранных в качестве базисных.

Стадии 3') и 3'') – очень быстрые, поэтому они в схеме не имеют самостоятельных номеров. Определяющими долями поверхности выступают только [Z] и [ZO] ([ZNH] ≪ 1; [ZOH] ≪ 1), причем [Z] + [ZO]=1. Специально поставленные опыты позволили обнаружить в масс-спектрах реакционной смеси промежуточные имидные частицы NH с весьма низкой интенсивностью линий, что объясняется малым временем жизни таких частиц. Схема (3) может быть использована для описания реакции окисления аммиака

при любом составе реакционной смеси ( $O_2$ ,  $NH_3$ ,  $NO$ ). Для реакции  $NH_3$  с  $O_2$ , применяя условие стационарности к стадиям 1) – 6), в области I (избыток кислорода) можно пренебречь  $r_{-O_2}$  и с учетом того, что  $k_2 = k_3$ , получим:

$$r_{-O_2} = k_1 P_{O_2} [Z]^2 = \frac{5}{4} k_2 P_{NH_3} - 2r_{N_2} \quad (4)$$

Так как  $r_{N_2} \ll r_{-O_2}$  (область I), то  $r_{-O_2} \approx \frac{5}{4} k_2 P_{NH_3}$  и при  $[Z]=1$  получим условие, определяющее границу областей I и II

$$5k_2 P_{NH_3} \approx 4k_1 P_{O_2} \Rightarrow P_{NH_3}^{I/II} = \frac{4}{5} \frac{k_1}{k_2} P_{O_2} \quad (5)$$

При  $P_{NH_3} \geq P_{NH_3}^{I/II}$  (область II)  $[Z]=1$  и следовательно

$$r_{-O_2} = k_1 P_{O_2} \quad (6)$$

Кинетические уравнения (4) – (6) хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Литература:

- 1 Караваяев М.М., Засорин А.П., Клещев Н.Ф. Каталитическое окисление аммиака. М.: Химия, 1983. – 232с.
- 2 Матышак В.А. и др. . Кинетика и катализ. 1995. Т. 36, №5. С. 736-742.
- 3 Голодец Г.И. Гетерогенно - каталитические реакции с участием молекулярного кислорода. Киев: Наук. думка, 1977.- 359с.
- 4 Захарченко Н.И. Вопросы химии и химической технологии.2004. №4.С.67-71.
- 5 Захарченко Н.И. Кинетика и катализ.- 2001. Т.42, №5. С. 747- 753

**PROBLEMS OF CATALYSTS DEVELOPMENT FOR TECHNOLOGY  
OF SULFUR RECOVERY FROM METALLURGICAL GASES**

**Iluhin I.V., Platonov O.I.<sup>1</sup>, Tsemekhman L.Sh.<sup>1</sup>**

Polar Division of MMC Norilsk Nickel, Norilsk, Russia

<sup>1</sup>JS "Gipronickel Institute", St. Petersburg, Russia

E-mail: iluhin@nk.nornik.ru

**ПРОБЛЕМЫ РАЗРАБОТКИ КАТАЛИЗАТОРОВ В ТЕХНОЛОГИИ  
ПОЛУЧЕНИЯ СЕРЫ ИЗ МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИХ ГАЗОВ**

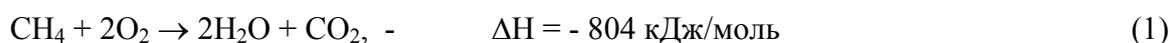
**Илюхин И.В., Платонов О.И.<sup>1</sup>, Цемехман Л.Ш.<sup>1</sup>**

Заполярный филиал ОАО «Горно-металлургическая компания «Норильский никель»,  
Норильск

<sup>1</sup>ОАО «Институт Гипроникель», Санкт-Петербург

E-mail: iluhin@nk.nornik.ru

Действующая технология получения товарной серы из кислородсодержащего ([O<sub>2</sub>]=6-14% об.) сернистого газа автогенной плавки в печи Ванюкова (ПВ) включает процесс восстановления природным газом, где сначала выгорает свободный кислород:

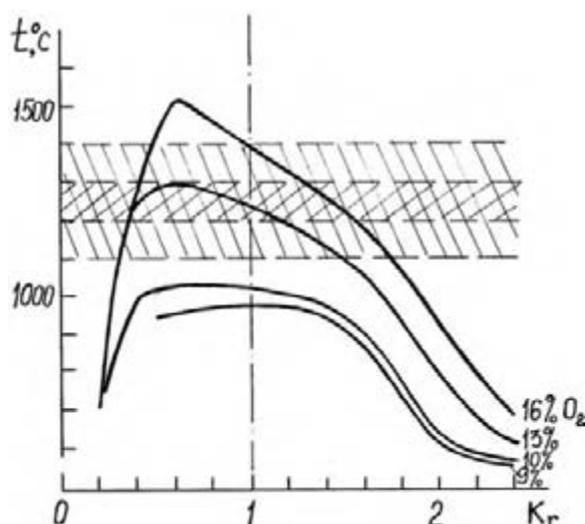


после чего протекает целевая реакция восстановления диоксида серы:



Экзотермический эффект реакции горения (1) определяет значительный разогрев газовой серы, благодаря чему процесс реализован в гомогенном реакторе при 1150-1200 °С. Уменьшение исходных концентраций кислорода в газе ПВ до ~9% объёмн. даёт возможность снижения температуры процесса до 850-1000 °С, что требует использования соответствующего катализатора. Термодинамика этого процесса определяет сильную зависимость разогрева газовой смеси от относительного избытка восстановителя, определяемого из стехиометрии реакций (1) и (2) фактором восстановления:  $k_r = 2[\text{CH}_4]/([\text{SO}_2] + [\text{O}_2])$ .

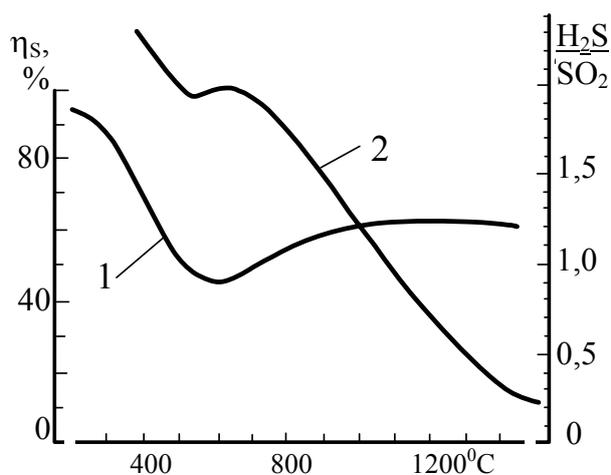
Результаты расчётов равновесного состава восстановленного газа ПВ после его промывки и обогащения кислородом



иллюстрирует рисунок 1. Штрих-пунктирной линией отмечен стехиометрический режим восстановления ( $k_r=1$ ), а кривыми показаны зависимости адиабатической температуры  $t$  от избытка восстановителя  $k_r$  при указанных уровнях обогащения газа ПВ кислородом. Заштрихованы области температур, приемлемых при гомогенном восстановлении.

При концентрациях кислорода в восстанавливаемом газе 9-10 % объёмн. достигается саморегулирование температуры процесса, однако реализация такого режима требует разработки специального высокотемпературного катализатора, поскольку гомогенное восстановление сернистого газа при температурах ниже 1100 °С неэффективно.

Эффективное довосстановление сернистого газа обеспечивается при температурах катализатора (350-450 °С), как иллюстрируют на рисунке 2 температурные зависимости: относительного выхода элементарной серы (кривая 1) и равновесного соотношения  $H_2S/SO_2$  в восстановленном газе (2). Как видно, при конечной температуре ниже 650 °С в



продуктах восстановления достигается соотношение:  $H_2S/SO_2 \geq 2$ , благоприятное для последующей конверсии в серу по реакции Клауса:



Низкотемпературное каталитическое восстановление может быть реализовано при ограничении концентрации кислорода в отходящем металлургическом газе значением  $[O_2] \leq 6$  % объёмн., что находится практически на нижней границе диапазона допустимых концентраций кислорода в газе ПВ. Последнее определяет рабочий диапазон температур катализатора для «низкотемпературного» восстановления газа ПВ: 450-600 °С.

Каталитическое окисление (дожиг) горючих и токсичных компонентов хвостового газа линии получения серы по способу Клауса во избежание сернокислотной коррозии целесообразно проводить при 350-450 °С, что противоречит обычным требованиям, предъявляемым к катализаторам дожига.

Таким образом, условия эксплуатации оборудования при реализации технологии получения серы из сернистых газов металлургических производств определяют ряд специфических требований в диапазонах рабочих температур, существенно отличных от обычно принятых при разработке катализаторов.

**La<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>FeO<sub>3-y</sub> (x=0-1) PEROVSKITE'S OXYGEN FORMS AND THEIR REACTIVITY IN OXIDATION REACTIONS**

**Isupova L.A., Alikina G.M., Rogov V.A., Yakovleva I.S., Pavlyukhin Yu.T.<sup>1</sup>, Sadykov V.A.**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia  
<sup>1</sup>Institute of Solid State Chemistry SB RAS, Novosibirsk, Russia  
E-mail: isupova@catalysis.ru

**ФОРМЫ КИСЛОРОДА И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ ПЕРОВСКИТОВ СЕРИИ La<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>FeO<sub>3-y</sub> (x=0-1) В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ**

**Исупова Л.А., Аликина Г.М., Рогов В.А., Яковлева И.С., Павлюхин Ю.Т.<sup>1</sup>, Садыков В.А.**

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск  
<sup>1</sup>Институт химии твердого тела СО РАН, Новосибирск  
E-mail: isupova@catalysis.ru

Благодаря уникальному комплексу физико-химических свойств (электрических, магнитных, каталитических и т.д.), высокой устойчивости к температурам и к восстановлению, оксиды со структурой перовскита используются в самых различных областях науки и техники, как катализаторы, мембраны, катоды и аноды топливных элементов и т.д.

Каталитические свойства и реакционная способность перовскитов в реакциях окисления в присутствии или в отсутствие кислорода зависят от реакционной способности кислорода оксида, которая, в свою очередь, зависит от природы переходного металла, его зарядового состояния и координационного окружения. Наличие заместителей и условия приготовления могут оказывать влияние на реакционную способность перовскитов [1-3].

Развитие метода механохимического синтеза, позволяющего при более низких температурах и/или за более короткое время последующей термообработки получать сложные оксиды с развитой удельной поверхностью по безотходной технологии, делает этот метод привлекательным для синтеза перовскитов [4-5].

Целью работы является изучение каталитической активности и реакционной способности в реакциях окисления в присутствии и в отсутствие кислорода перовскитов серии La<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>FeO<sub>3-y</sub>, приготовленных механохимическим методом.

Синтез образцов состава La<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>FeO<sub>3-y</sub> (x=0; 0.1; 0.2; 0.3; 0.4; 0.5; 0.6; 0.7; 0.8; 1) производили механохимическим методом. Смесь оксидов, взятых в необходимом

соотношении, подвергали механической обработке в шаровой центробежно-планетарной мельнице в течение 3 минут и далее прокаливали при 1100 °С в течение 4 ч. Образцы исследовали методами РФА, БЭТ, ТЕМ, ЯГР, ТА, H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>-ТПВ. Активность в реакции окисления СО определяли в проточно-циркуляционной установке в избытке кислорода.

Согласно данным рентгеновского анализа, все полученные образцы имеют структуру перовскита. Более детальный анализ показывает, что образец стехиометрического состава LaFeO<sub>3</sub> имеет орторомбическую модификацию перовскита, что соответствует известным литературным данным. К этой же структурной модификации относятся все образцы состава  $x \leq 0.3$ . Однако для составов  $x > 0.3$  сверхструктурные пики, характерные для структуры орторомбического перовскита, отсутствуют, что позволяет отнести эти образцы к кубической модификации. Очевидно, что в данной серии имеет место морфотропный (при изменении состава) переход из орторомбической сингонии в кубическую в области составов  $0.3 < x < 0.4$ . Увеличение степени замещения приводит к увеличению параметра псевдокубической элементарной ячейки, что указывает на увеличение содержания в образцах кислородных вакансий [6].

Уточнение фазового состава, зарядового и координационного состояния катионов железа в данной серии методом ЯГР показало, что уже при малых степенях замещения образец может быть фазово неоднородным, а при  $x > 0.3$  магнитонеупорядоченным, или наноккомпозитом, поскольку наблюдаются 2 парамагнитных дублета, химический сдвиг которых соответствует катионам Fe<sup>+4</sup> в октаэдрическом и Fe<sup>+3</sup> в пентаэдрическом, соответственно, окружениях.

Методом ЭМ подтверждено формирование в образцах  $x > 0.3$  наноккомпозитов из окристаллизованных и аморфизованных областей с размерами до 10 нм.

Зависимость удельной каталитической активности в реакции окисления СО в избытке кислорода для образцов от содержания в них бария имеет немонотонный характер с 2 выраженными максимумами для составов 0.1 и 0.8, что может быть обусловлено различием в реакционной способности участвующих в реакции форм кислорода.

Методами ТПВ водородом и метаном изучены формы кислорода и их реакционная способность в приготовленных перовскитах. Показано, что при восстановлении образцов водородом в отличие от обычно наблюдаемых 2 пиков восстановления ([7]) – низкотемпературного (около 400 °С, количественно не превышающего максимально

## PP-I-18

возможное (обусловленное замещением) содержание в образцах катионов  $\text{Fe}^{+4}$ , которые восстанавливаются до  $\text{Fe}^{+3}$ ) и высокотемпературного (соответствующего более глубокому восстановлению, например,  $\text{Fe}^{+3} \rightarrow \text{Fe}^0$ ) - фиксируется до 6 пиков, что указывает на присутствие нескольких различающихся форм кислорода. Суммарное количество удаляемого кислорода монотонно увеличивается со степенью замещения, т.е. восстанавливаемость образцов при замещении увеличивается. Введение бария приводит также к понижению температуры 1 низкотемпературного пика и, далее, к увеличению его интенсивности.

Полученные данные по  $\text{H}_2$ -ТПВ сопоставлены с каталитической активностью образцов в реакции окисления CO в присутствии кислорода в газовой фазе. Показано, что зависимость активности перовскитов от состава коррелирует только с количеством наиболее реакционно-способных поверхностных форм кислорода (их количество не превышает монослойного покрытия), удаляемых при ТПВ водородом до 250 °С. Максимальное количество такой формы кислорода удаляется с образцов  $x=0.1$ ,  $x=0.8$ , демонстрирующих повышенную активность в реакции окисления CO, что указывает на участие только поверхностных форм кислорода в низкотемпературных реакциях глубокого окисления. Более высокое содержание таких форм в образцах  $x=0.1$  и  $x=0.8$  связано, по-видимому, с особенностями микроструктуры образцов, что требует дальнейшего изучения.

В отсутствие кислорода в газовой фазе окисление метана осуществляется за счет решеточного кислорода оксида, при этом активность и селективность процесса зависят от подвижности кислорода решетки, определяемой температурой, степенью замещения, степенью восстановления, фазовым составом и микроструктурой оксида [7,8]. При восстановлении приготовленных образцов метаном в отходящих газах фиксируются продукты его полного ( $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ ) и парциального окисления ( $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$ ). Продукты полного окисления фиксируются при температурах 400-800 °С, в то время как продукты парциального окисления появляются при более высоких температурах - выше 800 °С. Введение бария приводит к увеличению скоростей (при температурах максимумов) образования продуктов полного окисления и, напротив, к снижению скоростей образования продуктов парциального окисления, т.е. увеличивает селективность реакции окисления по продуктам полного окисления. При этом для составов  $x \leq 0.3$  температура максимума выделения  $\text{CO}_2$  остается низкой, а для составов более 0.3 – смещается к более высоким температурам. Поэтому в исследуемых оксидах перовскитах, в отличие от данных по  $\text{H}_2$ -ТПВ можно выделить 2 формы кислорода,

дающие продукты полного или частичного окисления, соответственно. Полученные данные показывают, что замещение лантана барием повышает температуру восстановления перовскитов метаном, по-видимому, из-за снижения подвижности кислорода в решетке перовскита вследствие большего радиуса бария по сравнению с лантаном. При этом максимальной скоростью образования продуктов глубокого окисления обладает образец  $x=0.6$ , по-видимому, характеризующийся максимальной концентрацией вакансий, а максимальной скоростью образования продуктов частичного окисления – образец  $x=0$ .

Таким образом, как следует из полученных данных, в реакции глубокого окисления оксида углерода принимает участие поверхностный, наиболее реакционноспособный кислород, в реакциях окисления водорода и метана в отсутствие кислорода – решеточный кислород. Различие в реакционной способности решеточного кислорода обуславливает различия в селективности процесса. Увеличение содержания вакансий вследствие замещения способствует образованию продуктов глубокого окисления, при этом максимальная селективность по продуктам частичного окисления зафиксирована для незамещенного феррита лантана.

#### Литература:

- 1 J.-C. Grenier, M. Pouchard, P. Hagenmuller: Structure and Bonding, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 47, 1 (1981).
- 2 Л. А. Исупова, И. С. Яковлева, С. В. Цыбуля, Г. Н. Крюкова, Н. Н. Болдырева, А. А. Власов, Г. М. Аликина, В. П. Иванов, В. А. Садыков, Кинетика и катализ, 41/2, 315 (2000).
- 3 P. Ciambelli, S. Cimino, L. Lisi, M. Faticanti, G. Minelli, I. Pettiti, P. Porta, Appl. Catal. B. 33, 193 (2001).
- 4 E.G. Avvakumov, M. Senna, N. V. Kosova. Soft Mechanochemical Synthesis. Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 2001.
- 5 Л.А. Исупова, В.А. Садыков, Катализ в промышленности, 5, 3 (2003).
- 6 L.A. Isupova, S.V. Tsybulya, G.N. Kryukova, V.A. Rogov, I.S. Yakovleva, V.A. Sadykov in book: "Mixed Ionic Electronic System for advanced energy system", Kluwer Academic Publishers, Boston/Dordrecht/London, 2004, P. 137-156.
- 7 Л. А. Исупова, И.С. Яковлева, Г.М. Аликина, В.А. Рогов, В.А. Садыков, Кинетика и катализ, 46/ 5, 773 (2005).
- 8 Л.А. Исупова, И.С. Яковлева, В.В. Рогов, Г.М. Аликина, В.А. Садыков, Кинетика и катализ, 45/3, 473 (2004).

**EFFECT OF THE STRUCTURE–FUNCTIONAL FACTORS ON THE CATALYTIC PROPERTIES OF FERRITE AND COBALT-ZIRCONIUM OXIDE NANOCOMPOSITES IN DEEP OXIDATION OF METHANE**

**Kantserova M.R., Gavrilenko K.S., Orlik S.N.**

L.V. Pisarzhevsky Institute of Physical Chemistry NAS Ukraine, Kiev, Ukraine  
E-mail: mkantserova@ukr.net

**ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНО-ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ФАКТОРОВ НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ФЕРРИТНЫХ И КОБАЛЬТЦИРКОНИЕВЫХ ОКСИДНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ В ГЛУБОКОМ ОКИСЛЕНИИ МЕТАНА**

**Канцерова М.Р., Гавриленко К.С., Орлик С.Н.**

Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского НАН Украины, Киев, Украина  
E-mail: mkantserova@ukr.net

Реакции глубокого окисления углеводородов, в частности метана, являются структурно - чувствительными, их скорость зависит от размера частиц катализатора [1]. Известно также, что окислительно-восстановительные и кислотно-основные свойства оксидных катализаторов определяют их активность. Поэтому целенаправленное регулирование структурно-размерных и функциональных (окислительно-восстановительных и кислотных) характеристик оксидных наноконпозитов – путь создания эффективных катализаторов глубокого окисления метана.

В данной работе представлены результаты изучения структурно-функциональных характеристик и каталитических свойств (активность, термостабильность) наноразмерных сложных оксидных систем различного типа: массивных и нанесенных ферритов структуры шпинели  $Me^{II}Fe^{III}_2O_4$  (Me-Mn, Co, Ni), модифицированных добавками ПАВ; кобальтциркониевых композитов  $Co_xO_y/ZrO_2$ ,  $Co_xO_y/(ZrO_2\text{-цеолит})$ ,  $Co_xO_y/\text{цеолит}$  с применением методов рентгенофазового анализа, просвечивающей электронной микроскопии, термопрограммированного восстановления водородом (ТПВВ) и десорбции аммиака (ТПДА).

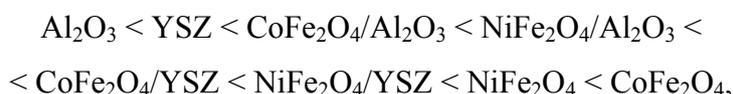
Ферриты структуры шпинели  $MeFe_2O_4$  (Me = Mn, Co, Ni) приготовлены традиционным способом соосаждения из растворов азотнокислых солей соответствующих металлов и термическим разложением гетерометалльных трехъядерных ацетатных комплексов железа  $[Fe_2^{III}Me^{II}O(CH_3COO)_6(H_2O)_3]\cdot 2H_2O$  (где  $Me^{II}$  - Mn, Co, Ni), в том числе в пористых матрицах носителей  $Al_2O_3$  и  $ZrO_2$ , стабилизированном оксидом иттрия (YSZ). Наибольшую активность проявляют

ферриты кобальта и никеля ( $L = 8-9$  нм), полученные термическим разложением полиядерных комплексов. В присутствии катализатора  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  температура достижения 10 % ( $T_{10\%}$ ) и 100% ( $T_{100\%}$ ) конверсии  $\text{CH}_4$  составляет 330 и 500 °С, соответственно. В области относительно низких температур (до 450 °С) обнаружено влияние размерного фактора на скорость реакции глубокого окисления метана, заключающееся в увеличении удельной каталитической активности ( $w$ ) ферритов кобальта и никеля при уменьшении размера их частиц (табл.).

Таблица. Структурные и каталитические свойства ферритов

Катализатор	$\text{CoFe}_2\text{O}_4$ (из неорг.солей)	$\text{CoFe}_2\text{O}_4$	$\text{CoFe}_2\text{O}_4+$ ПАВ	$\text{NiFe}_2\text{O}_4$ (из неорг.солей)	$\text{NiFe}_2\text{O}_4$
<b>L, нм</b>	<b>&gt;50</b>	<b>9</b>	<b>7</b>	<b>&gt;50</b>	<b>8</b>
$w \cdot 10^3$ , мл $\text{CH}_4/\text{м}^2 \cdot \text{мин.}^{-1}$	0	6,3	8,0	3,4	9,1

Модифицирование добавками ПАВ (до 6 масс. % карбоксиметилцеллюлози) и использование носителя ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) повышает термическую устойчивость катализаторов: после высокотемпературной обработки (900 °С, 5 ч.) активность уменьшается лишь на 15-20 %. Изучение окислительно-восстановительных свойств образцов методом ТПВВ показало, что количество и подвижность (реакционная способность) кислорода увеличивается в ряду:



совпадающем с рядом активности исследованных катализаторов, не подвергавшихся высокотемпературной обработке. Для нанесенных ферритов количество реакционноспособного кислорода определяется как подвижностью решеточного кислорода носителя, так и возможностью взаимодействия феррита с носителем.

Исследование кислотных свойств поверхности нанесенных ферритов никеля методом ТПДА показало, что концентрация кислотных центров для образца на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$  выше ( $3,1 \cdot 10^{-3}$  ммоль  $\text{NH}_3/\text{м}^2$ ) в сравнении с образцом на основе YSZ ( $1,8 \cdot 10^{-3}$  ммоль  $\text{NH}_3/\text{м}^2$ ). При этом более активный катализатор  $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{YSZ}$  характеризуется наличием более сильных кислотных центров (температура максимума десорбции  $\text{NH}_3$   $T_{\text{max}} = 300$  °С) по сравнению с  $\text{NiFe}_2\text{O}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $T_{\text{max}} = 160$  °С), что важно для глубокого окисления углеводородов [2].

Кобальтциркониевые катализаторы синтезировали методами соосаждения из растворов азотнокислых солей соответствующих металлов и пропитки носителей в

## PP-I-19

неравновесных условиях [3]. В качестве носителей оксидов кобальта использовали лабораторный (х. ч.) и приготовленный золь-гель-методом (з.-г.) диоксид циркония, YSZ, H-форму синтетического цеолита структуры пентасила (HЦВН), а также бинарную систему [65%ZrO<sub>2</sub>(з.-г.) - 35%HЦВН]. Наиболее активные кобальтциркониевые катализаторы ( $T_{10\%} = 300-370$  °С и  $T_{80\%} = 465-470$  °С) характеризуются большей дисперсностью как носителя ( $L = 12-13$  нм), так и активного компонента ( $L \leq 3$  нм). Использование золь-гель метода приготовления ZrO<sub>2</sub> и введение модифицирующей добавки (Y<sup>3+</sup>) приводит к повышению дисперсности носителя на 40-45 % ( $L = 12-13$  нм), и в результате, к снижению температуры начала реакции и достижения высоких конверсий метана. Модифицирование ZrO<sub>2</sub> оксидом иттрия повышает также термостабильность катализаторов вследствие замедления процессов спекания и фазовых превращений. Установлено проявление «внутреннего размерного эффекта» в цирконийоксидной наносистеме, заключающееся в снижении температуры спекания при уменьшении размера частиц катализатора. Методом ТПВВ показано, что увеличение дисперсности кобальтциркониевых катализаторов приводит к усилению их окислительно-восстановительных свойств, и в результате, к повышению активности в исследуемой реакции. Согласно данным ТПДА наиболее активные катализаторы на основе диоксида циркония при незначительной суммарной концентрации кислотных центров ( $0,7-1,7 \cdot 10^{-3}$  ммоль NH<sub>3</sub>/м<sup>2</sup>) характеризуются наличием более сильных кислотных центров ( $T_{\max 1} = 250$  °С и  $T_{\max 2} = 395$  °С). О важности сильных кислотных центров для активации молекулы метана свидетельствует понижение температуры начала реакции ( $T_{10\%}$ ) на 30 °С для образца Co<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/[ZrO<sub>2</sub>(з.-г.) – HЦВН] ( $T_{\max 1} = 200$  °С и  $T_{\max 2} = 450$  °С) в сравнении с катализатором Co<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/ZrO<sub>2</sub> (з.-г.) ( $T_{\max 1} = 180$  °С и  $T_{\max 2} = 270$  °С).

Таким образом, размерные факторы в оксидных нанокompозитах обуславливают различие их каталитических свойств в реакции глубокого окисления метана. Создание условий для формирования наноразмерных фаз как носителя, так и активного компонента позволило получить высокоактивные и термически стабильные катализаторы, характеризующиеся оптимальным сочетанием окислительно-восстановительных и кислотных свойств.

### Литература:

- 1 Hicks R.F., Qi H., Young M.L., Lee R.G. // J. Catal. 1990. V. 122. N 2. P. 280.
- 2 Choudhary V.R., Rane V.H. // J. Catal. 1991. V. 130. № 2. P. 411.
- 3 Канцеров М.Р., Орлик С.Н., Казимиров В.П. // Теорет. и эксперим. химия. 2004. Т.40. №4. С.238.

**ROLE OF REDOX SITES IN SUPPORTED Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> NANOPARTICLES IN CATALYSIS OF CHLOROOLEFIN REACTIONS**

**Kiseleva O.I., Rostovshchikova T.N., Tzodikov M.V.<sup>1</sup>, Smirnov V.V., Bukhtenko O.V.<sup>1</sup>, Maksimov Yu.V.<sup>2</sup>**

Moscow Lomonosov State University, Moscow, Russia

<sup>1</sup>A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis RAS, Moscow, Russia

<sup>2</sup>N.N. Semenov Institute of Chemical Physics RAS, Moscow, Russia

E-mail: rtn@kinet.chem.msu.ru

The aim of this work is to establish the nature of catalytically active sites in supported Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles depending on their size, structure and support type. Chloroolefin isomerization and benzene alkylation by chloroolefins were taken as examples of reactions which can proceed on both redox and acid active centres.

$\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles supported on silica were prepared by the impregnation of a support with water solution of iron nitrate or with a solution of iron acetyl acetonate in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> followed by their thermolysis. Size of the iron oxides particles depends on metal/support ratio, and grows from 3 to 15 nm with the increase of iron content from 2,5 to 18 % on the support. Two silica supports with different structure (mesoporous silica and activated matrix of SiO<sub>2</sub> with layer structure – produced by selective acidic etching of natural mineral “vermiculite”) were used. The catalysts were studied by Mössbauer spectroscopy and X-ray powder diffraction analysis methods.

It was found that the activity of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles is ten times higher than that for  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles with the same iron content and particle size. Besides in the presence of  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> the reactions proceed with induction period, which decreases and disappears in case of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. It was shown by means of Mössbauer spectroscopy that the end of induction period is connected with appearance of Fe(II). It was assumed that nonstoichiometric mixed-valence iron oxides take part in catalysis. Their slow formation under action of chloroolefins may be a reason for the induction period. In case of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> the induction period is shorter due to the ease of active sites formation. Due to similarity of lattices  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> magnetite nanoparticles of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> reduce easier than  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

The influence of particle size and supports nature on catalytic properties of nanosized supported iron oxides is presented on the figure. Catalytic activity of  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported on mesoporous silica does not depend on iron content (particle size) in both reactions.  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles supported on activated matrix of SiO<sub>2</sub> behave differently. In case of chloroolefin

## PP-I-20

isomerization their activity increases with the growth of particle size. In benzene alkylation it has maximum at 4,5% iron content on the support.

On the basis of kinetic data and Mössbauer spectroscopy studies we suggest that the reactions start to proceed on Fe(II) as redox centers:

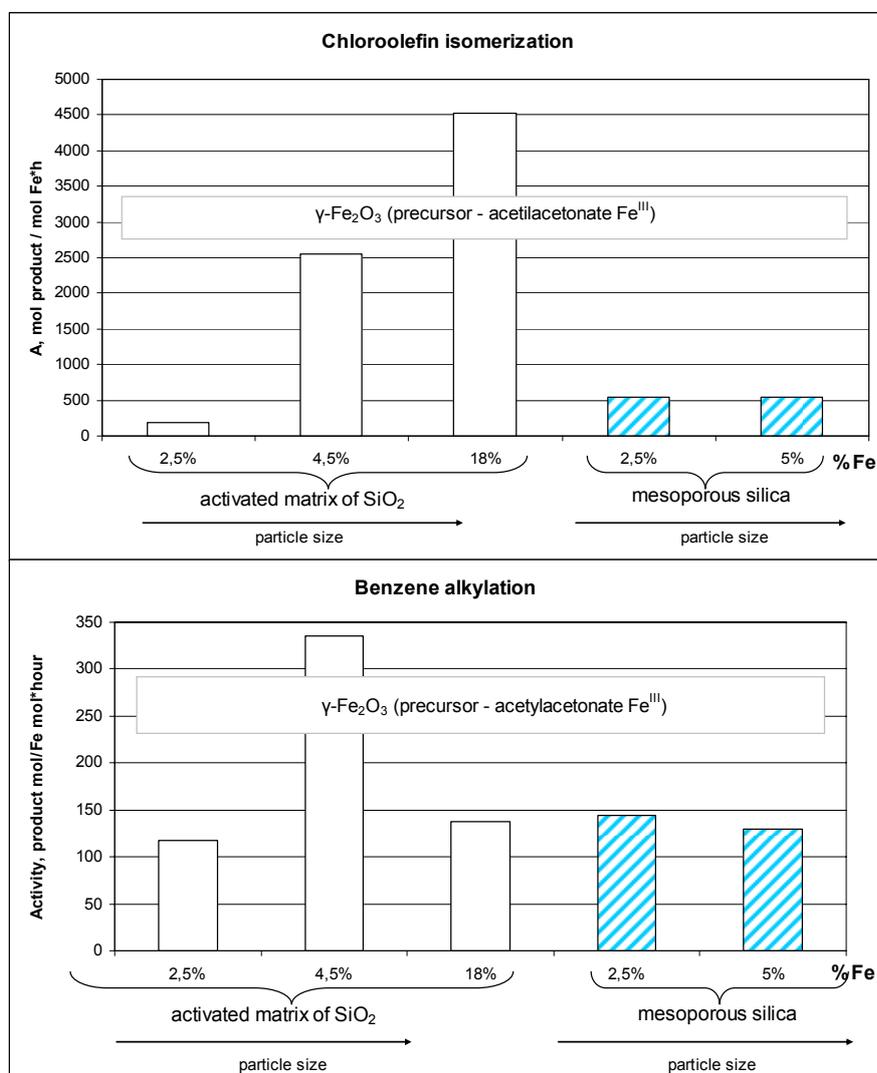


Iron oxide nanoparticles are chlorated during the reactions. As a result its acidic properties increase and the reaction proceed on Fe(III) as acidic centers:



The ratio of redox and acidic centers determines the features of catalytic behavior of nanosized iron oxides in chloroolefins reactions.

The work was supported by RFBR (03-03-33104).



## AQUEOUS PHOTOCATALYTIC OXIDATION OF VX-SIMULATION SUBSTANCE

**Kozlova E.<sup>1,2</sup>, Vorontsov A.<sup>2</sup>, Claude Lion<sup>3</sup>, Preis S.<sup>4</sup>**

<sup>1</sup>Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russia

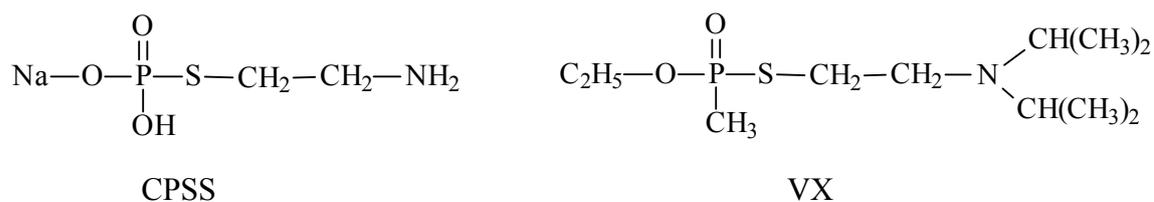
<sup>2</sup>Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia

<sup>3</sup>Institut de Topologie et de Dynamique des Systèmes de l'Université, Paris, France

<sup>4</sup>Lappeenranta University of Technology, Lappeenranta, Finland

E-mail: kozlova@catalysis.nsk.su

One of the most dangerous chemical warfare agents (CWA), O-ethyl-S-2-(N,N-diisopropylamino)-ethylmethylthiophosphonate, a.k.a. VX-gas, was accumulated in large amounts and needs safe storage and disposal. Photocatalytic oxidation (PCO) is the most powerful method for degradation of organic compounds and was studied in the present research. Since direct studies with VX are restricted for safety reasons, less toxic simulation substance cysteamine-S-phosphate sodium salt (CPSS) was chosen as an experimental object. The molecular structures of the VX-gas and CPSS are shown in Fig. 1.



**Figure 1.** Molecular structures of the simulation substance CPSS and VX-gas

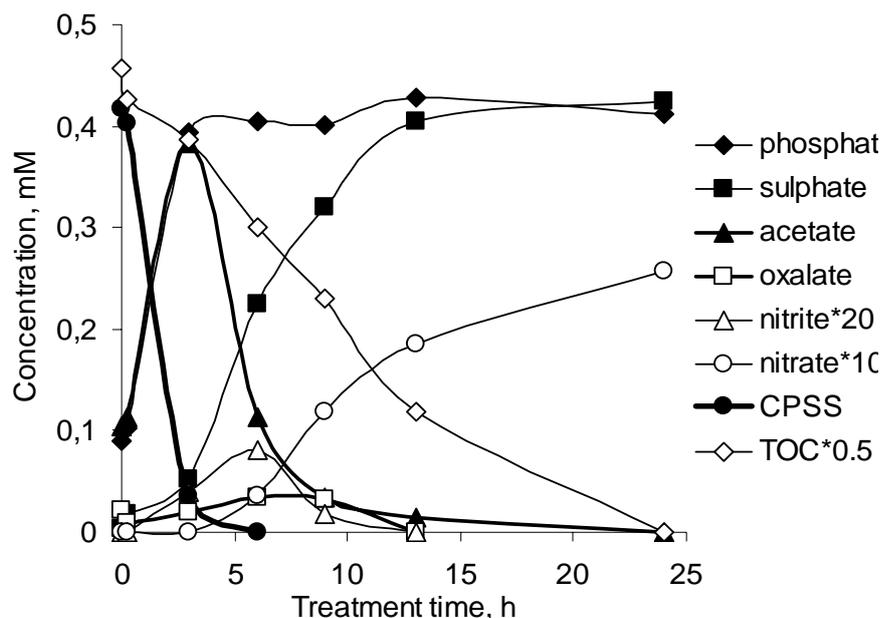
Similarly to VX, CPSS contains the key P-S-C fragment, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-part and amino group, which allows an analogy. The objective of the research was to study the kinetics of PCO of CPSS and to follow the reaction pathway in aqueous solutions.

Two 150-mL batch reactors with inner diameter 100 mm, aperture 40 m<sup>2</sup> m<sup>-3</sup>, thermostatted at 20±1°C and mechanically agitated with magnetic stirrers were used in the PCO experiments: the one used for the PCO was called “active” and the other with no radiation applied was called “reference”. The active samples were compared with reference ones to avoid complications caused by water evaporation. A UV-light sources, 15-W low-pressure luminescent mercury UV-lamp with the emission maximum at 365-nm and 1000-W high-pressure mercury lamp were positioned horizontally over the reactors, providing irradiance of about 0.2 and 2.9 mW cm<sup>-2</sup>, respectively. The experiments were performed using TiO<sub>2</sub> Degussa P25. The initial concentration of CPSS was varied from 0.4 to 5.6 mM and the initial pH was from 7.3 to 12. The concentrations of CPSS and its PCO products were

## PP-I-21

measured by means of ion chromatograph Dionex DX-120, total organic carbon (TOC) by means of Shimadzu TOC-analyser 5050A and pH by Dr Lange pH-meter.

The VX-gas simulating chemical CPSS was easily oxidised photocatalytically in aqueous solutions. The products identified subsequent to PCO of CPSS include acetate, oxalate and trace amounts of formate ions (Fig. 2, formate not shown). Formate ion appeared simultaneously with acetate. One mole of acetate was formed from each mole of degraded CPSS.

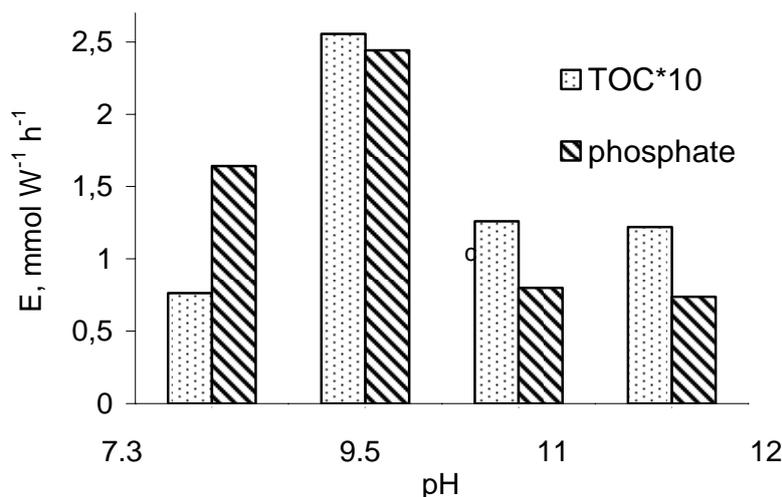


**Figure 2.** The PCO products of CPSS:  $C_0 = 0.4$  mM,  $pH_0 = 9.5$

Oxalate ion appeared when all CPSS and most of acetate degraded. Heteroatoms were ultimately trans-formed to phosphate, ammonia (detected only qualitatively) and sulphate.

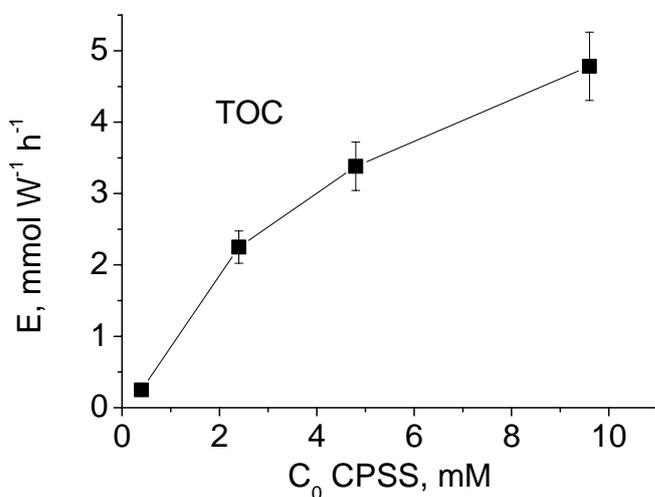
Phosphate part of CPSS was straightforwardly mineralised, sulphur was oxidised from its reduced state. This indicates ready breakage of P-S bond. In alkaline media, nitrite and nitrate were observed, no nitrate was seen in acidic solutions. Sulphite was observed under acidic and to a lesser extent neutral media conditions, but no sulphite was seen in alkaline solution, which indicates an accelerated oxidation of sulphite with increasing pH. The formation rate of acetate and phosphate were equal to the rate of degradation of CPSS; sulphate was formed slower due to stepwise oxidation of reduced sulphur. Formation of acetate indicates easy breakage of C-S and C-N bonds.

The fastest TOC degradation and phosphate formation was observed at pH 9.5, which on course of PCO at initial CPSS concentration 0.4 mM changed slowly in 24 h to pH 4.5 and thus may be considered as close to neutral. In acidic media, when initial pH 7.3 changed to 3.5, the mineral phosphate formation rate was close to the one under neutral pH, although TOC degradation was slower. Opposite to that, under alkaline conditions, pH 11 decreased to 8 and pH 12 decreased to 9, mineral phosphate formation was slow, whereas TOC degradation rate was high (Fig. 3), as was observed earlier [1].



**Figure 3.** Efficiency of CPSS PCO under different pH,  $C_0 = 0.4$  mM

Under neutral media conditions the PCO rate increased with the CPSS concentration increasing from 0.4 to 10.3 mM (Fig. 4).



**Figure 4.** The PCO of CPSS at different initial concentration, pH= 9.0

The maximum efficiency by TOC degradation was observed as big as  $56 \text{ mg h}^{-1}$  per Watt of incident UV flux.

The financial support from IAESTE Finland, Academy of Finland project 208134 and NATO grant SfP-981461 are most appreciated.

#### References:

- [1] Vorontsov, A., Yi-Chuan Chen, Smirniotis P.J. Hazard. Materials B,113 (2004) 89–95.

**METHANE DEHYDROAROMATIZATION UNDER NONOXIDATIVE  
CONDITIONS OVER Mo/ZSM-5 AND Ni-Mo/ZSM-5 CATALYSTS**

**Korobitsyna L.L., Vosmerikov A.V., Echevskii G.V.<sup>1</sup>, Kozlov V.V.,  
Velichkina L.M., Kodenev Y.G.<sup>1</sup>, Vosmerikova L.N.**

Institute of Oil Chemistry SB RAS, Tomsk, Russia  
<sup>1</sup>Borisevskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia  
E-mail: kll@ipc.tsc.ru

**ДЕГИДРОАРОМАТИЗАЦИЯ МЕТАНА В НЕОКИСЛИТЕЛЬНЫХ УСЛОВИЯХ  
НА Mo/ZSM-5 И Ni-Mo/ZSM-5 КАТАЛИЗАТОРАХ**

**Коробицына Л.Л., Восмери́ков А.В., Ечевский Г.В.<sup>1</sup>, Козлов В.В.,  
Величкина Л.М., Коденев Е.Г.<sup>1</sup>, Восмери́кова Л.Н.**

Институт химии нефти СО РАН, Томск  
<sup>1</sup>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск  
E-mail: kll@ipc.tsc.ru

Исследование реакции неокислительной конверсии метана на цеолитных катализаторах, модифицированных ионами переходных металлов, имеет важное значение для получения ценных ароматических углеводородов из природного газа. Одним из факторов, препятствующих практическому использованию данного процесса, является быстрая дезактивация катализаторов в результате образования кокса на его поверхности. Повысить активность и время стабильного действия Mo/ZSM-5 катализатора возможно путем введения второго металла, например, Li, Zn, Cu, Yn [1-4]. Целью настоящей работы являлось исследование промотирующего влияния Ni на активность и стабильность Mo/ZSM-5 катализатора в процессе конверсии метана. Катализаторы готовили механическим смешением в шаровой вибромельнице цеолита ZSM-5 ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=40$ ) и наноразмерных порошков (НП) Mo (4% масс.) и Ni (0,1-2% масс.), полученных методом электрического взрыва проводника в среде аргона. Полученную смесь прокаливали при температуре 540 °С в течение 5 ч, прессовали и отбирали фракцию 0,5-1,0 мм.

Каталитические испытания проводили в проточной установке при температуре 750 °С, объемной скорости подачи метана (степень чистоты 99,9%) 1000 ч<sup>-1</sup> и атмосферном давлении. Продукты реакции анализировались методом газовой хроматографии.

Добавление нанопорошка Ni приводит к существенным изменениям активности Mo/ZSM-5 катализаторов. Наиболее высокая активность наблюдается для катализатора, содержащего 0,1 % НП Ni, при этом также значительно увеличивается время

стабильного действия Мо-содержащего катализатора. При повышении концентрации НП Ni в цеолите до 0,25%-0,5% происходит снижение активности катализатора.

Роль никеля, находящегося в мелкодисперсном состоянии на поверхности цеолита, вероятно, состоит в регулировании взаимодействия Мо с цеолитом и в стабилизации образующихся при этом форм, а также в регулировании степени восстановления  $\text{MoO}_3$  по реакции:  $\text{Ni}^{2+} + \text{Mo}^{6+} \leftrightarrow \text{Ni}^{3+} + \text{Mo}^{5+}$ . Кроме того, никель, приводит к гидрированию образующихся ненасыщенных конденсированных соединений и тем самым снижает закоксовывание катализатора, увеличивая время его стабильного действия.

Известно, что катализаторы неокислительной конверсии метана обладают бифункциональными свойствами, где важную роль играют как формы Мо в каналах цеолита, так и Бренстедовские кислотные центры [5]. Восстановленные метаном формы Мо находятся в форме  $\text{Mo}_2\text{C}$  и(или)  $\text{MoO}_x\text{C}_y$  и являются ответственными за дегидрогенизацию и за образование  $\text{C}_2$ -форм, тогда как Бренстедовские кислотные центры в каналах цеолита ответственны за олигомеризацию этилена и образование бензола и других ароматических углеводородов.

Методом программированной термодесорбции аммиака исследовано влияние добавления Ni на кислотные свойства Мо-содержащих цеолитных катализаторов. Установлено, что максимальное снижение Бренстедовских кислотных центров (179 мкмоль/г) наблюдается для катализаторов, содержащих 0,1% НП Ni. Катализаторы, соответствующие этому составу, проявили наибольшую активность и стабильность в процессе неокислительной конверсии метана в ароматические углеводороды. Увеличение количества введенного в цеолит НП Ni до 1% приводит к значительному возрастанию концентрации высокотемпературных (303 мкмоль/г) кислотных центров.

Таким образом, показано, что отношение  $\text{Mo}/\text{H}^+$  имеет важное значение для получения эффективного катализатора ароматизации метана.

#### Литература:

- 1 *Nor Aishah Saidina Amin, Kusmiyati*// Journal of Natural Gas Chemistry. 2004. V.13. P. 148.
- 2 *Zhang Y P, Wang D J, Fei JH et al.* //React Kinet.Catal Lett. 2001. V. 74. P. 151.
- 3 *Shuang Li, Chunlei Zhang, Qiubin Kan, Dongyang Wang, Tonghao Wu, Liwu Lin* // Applied Catalysis A: General .1999.V. 187. P. 1999.
- 4 *Qiyang Wang, Weiming Lin*// Journal of Natural Gas Chemistry. 2004. V.13. P. 91.
- 5 *Lingling Su, Yide Xu, Xinhe Bao*// Journal of Natural Gas Chemistry. 2002. V.11. P. 18.

## DESIGN OF PALLADIUM CATALYST FOR REDUCTIVE DEBENZYLATION

**Koskin A.P., Simakova I.L.**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia

E-mail: ktony@ngs.ru

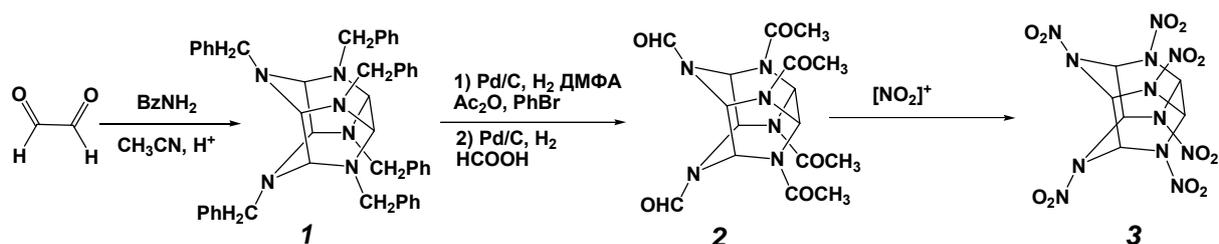
## РАЗРАБОТКА ПАЛЛАДИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ПРОЦЕССА ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ДЕБЕНЗИЛИРОВАНИЯ

**Коскин А.П., Симакова И.Л.**

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

E-mail: ktony@ngs.ru

Проведено исследование реакции восстановительного гидродебензилирования гексабензилгексаазаизовюрцитана (НБИВ, **1**) на катализаторах платиновой группы – ключевой стадии процесса синтеза гексанитрогексаазаизовюрцитана (ННИВ, **3**). Этот полициклический нитроаминный окислитель перспективен как компонент в высокоэнергетических смесях – ракетных топливах и взрывчатых веществах. Смеси с использованием ННИВ, имеют улучшенные характеристики по специфическому импульсу, скорости горения, баллистическим и детонационным скоростям, по сравнению с хорошо известными нитроокислителями, такими как: гексаген (RDX) и октаген (HMX). Однако применение ННИВ сильно ограничено, так как на данный момент не удалось разработать не дорогой промышленный метод синтеза [1]. Наиболее приемлемой считается трехэтапная методика синтеза ННИВ, разработанная компанией «Thiokol» [2]. На основе этого метода в 1990 году была создана пилотная установка с производительностью ГАВ 200 кг за загрузку. Одна из стадий этого метода заключается в реакции гидрогенолизе связи С-Н, но эта реакция требует больших количеств дорогостоящего катализатора Pd/C, который быстро дезактивируется в условиях реакции.



Цель нашей работы заключается в разработке более эффективного и устойчивого к процессам дезактивации катализатора гидрогенолиза.

Основные результаты: Создана лабораторная установка для проведения тестовых реакций гидродебензилирования НВІW и исследован ряд общих и кинетических закономерностей реакции на различных катализаторах платиновой группы. Изучено влияние типа углеродного носителя, метода приготовления катализатора, температуры реакции, давления водорода и других факторов на ход реакции и выход продуктов гидрирования НВІW. С помощью метода ЭМВР было изучено изменение состояния палладия на поверхности катализатора «до» и «после» проведения реакции гидродебензилирования и отмечено значительное укрупнение частиц металла. Кроме того, методом низкотемпературной адсорбции азота было обнаружено накопление в порах углеродного носителя необратимо сорбирующихся веществ, которые блокируют активные центры катализатора. Опираясь на полученные данные, нами были выявлены причины дезактивации катализатора Pd/C в реакции гидродебензилирования и предложен возможный механизм укрупнения частиц палладия. Для проведения процесса гидрирования предложены новые, более эффективные и стабильные, чем известные прототипы катализаторы Pd/C, Pd-Ru/C и методы их регенерации.

References:

- 1 Mathieu J., Stucki H.// Chimia, Vol. 58, No. 6, pp. 383-389, 2004
- 2 US Patent 6147209

**ONE-STEP SYNTHESIS OF METHYL ISOBUTYL KETONE CATALYSED BY Pd SUPPORTED ON Zn-Cr OXIDE****Kozhevnikova E.F., Kozhevnikov I.V.**

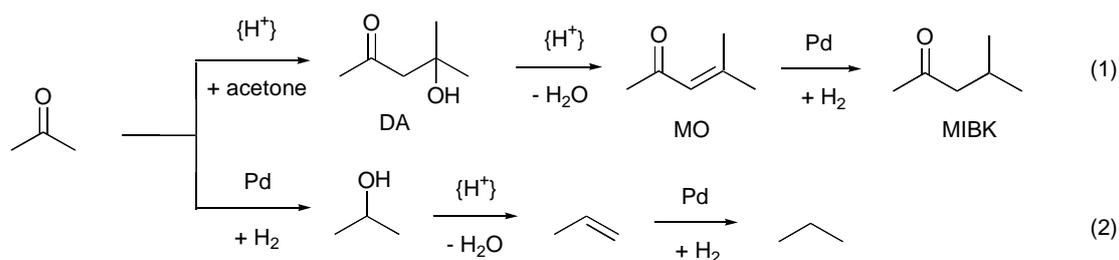
Department of Chemistry, University of Liverpool, Liverpool L69 7ZD, UK

E-mail: kozhev@liverpool.ac.uk

Pd metal (0.1-1 wt%) supported on Zn<sup>II</sup>-Cr<sup>III</sup> (1:10) mixed oxide was found to be an efficient bifunctional catalyst for the one-step synthesis of methyl isobutyl ketone (MIBK) from acetone and H<sub>2</sub> in gas-phase and liquid-phase processes. The gas-phase reaction produces MIBK with a selectivity up to 78 % at 40-66 % acetone conversion (200-350 °C, ambient pressure). Diisobutyl ketone (DIBK) is the main byproduct, the total MIBK + DIBK selectivity being up to 93 %. The catalyst shows constant activity and selectivity for at least 50 h on stream. The liquid-phase reaction yields MIBK with up to 83 % selectivity and total selectivity to MIBK + DIBK up to 93% at 56% acetone conversion (200 °C, 5 bar H<sub>2</sub> pressure).

**Introduction**

MIBK is one of the most widely used aliphatic ketones, mainly as a solvent for paint and coatings. DIBK, a consecutive product in the synthesis of MIBK, is an exceptionally good solvent for a wide variety of natural and synthetic resins. Traditionally MIBK is manufactured via a three-step process: base catalysed aldol condensation of acetone to diacetone alcohol (DA); acid catalysed dehydration of DA to mesityl oxide (MO); and metal catalysed hydrogenation of MO to MIBK. One-step processes operating at 120-200 °C and 20-50 bar H<sub>2</sub> pressure in liquid phase have been developed, employing bifunctional acid-base/redox catalysts comprising acidic resins, zeolites, or zirconium phosphate with addition of platinum group metals, generally palladium. Although high selectivity to MIBK (80-95 % at 30-50 % conversion) has been obtained, the high pressure is a disadvantage, and there is a great interest in finding new, improved catalyst systems operating at lower pressures. One-step synthesis of MIBK in the gas phase is also attractive. Usually it is carried out at 140-340 °C and ambient pressure, however, the MIBK selectivity is generally lower than in the liquid-phase reaction and catalyst deactivation may be a problem in this process. The proposed general mechanism of the one-step synthesis of MIBK on a bifunctional catalyst Pd/{H<sup>+</sup>} is shown in Scheme 1. Other products, such as DIBK, form in further reactions of MIBK and MO. Here we report the one-step synthesis of MIBK in gas and liquid phase over a new catalyst – palladium supported on ZnO-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mixed oxide, Pd/Zn-Cr [1]. To our knowledge, neither Zn-Cr oxide nor Pd/Zn-Cr has been used for the synthesis of MIBK so far.



Scheme 1

## Results and discussion

The amorphous Zn-Cr (1:10) mixed oxide (Zn/Cr atomic ratio of 1:10) was prepared via co-precipitation of Zn<sup>II</sup> and Cr<sup>III</sup> hydroxides followed by calcination at 300 °C. The Pd-doped catalysts were prepared by impregnating Zn-Cr oxide powder with Pd(OAc)<sub>2</sub> in benzene followed by reduction with hydrogen at 250 °C. The acidity of the amorphous Zn-Cr oxide was characterised calorimetrically by NH<sub>3</sub> adsorption to give the total number of Brønsted and Lewis acid sites of 1.95 mmol/g<sub>cat</sub> with the enthalpy of NH<sub>3</sub> adsorption -117 kJ/mol. XRD showed a fine dispersion of Pd metal (average particle size ≤5 nm) in 0.3-1%Pd/Zn-Cr (no Pd phase was observed).

The gas-phase reaction was studied in a fixed-bed flow reactor at 200-350 °C, ambient pressure, GHSV = 6500-18000 h<sup>-1</sup>, 9-50 vol.% acetone and 23-70 vol.% H<sub>2</sub> in the gas feed (N<sub>2</sub> balance). MIBK was obtained with up to 78 % selectivity and 93 % total selectivity to MIBK + DIBK at 42 % acetone conversion. The highest MIBK + DIBK yield of 51 % was obtained at 64 % MIBK selectivity and 57 % acetone conversion. The catalyst exhibited very good stability. No catalyst deactivation was observed during at least 50 h operation.

The reaction in liquid phase was carried out at 160-200 °C and 5-20 bar H<sub>2</sub> pressure. It was most efficient at 200°C and a hydrogen pressure of 5-7.5 bar, almost independently of the Pd loading to give up to 83 % MIBK selectivity and 93 % total MIBK + DIBK selectivity at 56 % acetone conversion. This result is on a par with the best results reported so far, and the H<sub>2</sub> pressure is unprecedentedly low, which may be explained by the high dispersion of Pd in the catalyst. The Pd/Zn-Cr catalyst could be reused simply after washing it with acetone, although with a reduced activity. To achieve better performance upon reuse, the catalyst would require regeneration.

### References:

- 1 E.F. Kozhevnikova, I.V. Kozhevnikov, *J. Catal.* (2006).

**PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF AO7 IN WATER ON THE TiO<sub>2</sub> AND Pt/TiO<sub>2</sub> CATALYSTS**

**Kryukova G., Zenkovets G., Shutilov A., Wilde M.<sup>1</sup>, Günter K.<sup>1</sup>, Fassler D.<sup>1</sup>, Richter K<sup>1</sup>**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia  
<sup>1</sup>GNF e.V., Volmerstrasse 7B, D-12489 Berlin-Adlershof, Germany  
E-mail: gkryu@mail.ru

**Abstract**

The photocatalytic mineralization of AO7 in water solution was investigated on TiO<sub>2</sub> (anatase) and Pt/TiO<sub>2</sub>. It was found that both catalysts possess a relatively high photocatalytic activity but also show a rather non-photocatalytic reactivity. The relationship between non-photocatalytic and photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> catalyst is very dependent of the catalysts real structure. The maximum removal efficiency of AO7 on Pt/TiO<sub>2</sub> catalysts reaches as high as 97 %, much higher than that of P-25. Reasons of such behavior of Pt/TiO<sub>2</sub> catalysts are discussed.

**Introduction**

Chemically stable, non-toxic and cheap TiO<sub>2</sub> (anatase) is known to be superior with respect to catalytic activity for the photodegradation of organic wastewater [1, 2]. However, this material still does not possess high efficiency to be used in industry. Improvement of the titania-based catalysts has consequently emerged as a research subject of considerable importance. It was expected that sulfur ions introduced into TiO<sub>2</sub> structure might change the structure and acid properties of this oxide thus enlarging the adsorption capacity of organic pollutants. Many activities has been devoted to this problem, however the results obtained appear as rather contradictory. The other way to improve the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> is doping with Pt [2].

The aim of this work is the investigation of the structure of TiO<sub>2</sub> and Pt/TiO<sub>2</sub> catalysts and its effect on their catalytic properties in the photocatalytic mineralization of AO7 in water solution.

**Experimental**

Sulfate containing TiO<sub>2</sub> were prepared according to [3, 4]. Pt/TiO<sub>2</sub> catalysts with 0.5-2 wt.% Pt content were prepared by impregnation of TiO<sub>2</sub> with a platinum nitrate solution, dried and heated at 500 °C in air, then reduced with H<sub>2</sub> at 250 °C. Catalysts investigated with XRD, HRTEM, XPS methods. The photocatalytic activities were measured by the decomposition of AO7 in aqueous solution (5 mMol/l) at 20 °C in the dark and after illumination for 30 min with 300W tungsten halogen lamp. After the run, solution was analyzed for AO7 on a chromatograph.

## Results and discussion

According to XRD data  $\text{TiO}_2$  samples calcined at 110-700 °C have the anatase structure. As shown in Table 1  $a$  parameter changes only slightly in the temperature region lying between 300 and 650 °C whereas  $c$  increases and becomes close to value characteristic of the perfect anatase structure after specimen heating at 650 °C. In turn, degree of microstrains drops with elevated temperature. HRTEM observation are in line with these results - structure of low temperature sample has many distortions manifested in HRTEM micrograph as strong bending of atomic rows, sulfur atoms is registered with EDX microanalysis in anatase particles. After calcinations this catalyst at 650 °C the distorted arrangement transforms into regular and perfect ordering (Fig. 1). Traces of S have not been detected in this sample with EDX.

**Table 1.** Effect of calcination on the values of  $a$  and  $c$  unit cell parameters, particle size measured by XRD ( $D_{\text{XRD}}$ ) and HRTEM ( $D_{\text{HRTEM}}$ ) and microstrain density ( $\epsilon$ ) of  $\text{TiO}_2$  catalysts.

$T, ^\circ\text{C}$	$a, \text{nm}$	$c, \text{nm}$	$D_{\text{XRD}}, \text{nm}$	$D_{\text{HRTEM}}, \text{nm}$	$\epsilon$
110	-	-	5	5-7	-
300	0.3793(3)	0.941(2)	8	8.5	0.0015
400	0.3790(1)	0.942(4)	12.5	12	0.0026
500	0.3789(1)	0.9511(2)	19	20	0.0025
650	0.37878(1)	0.9516(1)	39	40	>0.0001

The catalytic activity of sulfate doped  $\text{TiO}_2$  calcinated at different temperatures are given in Fig. 2. One can see that  $\text{TiO}_2$  possesses photocatalytic and non-photocatalytic activity in the mineralization of AO7, and relationship between these two reactions depends on the structure of anatase. Non-photocatalytic activity are the biggest in samples with disordered structure than this value monotonously decreases as structure becomes regular. The samples with regular structure are characterized by the highest photocatalytic activity. However, even the best catalysts show lower photocatalytic activity (85%), relative to that of P-25. But sample activity became superior when some Pt was added into the structure of titania.

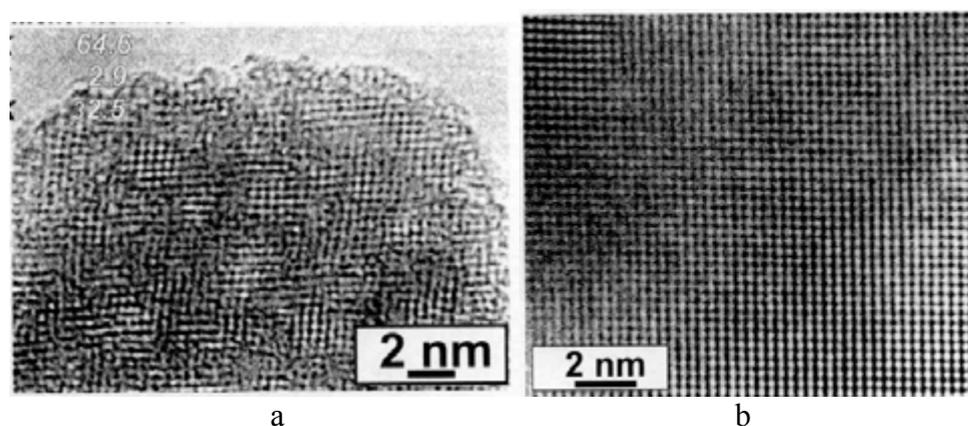


Fig. 1. HRTEM micrographs of the sulfur doped  $\text{TiO}_2$  heated at 400 °C (a) and 650 °C (b).

## PP-I-25

As evident from Fig. 3, Pt-doped catalysts photocatalyze the degradation of AO7 much more efficiently even than P-25. The AO7 removal efficiency increases with the increase of Pt. Non-photocatalytic activity of Pt/TiO<sub>2</sub> catalyst slightly depend on content of Pt and don't exceed of 20 %. Reason for such behavior might be associated with a specific structural arrangement of the catalysts.

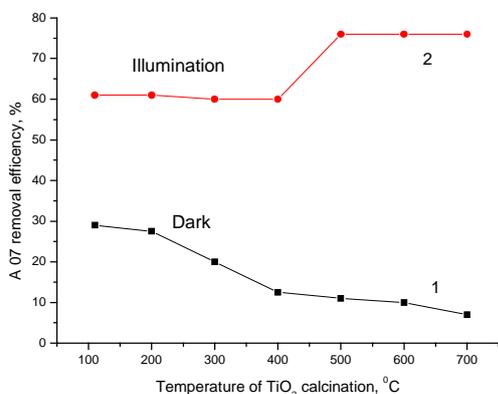


Fig. 2. Dependence of A O7 removal efficiency of TiO<sub>2</sub> calcinated at different temperatures in dark (1) and under illumination (2).

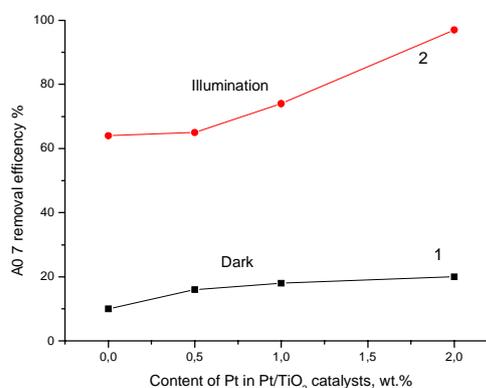


Fig. 3. A O7 removal efficiency of Pt/TiO<sub>2</sub> catalysts with different content of Pt in dark (1) and under illumination (2).

According to [2] the enhancement effect of photocatalytic activity of Pt/TiO<sub>2</sub> catalysts may be due some reasons. Firstly, Pt capable of accumulation of the photoinduced electrons with their subsequent reduction diminishes a possibility of formation of the excess electrons. Another explanation offered could be that the formation of Schottky barrier at the interface between Pt metallic particles and TiO<sub>2</sub> surface results in the increased electron-hole separation rate.

### Summary

Sulfate doped TiO<sub>2</sub> (anatase) and Pt/TiO<sub>2</sub> catalysts demonstrate high photocatalytic activity in mineralization of A O7 in water solution. Photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> catalysts is very depend on there real structure. The samples with regular structure are characterized by the highest photocatalitic activity. Pt/TiO<sub>2</sub> catalysts photocatalyze the degradation of AO7 much more efficiently even than P-25. The AO7 removal efficiency increases with the increase of content of Pt. Reason for such behavior might be associated with a specific structural arrangement of the catalysts.

### References:

- 1 Hoffmann M.R., Martin ST., Choi W., Bahnemann D., Environmental Application of Semiconductor Photocatalysis", Chem. Rev., 95 (1995), 69-96.
- 2 "Photocatalytic Purification and Treatment of Water and Air", Eds. D.F. Ollis, H. Al-Ekabi, Elsevier, Amsterdam, 1993.
- 3 Zenkovets G.A., Tsybulya S.V., Burgina E.B., Kryukova G.N., Kinet. Catal., 40 (1999), 623-627.
- 4 Gavrillov V.Yu., Zenkovets G.A., Kinet. Catal., 34 (1993), 357.

**MECHANISM OF REDOX NEUTRALIZATION OF OUTBURSTS****Kuzmina R.I., Ivanova Yu.V.**Saratov State University, Saratov, Russia  
E-mail: kuzminaraisa@mail.ru**МЕХАНИЗМ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО  
ОБЕЗВРЕЖИВАНИЯ ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ****Кузьмина Р.И., Иванова Ю.В.**Саратовский государственный университет, Саратов  
E-mail: kuzminaraisa@mail.ru

Важной проблемой современности является защита воздушного бассейна от загрязняющих веществ и, прежде всего от оксидов азота и углерода.

В работе исследованы многокомпонентные алюмоникельмедные системы, отличающиеся методами приготовления (пропитка  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в растворе солей активных металлов и формирование катализатора в условиях высоковольтного короткоимпульсного электрического разряда (ВКЭР)).

Образец, полученный методом пропитки, позволяет проводить полную очистку модельной смеси от  $\text{NO}_x$  и  $\text{CO}$  лишь в интервале  $T=500\text{--}600\text{ }^\circ\text{C}$ , что не соответствует требованиям, предъявляемым к катализаторам обезвреживания промышленных и автомобильных отработанных газов. Степень превращения очищаемых компонентов газовой смеси должна составлять 90 % и выше, уже в интервале  $T = 150 - 200\text{ }^\circ\text{C}$ .

Для увеличения активности алюмоникельмедных катализаторов в низкотемпературной области изменена методика приготовления катализатора. Ее отличие от традиционного метода пропитки носителя заключается в экстремальном воздействии электрогидравлического удара на каталитическую систему: носитель + растворы солей активных компонентов. Обработка ВКЭР осуществлялась 10 импульсами, эффективное время воздействия – 1–2 мс, при варьировании межэлектродных промежутков от 1 до 30 мм и рабочем напряжении 25–30 кВ [1].

Катализатор, содержащий по 5 мас.% меди и никеля, полученный в условиях электрогидравлического удара, проявил высокую активность в процессе комплексной очистки газов. При объемной скорости исходного газа  $2000\text{--}5000\text{ ч}^{-1}$  степень окисления  $\text{CO}$  и восстановления  $\text{NO}_x$  составляет 100 % в интервале температур 100 – 200 °С.

С целью изучения роли высоковольтного короткоимпульсного электрического разряда при формировании катализатора и влияния состояния поверхности системы на процесс окислительно-восстановительного обезвреживания оксидов азота и углерода

## PP-I-26

проведены физико-химические исследования 5% Cu, 5% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ВКЭР) – катализатора в сравнении с нанесенным образцом того же состава.

Порометрические исследования показали, что синтез алюмоникельмедного катализатора в экстремальных условиях электрогидравлического удара приводит к увеличению объема пор в два раза, за счет возникновения микропор размером менее 80 Å. Удельная поверхность катализатора 5% Cu, 5% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ВКЭР) составляет 326 м<sup>2</sup>/г, против 187 м<sup>2</sup>/г – для нанесенного образца.

Методом рентгенофазового анализа установлено, что поверхность алюмоникельмедных катализаторов имеет многофазный состав: Cu, Ni, оксиды никеля (NiO, Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и меди (CuO, Cu<sub>2</sub>O), а на поверхности катализатора, полученного в условиях ВКЭР, зафиксировано наличие структур шпинельного типа - CuAlO<sub>2</sub>, CuAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, β-CuAlO<sub>2</sub> и NiAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, активных в окислительно-восстановительном процессе обезвреживания оксидов азота и углерода.

ИК-спектроскопические исследования структур, адсорбированных на алюмоникельмедных катализаторах, показали (табл.), что адсорбция СО на них идет сходным образом. Наблюдаются интенсивные полосы поглощения (п. п.) 1417 – 1461 см<sup>-1</sup>, которые соответствуют колебаниям карбонатного комплекса.

Результаты ИК-спектроскопических исследований алюмоникельмедных катализаторов

№	Катализатор, тип активации	Комплекс	Полосы поглощения, см <sup>-1</sup>	
1	5 % Cu, 5 % Ni/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ВКЭР), восстановительная	Cu <sup>+</sup> -NO (адс)	1736	
		карбонатно-карбоксилатный	$\nu_{as}$	1640
			$\nu_s$	1384
		CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> - карбонатный	1460	
		NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> - нитратный	1547	
		NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> - нитритный	1457	
2	5 % Cu, 5 % Ni/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (ВКЭР), окислительная	карбонатно-карбоксилатный	$\nu_{as}$	1632, 1543
			$\nu_s$	1265, 1384
		NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> - нитратный	1543, 1558	
		CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> - карбонатный	1417, 1461	
3	5 % Cu, 5 % Ni/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (пропитка), восстановительная	Cu <sup>+</sup> -NO (адс)	1735	
		карбонатно-карбоксилатный	$\nu_{as}$	1637
			$\nu_s$	1384
		CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> - карбонатный	1419	
		NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> - нитратный	1566	
4	5 % Cu, 5 % Ni/ Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (пропитка), окислительная	карбонатно-карбоксилатный	$\nu_{as}$	1633
			$\nu_s$	1261, 1384
		CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> - карбонатный	1461	

В спектрах катализаторов 1–4 присутствуют полосы высокой интенсивности 1384, 1632-1640 см<sup>-1</sup>. Монооксид углерода адсорбируется в виде карбонат-карбоксилатного

комплекса, что аргументируется присутствием полос его симметричных ( $\nu_s=1261-1265$ ,  $1384 \text{ см}^{-1}$ ) и асимметричных ( $\nu_{as}=1632-1640 \text{ см}^{-1}$ ) колебаний.

Выявлена устойчивая закономерность адсорбции молекулы NO на ионах  $\text{Cu}^+$  на обоих катализаторах только после восстановительной активации, которая подтверждается наличием полосы поглощения  $1736 \text{ см}^{-1}$  и ее отсутствием в окисленных образцах. На первом образце – эта полоса гораздо интенсивнее, чем на третьем.

В спектре 5% Cu, 5% Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ВКЭР) - катализатора, приготовленного с применением восстановительной предварительной термической обработки отчетливо видны п. п. в области  $1457$  и  $1547 \text{ см}^{-1}$ , которые относятся к нитритно-нитратным комплексам. На окисленном образце (2) нитритно-нитратным комплексам соответствуют п. п.  $1543$ ,  $1558 \text{ см}^{-1}$ .

Таким образом, высокая активность образцов 1 - 3 объясняется адсорбцией NO на  $\text{Cu}^+$  и образованием нитратно-нитритных комплексов, о чем можно судить по интенсивности п. п.  $1735$ ,  $1736$  и  $1457$ ,  $1543$ ,  $1547$ ,  $1558$ ,  $1566 \text{ см}^{-1}$ .

Энергетическая характеристика поверхности катализатора проведена методом термопрограммированной десорбции (ТПД) реагентов (CO, NO, NO + CO) и продуктов их взаимодействия с поверхностью образца 5 Cu, 5 Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ВКЭР). Проведено три серии опытов после 60 мин. адсорбции: 1) CO+He; 2) NO+He; 3) CO+NO+He.

Характеристики ТПД-спектров, полученных после индивидуальной адсорбции компонентов, резко отличаются от характеристик, полученных после адсорбции смеси CO + NO. При совместной адсорбции низкотемпературные пики сохраняются практически теми же самыми, а основные изменения претерпевают высокотемпературные пики. Спектры ТПД CO характеризуются наличием двух пиков, указывающих на легко десорбирующуюся форму CO (при  $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$ ) и прочносвязанную форму, десорбция которой наблюдается при  $T=190 \text{ }^\circ\text{C}$ .

В спектрах термодесорбции NO наблюдается 4 пика с  $T_{\text{max}} = 150$ ,  $420$ ,  $480 \text{ }^\circ\text{C}$  и основное количество адсорбированного NO выделяется при  $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Сложный характер адсорбции реагентов на поверхности изученного катализатора обусловлен многофазным составом катализатора и многообразием структур, образующихся на его поверхности.

Анализ ТПД-спектров адсорбции CO, NO и NO + CO показал, что образование слабоадсорбированных комплексов реагентов или продуктов их поверхностного взаимодействия, десорбирующихся при  $T < 200 \text{ }^\circ\text{C}$ , приводит к повышению активности катализатора в области низких температур.

#### Литература:

- 1 Кузьмина Р.И., Севостьянов В.П. Новые подходы к целенаправленному синтезу и изучению каталитических систем. Тез. семин. - Новосибирск, 2000. – С. 169.

**MECHANISM OF PRODUCTION OF ECOLOGICALLY PURE MOTOR FUELS  
OVER METALOXIDE AND ZEOLITE CATALYSTS**

**Kuzmina R.I., Liventsev V.P., Vetrova T.K.**

Saratov State University, Saratov, Russia

E-mail: kuzminaraisa@mail.ru

**МЕХАНИЗМ ПОЛУЧЕНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫХ МОТОРНЫХ  
ТОПЛИВ НА МЕТАЛЛОКСИДНЫХ И ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

**Кузьмина Р.И., Ливенцев В.П., Ветрова Т.К.**

Саратовский государственный университет, Саратов

E-mail: kuzminaraisa@mail.ru

В связи с ужесточением экологических требований к моторным топливам процесс каталитического риформинга переориентируется на выпуск высокооктановых компонентов бензинов с повышенным содержанием в них изопарафиновых углеводородов и уменьшенным содержанием ароматических углеводородов (до 55 % мас.).

В работе изучена каталитическая активность высококремнистых цеолитсодержащих катализаторов ЦВК-XI-953 и ZSM-III-895. С целью получения экологически чистых моторных топлив каталитический риформинг н-гексана и фракции 85-180 °С проводили на лабораторной установке проточного типа в интервале температур 300-500 °С, объемной скорости подачи сырья 1 ч<sup>-1</sup>, при атмосферном давлении, без циркуляции водородсодержащего газа.

Высококремнистые цеолитсодержащие катализаторы наиболее активны в реакции изомеризации углеводородов при температуре 300 °С, что подтверждается относительно высоким выходом продуктов изо-строения (27 %). Но указанные катализаторы обладают различной активностью в реакции ароматизации. Катализатор ZSM-5 более селективен в ароматизации углеводородов, чем ЦВК-III-895, что подтверждается данными, приведенными в табл. 1. Селективность ZSM-5 и ЦВК-III-895 в реакции ароматизации н-гексана при 300 °С равна 58,1 % и 0,9 %, соответственно.

Таблица 1. Результаты превращения н-гексана на ZSM-5 и ЦВК-III-895 катализаторах

T, K	$\Sigma C_1-C_4, \%$	$\Sigma i-C_5-C_{12}, \%$	$\Sigma_{AP}, \%$	$\alpha, \%$	$S_{KP}, \%$	$Si, \%$	$S_{AP}, \%$
ZSM-5							
300	8,2	26,8	55,2	95,1	8,6	28,3	58,1
400	14,3	6,1	71,4	96,5	14,8	6,4	74,1
500	15,3	2,1	76,9	99,9	15,4	2,2	77,0
ЦВК-III-895							
300	3,6	27,6	0,5	53,4	6,7	51,7	0,9
400	4,7	4,8	48,3	62,2	7,7	7,8	77,7
500	7,1	3,1	50,9	69,9	10,1	4,4	72,8

Механизм конверсии н-гексана на исследуемых цеолитных катализаторах идентичный, так как закономерности образования продуктов реакций приблизительно одинаковые. Но в связи с различным содержанием кислотных центров на поверхности катализаторов, степень превращения н-гексана выше на образце с большим количеством кислотных центров – это катализатор ZSM-5, он же обладает и наименьшей наблюдаемой энергией активации н-гексана (табл. 2).

Таблица 2. Наблюдаемые энергии активации общего превращения и дегидроциклизации н-гексана на катализаторах ЦВК-III-895 и ZSM-5

Катализатор	Реакция	T, °C	По уравнению Фроста			По кривым $x = f(n_0)$	
			$E_{каж}, \frac{ккал}{моль}$	$\alpha \cdot 10^4, \frac{моль}{г \cdot час}$	$\beta$	$E_{набл}, \frac{ккал}{моль}$	$ConstW \cdot 10^{-5}, \frac{моль}{сек.}$
ЦВК-III-895	общее превращение	300	23,25	3,00	0,60	23,25	0,2381
		400		4,25			0,3036
		500		6,25			0,4296
	дегидроциклизация	300	57,15	6,00	0,80	57,28	0,0124
		400		13,00			0,0418
		500		20,00			0,3164
ZSM-5	общее превращение	300	21,06	2,00	0,85	21,06	0,1019
		400		4,00			0,1816
		500		6,00			0,2548
	дегидроциклизация	300	33,90	1,00	0,82	34,77	0,1921
		400		1,50			0,2197
		500		2,50			0,2897

Основными реакциями риформинга, повышающими высокооктановые характеристики моторного топлива, являются: дегидрирование шестичленных нафтенов, дегидроизомеризация пятичленных нафтенов, ароматизация (дегидроциклизация) парафинов, изомеризация углеводородов, а также реакции,

## PP-I-27

приводящие к раскрытию циклопентанового кольца и превращению пятичленных нафтенов в парафины.

Установлено, что преимущество цеолитсодержащего катализатора заключается в высокой изомеризирующей способности по сравнению с алюмоплатинорениевым катализатором, что позволяет получать высококачественное моторное топливо из парафиновых углеводородов и низкооктановых углеводородных фракций. В то же время в процессе риформинга на цеолитных катализаторах снижается вклад реакции гидрокрекинга, приводящей к образованию легких углеводородов C1-C3.

Таким образом, выявлено, что процесс каталитического риформинга низкооктанового сырья на исследованных катализаторах при пониженной температуре (400 °C), атмосферном давлении и без подачи водородсодержащего газа извне является перспективным способом производства «экологически чистых» реформулированных бензинов по упрощенной технологической схеме с меньшими энергозатратами.

**INFLUENCE OF NICKEL CONTENT IN Ni-Al INTERMETALLIDES –  
CATALYSTS FOR CARBON DIOXIDE METHANE CONVERSION – ON THEIR  
ACTIVITY**

**Kurina L.N., Arkatoва L.A., Kharlamova T.S., Galaktionova L.V.,  
Naiborodenko Yu.S.<sup>1</sup>, Kasatskii N.G.<sup>1</sup>, Golobokov N.N.<sup>1</sup>**

Tomsk State University, Tomsk, Russia

<sup>1</sup>Department of Structural Macrokinetics of Tomsk Scientific Center, Tomsk, Russia

E-mail: ala@inet.tsu.ru

**ВЛИЯНИЕ СОДЕРЖАНИЯ НИКЕЛЯ В СОСТАВЕ Ni-Al ИНТЕРМЕТАЛЛИДОВ  
- КАТАЛИЗАТОРОВ УГЛЕКИСЛОТНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА НА ИХ  
АКТИВНОСТЬ**

**Курина Л.Н., Аркатова Л.А., Харламова Т.С., Галактионова Л.В.,  
Найбороденко Ю.С.<sup>1</sup>, Касацкий Н.Г.<sup>1</sup>, Голобоков Н.Н.<sup>1</sup>**

Томский государственный университет, Томск

<sup>1</sup>Отдел структурной макрокинетики ТНЦ СО РАН, Томск

E-mail: ala@inet.tsu.ru

Переработка природного газа в ценные органические продукты (диметиловый эфир, метанол и др.) становится одной из важнейших проблем нефте- и газопереработки. Для производства ДМЭ необходима эквимольная смесь CO + H<sub>2</sub>, получаемая при углекислотной конверсии метана (УКМ).

В настоящее время для получения синтез-газа в промышленности реализован только процесс паровой конверсии метана (1). Однако, в последнее время все больший интерес исследователей привлекают пока еще нереализованные на практике процессы парциального окисления (2) и углекислотной конверсии (3) метана, так как они расширяют возможности эффективного использования природного газа.



Катализаторами данных процессов являются элементы VIII группы периодической системы, нанесенные на различные носители, либо промотированные добавками [1-4]. Наиболее активными в этих реакциях являются катализаторы на основе платиновых металлов, а также никельсодержащие образцы.

В данной работе исследованы Ni-Al интерметаллиды в качестве катализаторов углекислотной конверсии метана. Впервые для синтеза катализаторов данного процесса

## PP-I-28

применен метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), так как этот метод отличается высокой производительностью, низкими энергозатратами, экспрессностью. Катализаторы данного типа отличаются термической стабильностью, механической прочностью и высокой теплопроводностью.

Синтезированы образцы интерметаллидов разного состава: NiAl, Ni<sub>3</sub>Al, Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub>. Рентгенофазовый анализ образцов NiAl и Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> показал однофазность полученных систем и неизменность фазового состава после проведения каталитических исследований. Ni<sub>3</sub>Al - многофазная система, где наряду с Ni<sub>3</sub>Al присутствуют фазы NiAl и металлического Ni. После катализа в составе образцов появляются фазы карбида никеля и графитоподобного углерода, что связано с параллельно протекающим процессом углеобразования за счет реакций термического крекинга метана и диспропорционирования CO.

(a)

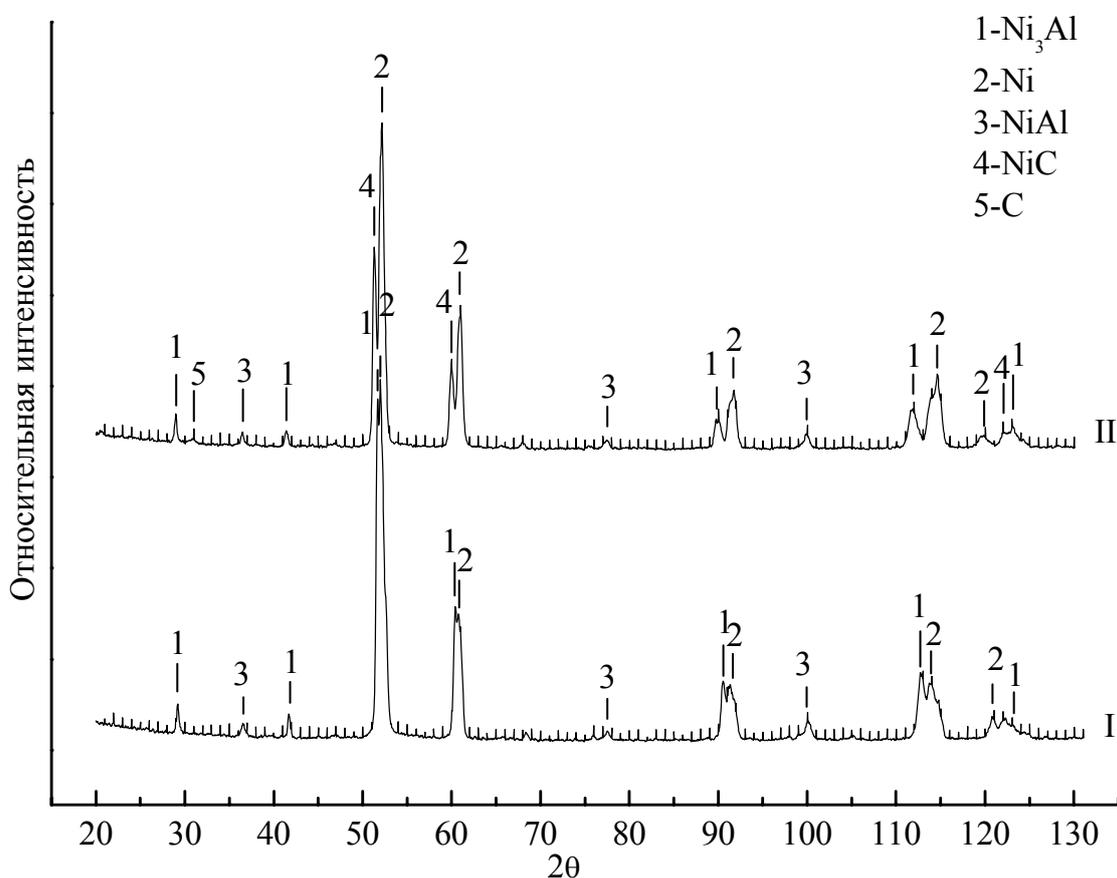


Рис. Рентгенограммы исходного (I) и отработанного (II) образца Ni<sub>3</sub>Al.

Каталитически активной при температурах выше 1010 К оказалась система Ni<sub>3</sub>Al. Интерметаллиды состава NiAl и Ni<sub>2</sub>Al<sub>3</sub> неактивны, что связано с их химической инертностью, обусловленной гомогенностью образцов по всему объему и высокой регулярностью их кристаллографических решеток.

Для сопоставления изучена активность промышленного катализатора паровой конверсии метана НИАП-22, содержащего никель, нанесенный на оксид алюминия, промотированный щелочной добавкой (см. таблицу).

Таблица. Сравнительная характеристика активности интерметаллида  $Ni_3Al$  и промышленного катализатора НИАП-22 (соотношение  $CO_2:CH_4 = 1:1$ , скорость подачи газовой смеси 100 мл/мин)

Катализатор	Температура, К	Конверсия, %		Выход, мол. %	
		$CO_2$	$CH_4$	$CO$	$H_2$
$Ni_3Al$	873	14,1	18,5	8,3	8,0
	973	46,3	21,1	16,6	17,1
	1073	16,6	20,0	11,0	7,4
	1123	39,1	41,4	19,3	21,0
	1173	63,0	59,5	33,5	27,8
	1223	94,5	87,5	47,5	42,5
НИАП-22	873	41,2	14,7	9,9	18,0
	973	45,0	48,3	21,6	25,0
	1073	69,6	65,7	38,3	29,4
	1123	70,8	77,4	38,1	36,0
	1173	88,2	82,6	46,1	39,3
	1223	88,5	91,6	44,7	45,3

Результаты работы  $Ni_3Al$  сравнимы с промышленным катализатором. Как видно, из исследованных наиболее активна система с повышенным содержанием никеля. Согласно [2] при УКМ имеет место диссоциативная адсорбция метана на металлической поверхности, можно предположить, что этот процесс протекает на частицах металлического  $Ni$ , обнаруженных только в системе  $Ni_3Al$ .

Полученные результаты позволяют говорить о том, что присутствие фазы металлического никеля в составе катализатора увеличивает его активность. Отсутствие этой фазы в составе образцов  $NiAl$  и  $Ni_2Al_3$  резко снижает их активность в реакции углекислотной конверсии метана.

#### Литература:

- 1 Арутюнов В.С., Крылов О.В. Окислительные превращения метана. М.: Наука, 1998. 353 с.
- 2 Bradford M.C. J., Vannice M.A. // Catal. Rev. 1999. Т. 41. № 1. с. 1.
- 3 Крылов О.В. // Российский химический журнал. 2000. Т. 44. № 1. с. 19.
- 4 Richardson J.T., Garrat M., Hung J.-K. // Appl. Catal. 2003. Т. 255. с. 69

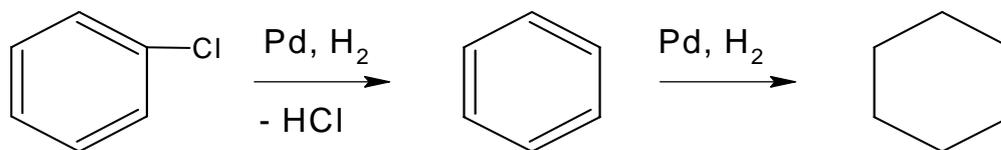
## UNUSUALLY HIGH EFFICIENCY AND SELECTIVITY OF PALLADIUM NANOPARTICLES IN CHLOROBENZENE HYDRODECHLORINATION

Lokteva E.S., Golubina E.V., Yavsin D.A.<sup>1</sup>, Rostovshchikova T.N., Smirnov V.V., Gurevich S.A.<sup>1</sup>, Kozhevnikov V.M.<sup>1</sup>

Moscow Lomonosov State University, Moscow, Russia  
<sup>1</sup>Ioffe Physiko-Technical Institute, St.-Petersburg, Russia  
 E-mail: les@kge.msu.ru

Unique catalytic properties of the nanostructured metal films fabricated by means of laser electrodispersion technique have been observed in a number of chlorohydrocarbon conversion and olefin hydrogenation reactions [1, 2]. The high catalytic activity of these films is associated both with the small size of amorphous metal particles and their self-organization. The appearance of charged particles within the ensembles of nanoparticles may be favoured to reactions sensitive to charge state of a catalyst.

In this paper method of laser electrodispersion which is based on cascade fission of microdrops in laser torch plasma [3] was used for fabrication of Pd nanoparticles deposited on surface oxidized silicon. Prepared films were tested as catalysts for chlorobenzene conversion to benzene and cyclohexane:



Hydrodechlorination was carried out in a fixed-bed flow reactor under the excess of hydrogen at 150 – 200 °C at atmospheric pressure using 0.05 g of catalyst. The products were analyzed by means of gas chromatography.

Three types of palladium catalysts with the different deposition time and surface particle density were studied. The Pd particle size was about 2 nm in all catalysts. The TEM image of Pd film for representative sample is shown in Fig. 1.

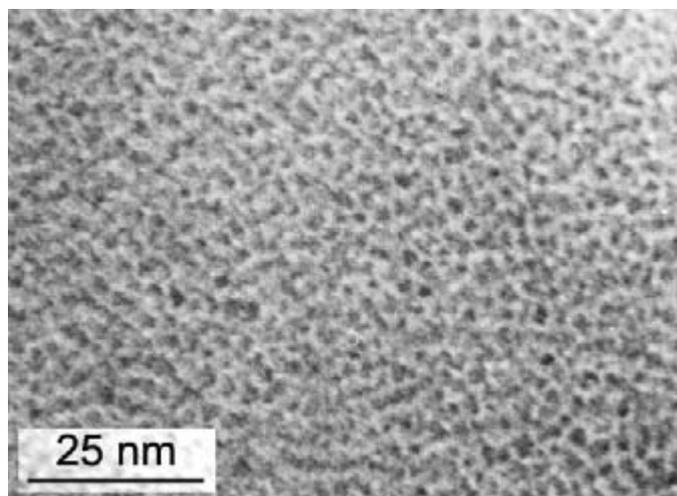


Fig. 1. TEM image of Pd film produced at deposition time 3 s and surface particle density  $10^{13} \text{ cm}^{-2}$

The efficiency and selectivity of process has been found strongly depend on the content of metal on a support surface or surface particle density. The comparison of the specific catalytic activity of Pd films with usual supported catalyst Pd/C is shown in Fig. 2.

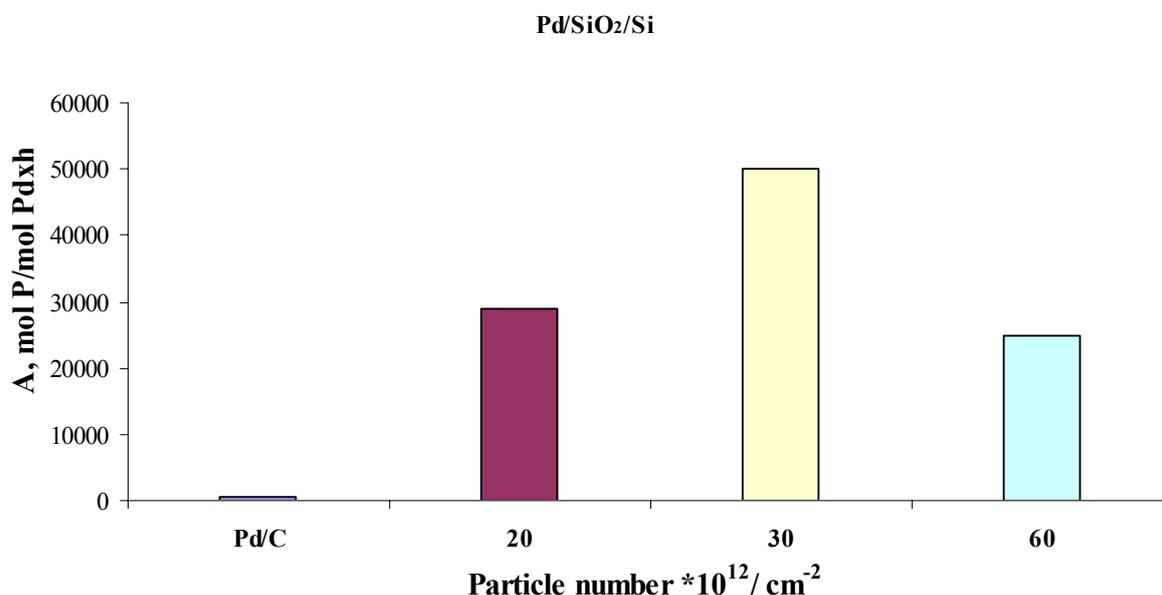


Fig. 2. Catalytic activity in chlorobenzene hydrodechlorination of Pd nanoparticles deposited on silicon supports by means of laser electrodispersion with different surface particle density and usual supported 5%Pd/C catalyst (Fluca).

One can see from fig. 2, that the specific catalytic activity achieves the maximal value of  $5 \times 10^4$  mol P/mol Pd x h at an optimum surface particle density or at the optimum content of metal in the catalyst. Commercially available Pd/C is some orders less active. Hydrochlorination on the most active catalyst initially results in only cyclohexane formation. The use of other catalysts gives rise to benzene formation. The Pd catalysts fabricated by means of laser electrodispersion technique are very stable. As it is shown in fig. 3 they keep the high efficiency for a long time.

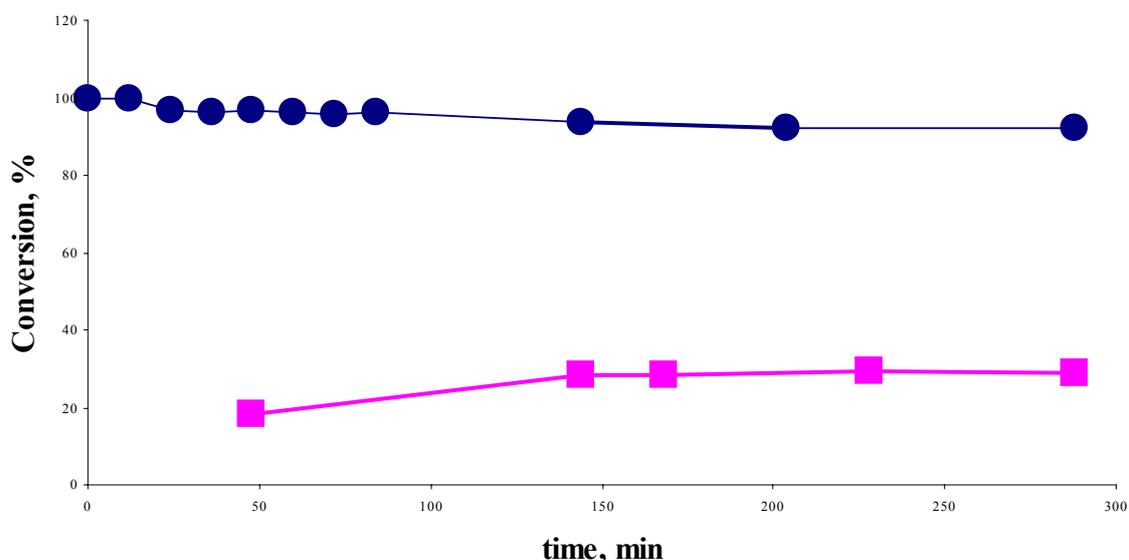


Fig. 3. Time-on-stream chlorobenzene conversion for catalysts with surface particle density  $3 \times 10^{13}$  (●) and  $2 \times 10^{13}$  cm<sup>-2</sup> (□)

## PP-I-29

These data let us conclude that the extremely high activity and extreme dependence of activity on the metal contents in catalyst is a common feature of nanostructured catalysts. The reason of the drastic rise of catalytic activity at the formation of ensembles of nanoparticles is discussed based on the theoretical simulation of charge state of nanoparticles. The obtained results show new possibilities to control the activity of nanosized catalysts by appropriate choosing the metal content. In this way highly effective catalysts for conversion of chlorohydrocarbons can be created.

This work was supported by ISTC (2955) and RFBR (04-03-32869).

### References:

- 1 V.M. Kozhevnikov, T.N. Rostovshchikova, D.A. Yavsin, M.A. Zabelin, V.V. Smirnov, S.A. Gurevich and I.N. Yassievich // DAN, Phys. Chem., 2002, v. 387, p. 324.
- 2 Rostovshchikova T.N., Smirnov V.V., Gurevich S.A., Kozhevnikov V.M., Yavsin D.A., Nevskaya S.M., Nikolaev S.A., Lokteva E.S. // Catalysis Today, 2005. v. 105, p. 344.
- 3 Kozhevnikov V.M., Yavsin D.A., Kouznetsov V.M., Busov V.M., Mikushkin V.M., Nikonov S.Yu., Gurevich S.A., Kolobov A. // J.Vac.Sci.Techn. B, 2000, v.18, n.3, p.1402.

**AUTOCLAVE METHOD TO PRODUCE METAL RUTHENIUM IN BOEHMITE IN ALKALINE MEDIUM AT INCREASED TEMPERATURES**

**Malchikov G.D., Fesik E.V.**

S.P. Korolev Samara State Aerospace University, Samara, Russia

E-mail: chem@ssau.ru

**АВТОКЛАВНЫЙ МЕТОД ПОЛУЧЕНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО РУТЕНИЯ В БЕМИТЕ В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ**

**Мальчиков Г.Д., Фесик Е.В.**

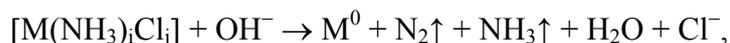
Самарский государственный аэрокосмический университет

им. акад. С.П. Королева, Самара

E-mail: chem@ssau.ru

Известно, что системы, содержащие металлический рутений на поверхности различных носителей, обладают каталитической активностью в процессах синтеза аммиака [1], гидрирования бензола и его производных [2] и др.

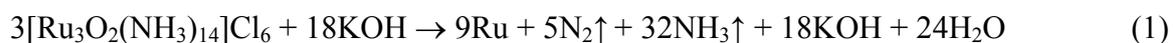
Метод автоклавного термолиза для получения нанесенных катализаторов [3] основан на реакции необратимого восстановления аммиачнохлоридных комплексов платиновых металлов внутрисферным аммиаком, протекающей в щелочных средах при повышенной температуре (150-210 °C):



где M – Pt, Pd, Rh, Ir.

Автоклавный термолиз комплексных аммиакатов цветных и платиновых металлов позволяет получить дисперсии платиновых металлов на суспензированном гидроксиде (оксиде) металла (Al, Zr, Ti и пр) и таким образом объединить две технологические операции: получение носителя (гидроксида, оксида металла) и формирование каталитически активного центра (металла или его оксида) [4].

Ранее сообщалось [5], что продуктом автоклавного термолиза аммиакатов рутения является металлический рутений, например, для рутениевой красной реакция протекает по следующему уравнению:



В настоящей работе впервые приведены результаты исследования процессов автоклавного термолиза гексаммина рутения (II) и рутениевой красной в дисперсионной среде – суспензии гидроксида алюминия.

## РР-I-30

Для реализации автоклавного термолиза аммиачнохлоридных комплексов рутения в дисперсионной среде готовили суспензию аморфного гидроксида алюминия, осаждая его из раствора нитрата алюминия концентрированным раствором аммиака, при комнатной температуре. Полученный осадок помещали в автоклав и добавляли к нему щелочной раствор аммиачнохлоридного комплекса рутения, перемешивали и выдерживали в автоклаве при температуре выше 150 °С в течении 150 минут. В работе [6] показано, что в автоклавных условиях аморфный гидроксид алюминия превращается в бемит  $AlO(OH)$ , который после последующей сушки и прокалки до 600 °С переходит в  $\gamma-Al_2O_3$ .

Методом пикнометрии установлено, что продукт автоклавного термолиза аммиачнохлоридных комплексов (черный порошок), является металлическим рутением, так по данным [7, 8, 9] плотность металлического рутения составляет от 11 – 12,7 г/см<sup>3</sup>, по нашим данным она составила 11,6 – 12,8 г/см<sup>3</sup>.

Методом рентгенофазового анализа (РФА) показано, что продукт автоклавного термолиза аммиачнохлоридных комплексов рутения в дисперсионной среде – суспензии гидроксида алюминия, содержит две фазы металлический рутений и бемит.

Таблица 1. Рентгенографические характеристики бемита и металлического рутения.

I <sub>1</sub>	2 $\theta$ , град	d/n, А° (эксперем)	d/n, А° (табл.)	Фаза	I <sub>2</sub>	2 $\theta$ , град	d/n, А° (эксперем)	d/n, А° (табл.)	Фаза
8	35,7	3,158	3,16	AlO(OH)	41	48,9	2,338	2,34	Ru
10	48,9	2,338	2,344	AlO(OH)	37	53,8	2,139	2,142	Ru
10	63	1,85	1,849	AlO(OH)	100	56,4	2,048	2,056	Ru
8	84	1,446	1,452	AlO(OH)	23	79	1,522	1,58	Ru
10	95,5	1,308	1,306	AlO(OH)	25	91,7	1,349	1,353	Ru

Результаты экспериментов позволяют сделать вывод, что автоклавный термолиз гексаммина рутения (II), протекает согласно уравнению реакции:



Из результатов данной работы следует, что применение автоклавного метода в синтезе катализаторов, позволяет получить рутенийсодержащие катализаторы, содержащие металлический рутений на  $\gamma$ -оксиде алюминия.

Работа выполнена при финансовой поддержке фирмы «Хальдор Топсе» (Дания).

## Литература:

- 1 W. Kraus, H. Schuleit. Z. Phis. Chem., 45, 1 (1939)
- 2 Жамабаев Б.Ж., Занозина В.П., Утелбаев.Т. Селективное гидрирование бензола на рутениевом катализаторе// Кинетика и катализ. 1991. Т. 32. № 11. С. 214-216.
- 3 Мальчиков Г.Д., Тимофеев Н.И., Богданов В.И., Расщепкина Н.А., Тупикова Е.Н. // Производство и эксплуатация изделий из благородных металлов, УОРАН, Екатеринбург, 1997, с.125-133.
- 4 Мальчиков Г.Д., Тимофеев Н.И., Богданов В.И., Тупикова Е.Н., Фесик Е.В. //Труды V Российской конференции с участием стран СНГ, «Научные основы приготовления и технологии приготовления катализаторов»: тез. докл. , Омск, 2004.
- 5 Мальчиков Г.Д., Фесик Е.В. //Труды 2-й Международной школы – конференции молодых ученых по катализу «Каталитический дизайн от исследований на молекулярном уровне к практической реализации»: тез. докл., Новосибирск – Алтай, 2005.
- 6 Руководство по неорганическому синтезу: В 6-ти томах. Т.3.Пер. с нем. / Под. Ред. Г. Брауэра.- М: Мир, 1985. С. 901.
- 7 Звягинцев О.В. Химия рутения, «Наука», М., 1965
- 8 Автократова Т.Д. Аналитическая химия рутения, АН СССР, М., 1962
- 9 Справочник химика, т.IV, «Химия», 1965.

**CATALYTIC ACTIVITY AND PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF  
Ni-Au/Al<sub>3</sub>CrO<sub>6</sub> SYSTEM FOR PARTIAL OXIDATION OF METHANE TO  
SYNTHESIS GAS**

**Maniecki T.P., Bawolak K., Gebauer D., Józwiak W.K.**

Technical University of Łódź  
Institute of General and Ecological Chemistry  
90-924 Łódź, Żwirki 36, Poland  
E-mail wjozwiak@p.lodz.pl

Despite of intensive research efforts the nature of catalytic system for partial oxidation of methane to syngas (POM) is relatively little known. POM process can be catalyzed by many metals such as: Pt, Ru, Rh, Ni and others and it can be used for syngas production alternatively for both, dry and/or steam reforming of methane. Although noble metals effectively catalyze POM process but they are unacceptably expensive. Much cheaper metals, such as nickel are less active and non-resistive for coking formation.

This paper is focused upon two subjects. First, the influence of support kind (co-precipitated two metal oxide Al<sub>3</sub>CrO<sub>6</sub> in comparison with mono component oxide Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or SiO<sub>2</sub>) and second, the effect of Au addition on the reduction behavior and catalytic properties of bimetallic Ni-Au supported catalysts in POM process. During last years gold was used mainly for low temperature processes such as CO and HC deep oxidation. However there is no literature data referring to application of gold in high temperature reaction such as partial oxidation of methane.

**Catalyst preparation**

The conventional wetness aqueous impregnation method has been applied for the preparation of Ni-Au/Al<sub>3</sub>CrO<sub>6</sub> catalysts. To prepare the precursor of support chromium nitrate (Cr(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O) and alumina nitrate (Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·9H<sub>2</sub>O) were used. The ammonia co-precipitated mixture of chromium and aluminum hydroxides was dried and calcined 4h in air at 400, 700 and 900 °C. Support Al<sub>3</sub>CrO<sub>6</sub> contains Cr and Al in molar ratio 1:3. Nickel-gold phase supported on Al<sub>3</sub>CrO<sub>6</sub> (after support calcination at 400 °C) containing 5%Ni and 2%Au was prepared by co-impregnation method in an aqueous solution of both Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> and HAuCl<sub>4</sub>. After drying catalysts were calcined 4h in air at temperature 400, 700 and 900 °C.

**Methods of characterization**

The measurements of catalyst reduction in hydrogen (5%H<sub>2</sub> – 95%Ar) was carried out in automatic TPO-TPR system AMI-1 Altamira Instruments in temperature range 25 – 900 °C with the linear heating rate 10 °C/min. The sample mass was about 0,1g. Specific surface area and pore volume distribution was measured with automatic sorptometer Carlo-Erba Italy. Phase composition was studied by XRD diffraction method using Simens D-5000

diffractometer. Thermal stability was determined in temperature range 20-1500 C by TG-DTA-MS method. The activity tests were carried out in reactants stream of 1,67% O<sub>2</sub> - 3, 33% CH<sub>4</sub> - 95%He mixture (CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> =2/1) in temperature range 25-900 °C using chromatographic analysis.

### Result and discussion

Results of surface area measurements for Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>3</sub>CrO<sub>6</sub> supports and supported 5%Ni/Al<sub>3</sub>CrO<sub>6</sub> and 5%Ni-2%Au/ Al<sub>3</sub>CrO<sub>6</sub> catalysts after their calcination in air (4h) at 400, 700 and 900 °C are presented in Table 1. Depending on treatment temperature the specific surface area of Al<sub>3</sub>CrO<sub>6</sub> decreases from 260 to 40 m<sup>2</sup>/g and for supported catalysts from 45 to 4 m<sup>2</sup>/g. The impregnation procedure lowers considerably surface area of Al<sub>3</sub>CrO<sub>6</sub> support from 260 to about 45 m<sup>2</sup>/g.

Table 1 Influence of calcination temperature (5h in air) on specific surface area of supports and metal phase supported catalysts.

Calcination temperature [C°]	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>3</sub> CrO <sub>6</sub>	5%Ni/Al <sub>3</sub> CrO <sub>6</sub>	5%Ni-2%Au/ Al <sub>3</sub> CrO <sub>6</sub>
400	420	2	260	45	46
700	370	1	60	5	6
900	210	<1	40	5	4

Reduction affinity in hydrogen for Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>3</sub>CrO<sub>6</sub> and supported nickel and gold-nickel catalysts after their calcination 4h in air at 400°C are presented as TPR<sub>H2</sub> profiles in figure 1 respectively. Relatively low reducibility of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support represents reduction of chromium oxide species CrO<sub>x</sub> (1.5 < x < 3) on chromia surface. In the case of Al<sub>3</sub>CrO<sub>6</sub> support oxide, one major reduction peak located in temperature range 250 – 400 °C and two minor reduction peaks, bellow 250 and above 400 °C are observed. The main TPR effect represents reduction reaction Cr<sup>6+</sup> → Cr<sup>3+</sup> but intermediate species Cr<sup>4+</sup> or Cr<sup>5+</sup> can not be neglected, especially when stabilized by aluminum-chromium oxide network. TPR profiles for supported Ni and Ni-Au catalysts differ considerably Reduction of nickel oxide phase supported on Al<sub>3</sub>CrO<sub>6</sub> surface can occur in temperature range 150-250 °C but this rather synergetic reduction effect is assigned to Cr<sup>6+</sup> → Cr<sup>3+</sup> reduction promoted by hydrogen dissociation taking place on nickel surface. Thus, the reduction peak located in temperature range 150-250 °C probably represents two steps of reduction Ni<sup>2+</sup> → Ni combined with Cr<sup>6+</sup> → Cr<sup>3+</sup>. The broad reduction effect taking place in temperature range 300 – 600 °C is tentatively assigned to reduction of bulk oxidic Cr-Al phase in which Cr<sup>6+</sup> - O - Al linkages dominates. The addition of gold to Ni/support catalyst does not contribute very much to the original TPR profile. Catalyst

## PP-I-31

activity tests are presented in figure 2 a) and b) for 5%Ni/Al<sub>3</sub>CrO<sub>6</sub> and 5%Ni-2%Au/Al<sub>3</sub>CrO<sub>6</sub> catalysts, respectively. One can see that gold addition considerably lowers the ignition temperature of POM reaction from 770 to 650 °C. In the temperature range 400 – 700 °C the total oxidation of methane dominates whereas above 650° for Ni – Au and 750 °C for Ni catalysts the partial oxidation to syngas take place. Methane conversion degree close to 100 % above 800 °C is observed.

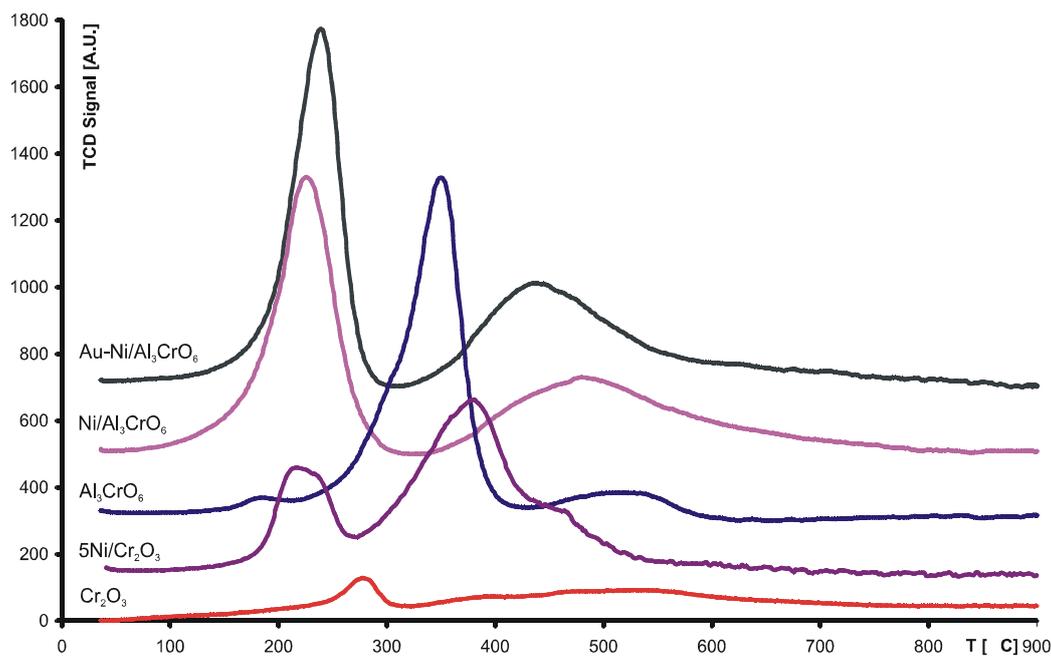


Figure 1 TPR profiles for Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>3</sub>CrO<sub>6</sub> supports and 5%Ni/Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5% Ni/Al<sub>3</sub>CrO<sub>6</sub> and 5%Ni-2%Au/ Al<sub>3</sub>CrO<sub>6</sub> catalysts after their calcination 4h in air at 400°C.

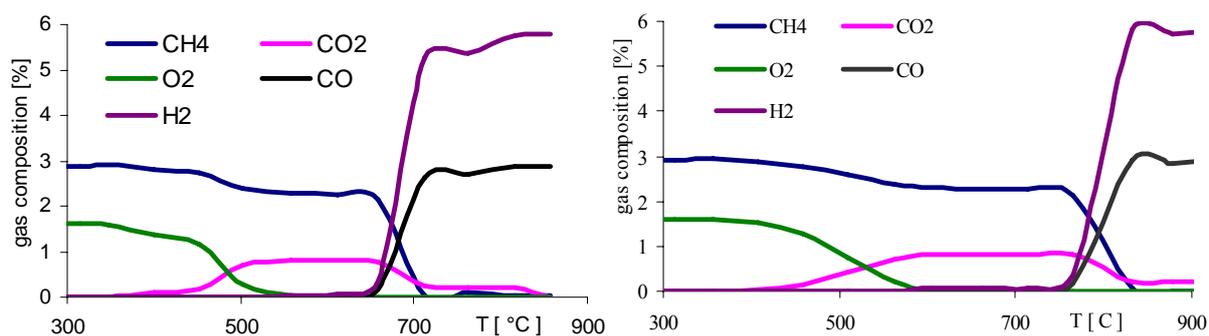


Figure 2. Catalytic activity runs for 5%Ni/Al<sub>3</sub>CrO<sub>6</sub> – a) and 5%Ni-2%Au/Al<sub>3</sub>CrO<sub>6</sub> – b) catalysts in POM reaction.

## Conclusions

- Ni-Au catalysts supported on aluminum-chromium oxide Al<sub>3</sub>CrO<sub>6</sub> are highly stable and active in partial oxidation of methane.

- Highly amorphous binary oxide  $\text{Al}_3\text{CrO}_6$  can stabilize considerable amount of  $\text{Cr}^{4+}$ ,  $\text{Cr}^{5+}$  and  $\text{Cr}^{6+}$  species in Ni-Au/support network.
- Activity of Ni-Au and Ni/ $\text{Al}_3\text{CrO}_6$  catalysts is comparable but gold doped catalysts are more stable in reaction conditions.

*Acknowledgements*

*The financial support of this work by the Polish Scientific Research Council supports (Grant No. 1357/t09/2005/29) is gratefully acknowledged.*

**INFLUENCE OF ACTIVE COMPONENT STATE ON CATALYTIC  
PROPERTIES OF Cu-CONTAINING SYSTEMS BASED ON SIBUNIT  
IN THE ETHANOL DEHYDROGENATION**

**Nougmanov E.R., Egorova E.V., Antonyuk S.N.**

M.V. Lomonosov Moscow State Academy of Fine Chemical Technology, Moscow, Russia  
E-mail: nhsigt@mitht.ru

**ВЛИЯНИЕ СОСТОЯНИЯ АКТИВНОГО КОМПОНЕНТА НА  
КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ СИСТЕМ НА  
ОСНОВЕ СИБУНИТА В ПРОЦЕССЕ ДЕГИДРИРОВАНИЯ ЭТАНОЛА**

**Нугманов Е.Р., Егорова Е.В., Антонюк С.Н.**

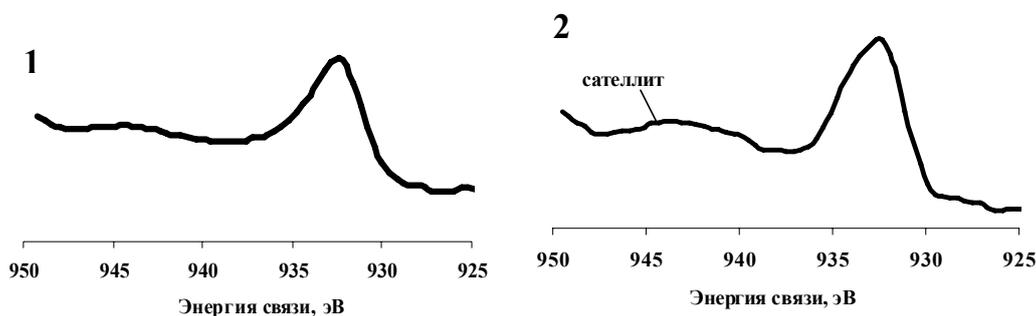
Московская государственная академия тонкой химической технологии  
им. М.В. Ломоносова  
E-mail: nhsigt@mitht.ru

Всё более актуальным в мировой химической промышленности становится решение экологических проблем за счёт создания новых, альтернативных производств, характеризующихся минимальным количеством отходов и базирующихся на возобновляемых источниках сырья. Получение биоэтанола по экологически чистым технологиям из органических отходов и биомассы путём их конверсии ферментами микробного происхождения уже сейчас позволяет создавать практически безотходные производства. При этом широкие масштабы в промышленности приобретает использование биоэтанола для получения ценных химических соединений. Одним из таких направлений переработки биоэтанола является его каталитическое дегидрирование с получением ацетальдегида – важного полупродукта органического синтеза, на основе которого производят большой спектр соединений. Основной промышленный способ синтеза ацетальдегида – окисление этилена в присутствии водных растворов хлоридов палладия и меди – является экологически неблагоприятным процессом, характеризующимся образованием токсичных побочных хлорорганических продуктов и значительным количеством загрязнённых сточных вод. В связи с этим, метод получения ацетальдегида дегидрированием этилового спирта, обладающий рядом преимуществ, таких как отсутствие ядовитых отходов, мягкие условия проведения процесса и образование наряду с ацетальдегидом водорода, который может быть использован в других процессах, является крайне перспективным.

Однако для реализации и обеспечения конкурентоспособности данного процесса необходима разработка эффективных каталитических систем.

Важным этапом разработки каталитических систем является поиск носителя для катализатора, который оказывает большое влияние на структуру и каталитические свойства систем. Одним из наиболее перспективных для применения в катализе является новый углерод-углеродный композиционный материал сибунит, что обусловлено его высокой химической чистотой, развитой пористой структурой и высокой удельной поверхностью.

Известно, что наиболее активными в процессе дегидрирования спиртов являются медьсодержащие катализаторы. Проведённые исследования показали, что применение сибунита в качестве носителя для таких катализаторов является эффективным. Максимальный выход целевого продукта значительно превысил значения, полученные в присутствии систем на основе оксидных носителей и составил 69,2 % при температуре 375°C. Однако при дальнейшем повышении температуры процесса катализатор теряет активность. При этом конверсия этанола снижается до 20,7 % при 500 °C.



**Рис. 1.** РФЭ спектры исходного (1) и отработанного в токе этанола в температурном интервале 200 -500 °C (2) образцов, содержащих 3% Cu

Для выяснения причин снижения активности исходный и испытанный в токе этанола в температурном интервале 200-500 °C образцы были исследованы методом РФЭС (Рис. 1). Анализ полученных спектров показал, что в испытанном образце содержание меди в степени окисления +2 в 2,6 раза выше, чем в исходном и составляет 54,3 %. Таким образом, можно предположить, что резкое снижение активности медьсодержащей системы на основе сибунита в области высоких температур наряду с агломерацией меди обусловлено переходом меди под влиянием реакционной среды в каталитически менее активное состояние  $Cu^{2+}$ . Кроме того, при исследовании влияния условий восстановления катализаторов на основе сибунита на показатели процесса,

### PP-I-32

было установлено, что невосстановленный катализатор, содержащий большее по сравнению с образцами, восстановленными в токе водорода, количество меди в состоянии  $\text{Cu}^{2+}$ , является наименее активным во всём интервале температур процесса (200 – 500 °С).

В тоже время, при испытании медьсодержащего катализатора на основе сибунита в токе этанола при температуре 375 °С в течение 30 часов наблюдается незначительное увеличение содержания меди в степени окисления +2 по сравнению с исходным, хотя активность катализатора, отработанного таким образом, снижается, что, по-видимому, происходит главным образом за счёт агломерации частиц меди.

Таким образом, снижение активности медьсодержащих катализаторов на основе сибунита в процессе синтеза ацетальдегида при его проведении в области температур выше 400 °С обусловлено переходом меди в каталитически менее активное состояние  $\text{Cu}^{2+}$ , а оптимальным для проведения реакции является диапазон температур 350-375 °С, при котором не происходит перехода меди в менее активное состояние.

**Cu-ZSM-5 CATALYSTS FOR CO OXIDATION: INFLUENCE OF PRECURSOR'S NATURE ON ACTIVE CENTRES FORMATION**

**Oleksenko L.P., Kuzmich I.V., Zub V.Ya., Telbiz G.M.**<sup>1</sup>

Taras Shevchenko Kiev National University, Kiev, Ukraine

<sup>1</sup>L.V. Pisarzhevskii Institute of Physical Chemistry NAS Ukraine, Kiev, Ukraine

E-mail: olexludmil@ukr.net

**КАТАЛИЗАТОРЫ Cu-ZSM-5 В ОКИСЛЕНИИ СО: ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ ПРЕКУРСОРА НА ФОРМИРОВАНИЕ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ**

**Олексенко Л.П., Кузьмич И.В., Зуб В.Я., Тельбиз Г.М.**<sup>1</sup>

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, Украина

Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского НАН Украины, Киев, Украина

E-mail: olexludmil@ukr.net

Исследование катализаторов с 3d-металлами (Cu, Co, Mn и др.) в экологически важной реакции окисления СО интересно как в практическом, так и теоретическом аспекте. В данной работе изучено влияние природы прекурсора на формирование активных центров медьсодержащих (1,8 мас.%Cu) цеолитных катализаторов Cu-ZSM-5.

Катализаторы получали пропиткой цеолита ZSM-5 ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=42$ ) растворами  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ , и  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ . Активность нанесенных систем в окислении СО изучали в реакционной смеси 1%CO+20%O<sub>2</sub>+79%He после термообработки при 250 °С и 350 °С и после формирования в токе H<sub>2</sub> при 350 °С. Исследование образцов методом РФЭС проводили на спектрометре "Series 800 XPS" фирмы "Kratos Analytical", с использованием излучения  $\text{AlK}\alpha_{1,2}$  ( $h\nu = 1486,6$  эВ). ИК-спектры адсорбированного СО регистрировали на спектрофотометре Specord IR-75, Carl Zeiss, Jena. ЭСДО систем регистрировали на спектрометре UV VIS "Specord M-40" в области 12 000 – 40 000 см<sup>-1</sup>. Спектры ЭПР образцов записывали на ЭПР-спектрометре PS100.X фирмы ADANI с частотой СВЧ излучения 9480 МГц при 77 и 293 К.

Исследование цеолитных медьсодержащих катализаторов на основе ZSM-5 с низким содержанием металла (0,8-3%мас.) в реакции окисления СО показало, что наименьшее содержание меди в ZSM-5, при котором сохраняется высокая активность низкопроцентных Cu-катализаторов, составляет 1,8 мас.% Cu. Согласно ЭСДО и ЭПР спектрам катионы меди в 1,8%Cu- и 3%Cu-ZSM-5 находятся в составе ассоциатов. В ЭСДО 1,8%Cu-ZSM-5 кроме полос поглощения (ПП) при 12 030 см<sup>-1</sup> ( $\text{Cu}^{2+}_{\text{oh}}$ ) и ППЗ при 31 886 и 39 561 см<sup>-1</sup>, наблюдается ПП при 26828см<sup>-1</sup>, которую можно отнести к



2128-2126  $\text{cm}^{-1}$ . Это может свидетельствовать о преимущественном содержании в образцах катионов меди в составе ассоциатов.

Ряд активности 1,8%Cu-ZSM-5 после термообработки при 350 °С аналогичен ряду активности образцов, обработанных в токе  $\text{H}_2$ :



В соответствии с данными РФЭС большая активность 1,8%Cu( $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ )-ZSM-5 по сравнению с 1,8%Cu( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ )-ZSM-5 обусловлена наличием в поверхностном слое катализатора большего количества активных центров – ассоциированных катионов  $\text{Cu}^{2+}$  в окружении внедренного кислорода  $\text{Cu}^{2+}\text{-O-Cu}^{2+}$ , что согласуется с большими значениями соотношений  $[\text{Cu}]/[\text{Al}]$ ,  $[\text{Cu}]/[\text{Si}]$  и  $[\text{Cu}]/([\text{Al}]+[\text{Si}])$  (табл.) для более активного образца.

Таблица

Соотношения элементов и содержание разных форм кислорода в поверхностном слое Cu-ZSM

Прекурсор для 1,8%Cu-ZSM-5	$[\text{Cu}]$	$[\text{Cu}]$	$[\text{Cu}]$	Содержание, ат.%				
	$[\text{Al}]$	$[\text{Si}]$	$[\text{Al}]+[\text{Si}]$	$\text{O}_{\text{общ}}$	$\text{O}_{\text{окс}}$	$\text{O}_{\text{адс}}$	$\text{O}_{\text{ОН}}$	$\text{O}_{\text{адс}}+\text{O}_{\text{ОН}}$
$\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$	1,36	0,21	0,19	67,7	21,1	37,1	9,5	46,6
$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	0,1	0,003	0,003	61,6	19,6	38,7	3,3	42

Для 1,8%Cu( $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ )-ZSM-5  $E_{\text{св}} \text{Cu}2p_{3/2}$  электронов (933,7 эВ) меньше по сравнению с  $E_{\text{св}} \text{Cu}2p_{3/2}$  электронов (933,9 эВ) в 1,8%Cu( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ )-ZSM-5, что свидетельствует о более ковалентном характере связи  $\text{Me}^{\text{n}+}\text{-O}$  для более активной системы, и согласуется с большей способностью к восстановлению соединений с ковалентными связями металл-кислород, по сравнению с соединениями, которые имеют преимущественно ионные связи [2]. Оценка соотношения содержания разных форм кислорода ( $E_{\text{окс}}=531\text{-}532$  эВ,  $E_{\text{адс}}=532\text{-}533$  эВ,  $E_{\text{ОН}}=533\text{-}534$  эВ) в поверхностном слое катализаторов по данным РФЭС показала, что суммарное количество хемосорбированного кислорода и кислорода в составе ОН-групп изменяется симбатно их активности (табл.). Таким образом, относительно большая степень ковалентности связи, большее содержание активных центров и общего содержания хемосорбированного кислорода и кислорода в составе ОН-групп приводит к более высокой активности 1,8%Cu( $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ )-ZSM-5.

Литература:

- 1 Comprehensive Coordination Chemistry // Late transition elements. v.5. Copper / Ed. by B.J.Hathaway/ Oxford, Pergamon Press, 1987. – P. 533-774.
- 2 Braos–Garsia P., Santamaria-Gonzales J., Maireles-Torres P et al.//Green Chemistry.– 2001, №3.– P. 289-295.

**THE INFLUENCE OF CONDITIONS OF Co-,Cu-,Mn-LOADED CATALYSTS FORMATION ON THEIR ACTIVITY IN CO OXIDATION****Oleksenko L.P., Lutsenko L.V., Kuzmich I.V., Verbezskaya T.G.**Taras Shevchenko Kiev National University, Kiev, Ukraine  
E-mail: olexludmil@ukr.net**ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ФОРМИРОВАНИЯ НАНЕСЕННЫХ Co-,Cu-,Mn-КАТАЛИЗАТОРОВ НА ИХ АКТИВНОСТЬ В ОКИСЛЕНИИ СО****Олексенко Л.П., Луценко Л.В., Кузьмич И.В., Вербецкая Т.Г.**Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, Украина  
E-mail: olexludmil@ukr.net

При исследовании гетерогенно-каталитических реакций, в частности реакции окисления СО, основное внимание в последнее время уделяется исследованию активности нанесенных катализаторов на основе 3d-металлов [1-3]. Перспективными носителями для получения таких каталитических систем являются цеолиты. Оксиды меди, кобальта и марганца являются наиболее активными оксидными катализаторами окисления СО, поэтому интересно исследовать Co-, Cu- и Mn-системы на основе цеолитов, отличающихся силикатным модулем и структурой. В данной работе проведено исследование активности катализаторов в зависимости от условий формирования образцов, природы носителя, прекурсора и металла.

Нанесенные катализаторы с содержанием 10 мас.%Cu получали пропиткой ZSM-5 и ERI растворами  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  и  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ ; системы, содержащие 10 мас.%Mn, и образцы 10 мас.%Co на ZSM-5 и ERI, ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 42$ ) готовили пропиткой раствором  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ . Активность образцов в реакции окисления СО изучали в реакционной газовой смеси (1%CO+20%O<sub>2</sub>+79%He) в проточном реакторе. Формирование катализаторов проводили при термообработке до 360 и 500 °С. Мерой активности служила температура полного превращения СО ( $T_{100}$ ). Термопрограммированное восстановление водородом (ТПВ-H<sub>2</sub>) образцов проводили хроматографически в проточной установке с использованием газовой смеси 10% H<sub>2</sub>+90% Ar при линейной скорости нагрева 10 град/мин. Рентгенофазовый анализ образцов проводили на рентгеновском дифрактометра “ДРОН 3М“ (излучение  $\text{CuK}_\alpha$ ).

Для определения влияния природы прекурсора на активность медьсодержащих систем была изучена термическая устойчивость и активность нанесенных систем

10%Cu-ERI и 10%Cu-ZSM-5, сформированных в интервале температур -  $T_{\text{форм}}=20-360, 20-500$  °C. Сравнение значений температур полного превращения CO на 10%Cu-ERI и 10%Cu-ZSM-5, полученных из разных прекурсоров при разных условиях формирования катализаторов показало, что более высокую активность в I и II цикле катализа имеют системы 10%Cu-ZSM-5, полученные из  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$  (рис. 1).

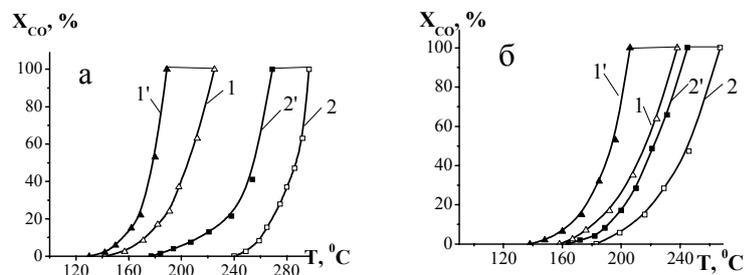


Рис.1. Активность систем ( $T_{\text{форм}}=360^\circ\text{C}$ ): 10%Cu( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ )-ZSM-5 (1, 1'), 10%Cu( $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ )-ZSM-5 (2, 2'); а – I цикл катализа, б – II цикл; (1,2 – повышение температуры, 1',2' – снижение).

Отличие в активности 10%Cu-ZSM-5 и 10%Cu-ERI, полученных из разных прекурсоров, может обуславливаться не только термической устойчивостью прекурсоров и степенью их

разложения в ходе катализа, а определяться фазовым составом, количеством активной фазы и размером ее кристаллитов.

Методом РФА установлено, что активной фазой в медьсодержащих системах является CuO, а в более активных образцах 10%Cu( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ )-ZSM-5 и 10%Cu( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ )-ERI образуются кристаллиты CuO меньших размеров по сравнению с размерами кристаллитов в системах, полученных из  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ . Разложение прекурсоров и формирование активной фазы на поверхности ZSM-5 в соответствии с данными ДТА, происходит при более низких температурах по сравнению с ERI-системами, что обуславливает более высокую активность нанесенных катализаторов Cu-ZSM-5 по сравнению с ERI-системами. Сопоставление каталитической активности образцов с размерами кристаллитов CuO на поверхности исследованных медьсодержащих цеолитных систем ( $T_{\text{форм}}=20-500$  °C) показало, что активность изменяется антибатно размеру кристаллитов нанесенного CuO.

Показано, что 10%Mn-цеолитные катализаторы имеют достаточно высокую активность в окислении CO – температура полного превращения для них составляет  $T_{100}=250-280$  °C. Активность 10%Mn-систем ( $T_{\text{форм}}=20-500$  °C) определяется термической устойчивостью прекурсоров аналогично 10%Cu-содержащим катализаторам и степенью взаимодействия активной фазы с поверхностью носителя.

10%Co-содержащие катализаторы имеют самую высокую активность в реакции окисления CO среди металлсодержащих цеолитных систем ( $T_{100}=181-194$  °C).

## PP-I-34

Установлено, что 10%Co/ERI является более активным по сравнению с Co/ZSM-5 ( $T_{\text{форм}}=20-500\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). По данным рентгенофазового анализа в образцах содержится только шпинель кобальта  $\text{CoCo}_2\text{O}_4$  ( $a=b=c=0,8065\text{ нм}$ ,  $\alpha=\beta=\gamma=90^{\circ}$ ). Средний размер кристаллитов  $\text{CoCo}_2\text{O}_4$ , рассчитанных по уширению дифракционных пиков, составляет 12 нм для Co/ERI и 19 нм для Co/ZSM-5. В ТПВ-спектрах систем 10%Co-носитель (рис. 2) установлено наличие нескольких максимумов в разных температурных интервалах, которые отвечают восстановлению определенных состояний ионов кобальта ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ -форм) на поверхности носителей. В ТПВ-спектре 10%Co/ERI регистрируются максимумы, которые отвечают восстановлению  $\alpha$ -формы  $\text{Co}^{3+}_{\text{OH}}$  ( $350^{\circ}\text{C}$ ) и  $\gamma$ -формы-  $\text{Co}^{2+}_{\text{Td}}$  ( $800^{\circ}\text{C}$ ) [3] катионов кобальта, входящих в состав шпинели

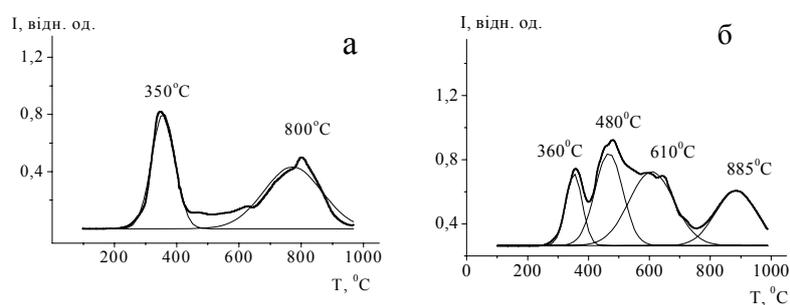


Рис. 2. ТПВ- $\text{H}_2$  спектры: а-10%Co/ERI; б-10%Co/ZSM-5.

$\text{CoCo}_2\text{O}_4$ . Отсутствие на поверхности 10%Co/ERI промежуточной  $\beta$ -формы катионов кобальта свидетельствует о незначительном взаи

модействии шпинели с поверхностью ERI. Меньшая степень взаимодействия  $\text{CoCo}_2\text{O}_4$  с носителем обуславливает большую реакционную способность кислорода и более высокую способность к восстановлению катионов кобальта в случае более активной системы 10%Co/ERI.

Методами ДТА, РФА и ТПВ- $\text{H}_2$  показано, что активность 10% Co-, Mn- и Cu-содержащих цеолитных систем зависит от термической устойчивости прекурсоров, структурных особенностей носителей и температурных условий формирования катализаторов, что приводит к разной дисперсности и степени взаимодействия активной фазы с носителями.

### Литература:

- 1 Jablzshtslson'ski J.M, Okal J., Potoczna-Petru D. et al // Journal of Catalysis.- 2003.-**220**, №1.-P.146-160.
- 2 Kukovecz Á., Kónya Z., Mönter D. et al // Journal of Molecular Structure.-2001.-**563-564**, №1-3.-P.403-407.
- 3 Крылова А.Ю., Лapidус А.Л., Зукал А. и др.// Известия АН СССР. Сер. хим.- 1991.- №11.-С.2450-2455.

**THE ACTIVITY OF Co-CONTAINING ZEOLITE SYSTEMS IN THE REACTION OF CARBON MONOXIDE OXIDATION****Oleksenko L.P., Lutsenko L.V., Chen Yue**

Taras Shevchenko Kiev National University, Kiev, Ukraine

E-mail: olexludmil@ukr.net

**АКТИВНОСТЬ Co-СОДЕРЖАЩИХ ЦЕОЛИТНЫХ СИСТЕМ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА****Олексенко Л.П., Луценко Л.В., Чень Юе**

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, Украина

E-mail: olexludmil@ukr.net

Создание эффективных каталитических систем для окисления монооксида углерода на основе цеолитов в качестве носителей и исследование их физико-химических и каталитических свойств является актуальной задачей как для решения экологических проблем, так и для изучения природы активных центров катализаторов окисления CO. Кристаллическая структура цеолитов с однородным диаметром пор и их способность к ионному обмену позволяют достичь определенного распределения и дисперсности активного компонента, а также стабилизации определенных валентных состояний металла в матрице и в поверхностном слое цеолита [1-5]. Перспективным является изучение систем на основе 3d-металлов, в частности кобальта, оксиды которого являются одними из наиболее активных оксидных катализаторов окисления CO [6]. В данной работе проведено исследование активности Co-содержащих катализаторов на основе цеолитов NaM, NaA, NaX, Na,K-ERI, NaZSM-5 ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=37$  и 69) в реакции окисления CO.

Нанесенные Co-содержащие катализаторы получали пропиткой цеолитов раствором  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ . Каталитическую активность образцов изучали после их формирования до 350 °C в течение 0,5 час в реакционной газовой смеси (1%CO+20%O<sub>2</sub>+ 79%He). Активность образцов в реакции окисления CO изучали в проточном реакторе. Анализ состава газовой смеси проводили хроматографически с детектором по теплопроводности. Разделение газов (O<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>) проводилось на колонке, заполненной активированным углем СКТ с нанесенным NiSO<sub>4</sub>. Каталитические исследования проводили при атмосферном давлении в интервале температур 20–300 °C. Мерой активности служила температура полного превращения

## PP-I-35

СО ( $T_{100}$ ). Дериватографическое исследование кобальтсодержащих катализаторов осуществляли на дериватографе Паулик-Паулик-Эрдей в интервале температур 25-700 °С. Навеска образца - 0,5г; скорость нагрева - 2,5°/мин.

Исследование зависимости температуры полного превращения СО для системы Со-NaZSM-5 (37) от содержания металла (5, 10, 15, 20 мас.%Со) показало, что наибольшую активность имеет образец с 10 мас.% Со; его активность может обуславливаться как наиболее однородным распределением частиц шпинели кобальта  $CoCo_2O_4$ , так и оптимальным количеством активных центров в поверхностном слое катализатора.

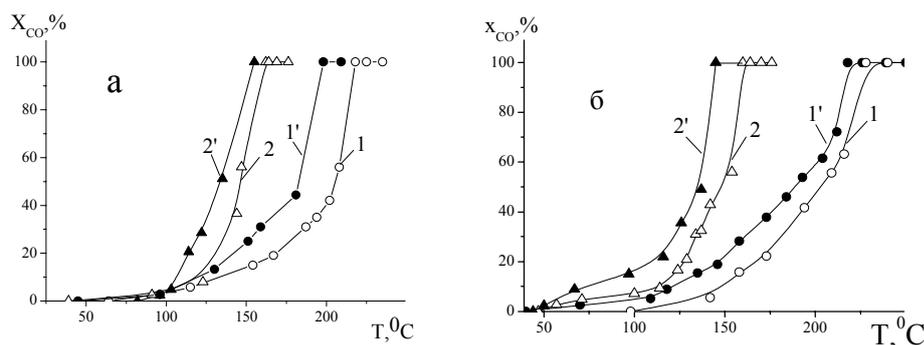


Рис. 1. Активность Со-содержащих систем: 10%Со-NaA (1,1'); 10%Со-NaZSM-5 (69) (2, 2'); а – I цикл катализа, б – II цикл; (1,2 – повышение температуры, 1',2' – снижение).

Изучение Со-содержащих катализаторов окисления СО методом ДТА показало, что термическое разложение прекурсора и процесс формирования поверхностного слоя цеолитсодержащих образцов на основе NaM, NaA, NaX, Na,K-ERI, NaZSM-5 ( $SiO_2/Al_2O_3 = 37$  и  $69$ ) происходит в интервале температур 100-400 °С. Одним из факторов, определяющих формирование активной фазы катализаторов, является наличие структурно-связанной воды в цеолитах. Установлено (табл.), что каталитическая активность Со-содержащих цеолитов определяется природой носителя – при увеличении силикатного модуля цеолитного носителя каталитическая активность Со-содержащих систем увеличивается.

### Литература:

- 1 Jens W. // Solid State Ionics.-2000.-**131**, №1-2.-P.175-188.
- 2 Kerge H.G. // Studies in surface science and catalysis.-1997.-**105**.-P.1901-1948.
- 3 Regalbuto J.R., Zheng T., Miller J.T. // Catalysis Today. 1999.- **54**, №4.-P.495-505.
- 4 Hala'sz J., Nya'ri W., Meretei E. et al. // Journal of Molecular Structure.-2003.-**651- 653**, №1.-P.315-322.
- 5 Wang X., Chen H.Y. and Sachtler W.M.H.// Applied Catalysis B: Environmental.-2000.-**26**, №4.-L227-L239.
- 6 Голодец Г.И. Гетерогенно-каталитические реакции с участием молекулярного кислорода.- К.- 1977.- 359 с

**MODELLING OF CATALYTIC OXIDATION PROCESS OF CARBON PARTICLES****Ostroushko A.A., Sennikov M.Yu.**

Institute of Physics and Applied Mathematics, Ural State University, Yekaterinburg, Russia  
E-mail: Alexandre.Ostroushko@usu.ru

Catalytic oxidation of carbon (soot) particles is one of the major processes, which can be used for a protection of an atmosphere from toxic substances [1]. Experimental and theoretical modelling of carbon particles oxidation on the surface of complex oxide catalysts is undertaken in the present work.

One of important conclusions, obtained during the study of kinetic peculiarities of carbonaceous materials oxidation on complex oxide catalysts [2], is the possibility of two kind of catalytic effect on a heterogeneous reaction: contact and remote. On the one hand, catalyst can accelerate the process of oxidation of carbon to CO, on the other hand – oxidation of CO to CO<sub>2</sub>. The first process is accelerated immediately in contact area of catalyst and a carbon particle. Due to an essential exothermicity of the second process the temperature combustion front appears, which propagates on considerable distance from a contact surface. It results in a raise of a total velocity of oxidation process and a change of a particle form.

The theoretical model describing the process of carbon particles oxidation on a surface of catalyst is built. The model takes into account a velocity of level-by-level burning of a particle, remote action of catalyst and a modification of particle geometry during burning. We selected two basic alternatives as models, when the form of carbonaceous particles is close to cylindrical or spherical. For example, we supposed that the part of a cylindrical particle contacting with catalyst during oxidation takes a shape of a truncated cone. Eventually the area of surface, subject to non-contact oxidation is increased. Various interrelations of efficient kinetic constants of level-by-level burning (H) and non-contact oxidation (C) were accepted for model calculations. In fact, the modification of the interrelations mentioned above can actually occur as a result of temperature change, and in dependence on nature of catalyst also. One can expect that at rather low temperatures, the velocity of process of contact oxidation is higher, and at relatively high temperatures, the second process dominates. When the kinetic constant of remote oxidation is much less, than constant of contact burning and there are no difficulties in transfer of an oxidant and reaction products, the process of linear oxidation of carbon particles (a mass loss) can be realized. The designed program allows to calculate kinetics of particles oxidation in the case when process of particles oxidation due to a contact and remote operation does not submit to the linear law. Thus the aspect of

### PP-I-36

dependences of kinetic constants from time, obtained, for example, experimentally can be included for calculations.

The data obtained as a result of modelling show time dependence of a mass loss of carbon particles for particles with the given initial dimensions. The solution of the obtained equations in program package Maple 9, allows to determine the time of a full combustion of particles (fig.1). The comparison of calculated and experimental data on oxidation of carbon on catalyst based on lanthanum - cesium vanadate [2] showed their good correlation. During experiments, the gravimetric method and microscopic observations of a change of carbonaceous subject form were also used.

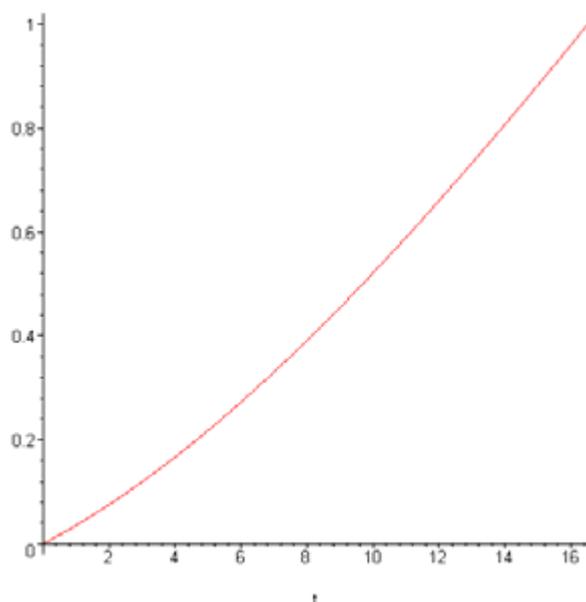


Fig.1. Calculation curves of a mass loss ( $\Delta m/m_0$ ) at catalytic oxidation of quasi-cylindrical particles of carbon on a surface of the catalyst ( $t$  - time in second). The radius and height of particles are 1 micron; kinetic constants  $H$  and  $C$  are equal to 0.033 microns/second.

#### References:

- 1 Ostroushko A.A., Minyaev V.I., Makarov A.M. // 3<sup>th</sup> International Conference "Automobile and Technosphere" (ICATS'03). June 17-20, 2003. Kazan. Sect. B. p.p.412-417.
- 2 Ostroushko A.A., Makarov A.M., Minjaev V.I. // Russ. J. Appl. Chem. 2004. V.77. No.7. p.p.1136-1143.

**INVESTIGATION OF KINETICS AND THERMODYNAMICS OF METHANOL CATALYTIC CONVERSION IN FLOW-CIRCULATING REACTOR****Paхарukov I.Yu., Bobrov N.N., Parmon V.N.**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia

E-mail: pilia@gorodok.net

**ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ И ТЕРМОДИНАМИКИ ПРОЦЕССОВ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ МЕТАНОЛА В ПРОТОЧНО-ЦИРКУЛЯЦИОННОМ РЕАКТОРЕ****Пахаруков И. Ю., Бобров Н.Н., Пармон В.Н.**

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

E-mail: pilia@gorodok.net

При проведении каталитических реакций обычно стремятся получить наибольший выход целевого продукта с минимальными затратами. Это можно сделать с использованием методов неравновесной термодинамики, изменяя термодинамические движущие силы химических процессов в различных каналах каталитических превращений. Для получения первичной экспериментальной информации с целью использования данного термодинамического подхода к управлению селективностью гетерогенных каталитических реакций требуется проведение точных кинетических экспериментов. Наилучшим методом проведения кинетических исследований является проточно-циркуляционный метод.

Целью настоящей работы было исследование кинетики и термодинамики реакций окисления и разложения метанола проточно-циркуляционным методом на промышленном катализаторе СНМ. Для этого в ходе работы была создана современная исследовательская установка.

Для реакций окисления и разложения метанола были проведены кинетические эксперименты по определению абсолютных значений скоростей реакций и значений энергий активации.

Для реакции разложения метанола нами впервые было установлено, что изменяя только фиктивное время контакта реакционной смеси с катализатором при сохранении неизменными всех остальных параметров можно существенно изменять направление процесса разложения метанола. А также показано, что добавление одного из конечных продуктов реакции разложения метанола – СО - в исходную реакционную смесь

## PP-I-37

замедляет образование СО в реакции разложения и увеличивает селективность процесса по метилформиату. Таким образом, наблюдается предсказываемая термодинамикой неравновесных процессов зависимость селективности многоканального каталитического процесса разложения метанола по возможным каналам превращений от изменения химического потенциала одного из продуктов реакции.

Установлено существенное замедляющее влияние на скорость наблюдаемых реакций адсорбции одного из продуктов реакции – метилформиата. В целях оптимизации предполагаемой модели процесса проведена математическая обработка результатов кинетических экспериментов с применением методов термодинамики неравновесных процессов. Предложенная модель хорошо описывает экспериментальные данные.

Для реакции окисления метанола никаких изменений направления процесса не обнаружено.

### Литература:

- 1 Г.К. Боресков. Количественная характеристика каталитической активности // Кинетика и катализ, т. 3, № 4, 1962, с. 470-480.
- 2 Bobrov N.N., Parmon V.N. In: Principles and Methods for Accelerated Catalyst
- 3 Bobrov N.N., I.I. Bobrova, Yu.I. Aristov. Novel method for comparative activity testing of catalysts for methane steam reforming // React. Kinet. Catal. Lett., 39, 1989, p.437.
- 4 J. Agrell, B. Lindstrom, L. J. Pettersson, S. G. Jaras. Catalytic Hydrogen Generation from Methanol // Catalysis, The Royal Society of Chemistry, 2002, 67, p.132.

## FEATURES OF CATALYTIC CLAUS PROCESS UNDER EXCESS OF HYDROGEN SULFIDE AND CARBONYLSULFIDE

Platonov O.I.

JS "Gipronickel Institute", St. Petersburg, Russia  
E-mail: OIPla@nikel.spb.su

## ОСОБЕННОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА КЛАУСА ПРИ ИЗБЫТКАХ СЕРОВОДОРОДА И КАРБОНИЛСУЛЬФИДА

Платонов О.И.

ОАО «Институт Гипроникель», Санкт-Петербург  
E-mail: OIPla@nikel.spb.su

Процесс переработки кислого газа, с помощью которого ежегодно производится более 45 млн. т серы, основан, в конечном счёте, на реакции Клауса:



Для повышения эффективности управления предложено [1] вести процесс при соотношении  $[\text{H}_2\text{S}]/[\text{SO}_2]$ , большем стехиометрического по (1). Проанализировано, как избыток сероводорода и присутствие карбонилсульфида может повлиять на эффективность каталитической конверсии сернистого газа, восстановленного метаном.

Использованы данные эксплуатации двухсекционного реактора Клауса цеха очистки коксового газа ЦУ-2 Магнитогорского металлургического комбината (ММК), работавшего при соотношениях серосодержащих компонентов в диапазоне  $[\text{H}_2\text{S}]/[\text{SO}_2]=0,1-100$  и объёмной нагрузке  $\sim 1000 \text{ час}^{-1}$  (на каждой ступени) в диапазоне средних температур:  $230 \div 270 \text{ }^\circ\text{C}$  – первой ступени и  $190 \div 210 \text{ }^\circ\text{C}$  – второй ступени конверсии на алюмооксидном катализаторе CR-31 фирмы La Roche Chemicals.

Эмпирическая зависимость коэффициента конверсии в серу от фактора исходного состава технологического газа:  $\gamma = ([\text{H}_2\text{S}] + [\text{COS}])/[\text{SO}_2]$ , приведена на Рис.1, где кружочками показаны осреднённые на интервалах  $\gamma$  наблюдаемые значения конверсии, а вертикальным отрезком - их стандартное отклонение. Зачернёнными точками приведены

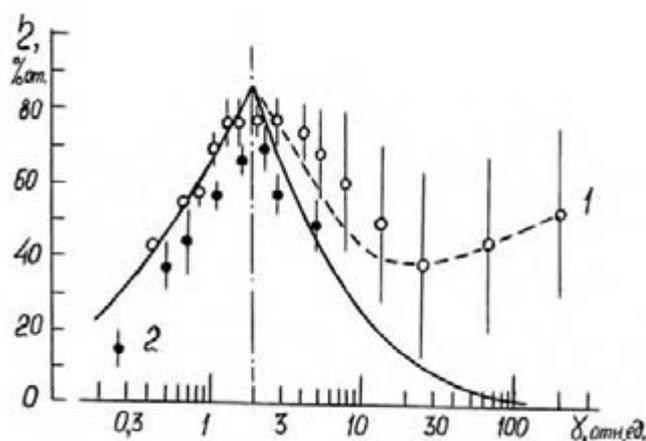


Рис. 1. Зависимость конверсии в серу от фактора исходного состава  $\gamma$ .

## PP-I-38

значения эффективности конверсии на катализаторе DR в конверторах НГМК при средних температурах газа 240-260 °С и объёмной скорости  $\sim 1000$  час<sup>-1</sup>. Сплошной кривой на Рис. 1 показана зависимость выхода серы, рассчитанная из среднего исходного состава технологического газа по стехиометрии реакций (1)-(3) для максимальной («стехиометрической») конверсии:  $\eta_{st}=87\%$ , а прерывистой линией – суммарная модельная зависимость, построенная с учётом дополнительного взаимодействия по реакциям:



Изменения средних концентраций компонент технологического газа в процессе его каталитической конверсии в диапазоне  $\gamma > 10$  на режимах за период обследования с 01.09.2000 по 2005г., в среднем составили:  $\langle \Delta[\text{H}_2\text{S}] \rangle = -0,28\%$ ;  $\langle \Delta[\text{COS}] \rangle = -0,37\%$ ;  $\langle \Delta[\text{CO}_2] \rangle = 0,96\%$  об.;  $\langle \Delta[\text{CO}] \rangle = -0,17 \pm 0,6$ ;  $\langle \Delta[\text{O}_2] \rangle = -0,02 \pm 0,01\%$  об., причём статистическая взаимосвязь реагентов с коэффициентом корреляции 0,35 описывается соотношением:

$$\Delta[\text{H}_2\text{S}] = 0,90 \Delta[\text{COS}] - 0,206 \quad (4)$$

Из представленных на Рис.1 данных очевидно наличие двух различных режимов каталитической конверсии при значениях  $\gamma$ , больших или меньших стехиометрического по (1):  $\gamma_{st}=2$ . При избытках окислителя ( $\gamma \leq 2$ ) согласование с эмпирическими данными достигается учётом только окисления диоксидом серы. Адекватное описание процесса в области составов  $\gamma \geq 2$  требует привлечения дополнительных механизмов и реакций.

Возможный механизм, обеспечивающий одновременную конверсию сероводорода и серооксида углерода при недостатке окислителя, включает реакции (2) и (3), адекватные эмпирическому соотношению (4). При фактических значениях концентраций на входе:  $\langle [\text{H}_2\text{S}]_{in} \rangle = 1,1\%$  и  $\langle [\text{COS}]_{in} \rangle = 0,4\%$  об.,- по стехиометрии реакции (4) на выходе реактора Клауса в диапазоне  $\gamma \geq 30$  можно ожидать концентрации сероводорода:  $[\text{H}_2\text{S}]_{out} = 0,72\%$  объёмн. при общей конверсии серосодержащих газов:  $\eta_s = 1 - 0,72/1,52 \approx 52\%$ , - что практически и наблюдается (Рис.1). Пропорциональное соответствие между отношением  $\text{COS}/\text{H}_2\text{S}$  и степенью конверсии газовой серы  $\eta_s$  при коэффициенте их корреляции 0,56 также подтверждает наличие рассматриваемого канала потерь элементной серы в области недостатка  $\text{SO}_2$  при  $\gamma \geq 2$ .

Таким образом, как следует из промышленного эксперимента, присутствие карбонилсульфида смещает процесс каталитической Клаус-конверсии в сторону образования побочного продукта (сероуглерода), что не даёт оснований рекомендовать избыток сероводорода для переработки восстановленного сернистого газа.

### Литература:

- 1 Micucci L. Off ratio Claus plants//Sulphur No 293, July-August 2004. p. 45-47.

## ANALYSIS OF CHARACTERISTICS OF CLAUS CATALYST AO-MK-2 IN INDUSTRY APPLICATION

**Platonov O.I., Ryabko A.G., Tsemekhman L.Sh., Babkin M.V.<sup>1</sup>, Rosly A.Yu.<sup>2</sup>**

JS “Gipronickel Institute”, St. Petersburg, Russia  
<sup>1</sup>ZAO “Novomichurinsk Catalyst Plant”, Novomichurinsk, Russia  
<sup>2</sup>ZAO “Russian Metallurgical Company”, Magnitogorsk, Russia  
 E-mail: OIPla@nikel.spb.su

## АНАЛИЗ ХАРАКТЕРИСТИК КАТАЛИЗАТОРА КЛАУСА АО-МК-2 В ПРОЦЕССЕ ПРОМЫШЛЕННОЙ ЭКСПЛУАТАЦИИ

**Платонов О.И., Рябко А.Г., Цемехман Л.Ш., Бабкин М.В.<sup>1</sup>, Рослый А.Ю.<sup>2</sup>**

ОАО «Институт Гипроникель», Санкт-Петербург  
<sup>1</sup>ЗАО «Новомичуринский катализаторный завод», Новомичуринск, Рязанской области  
<sup>2</sup>ЗАО «Русская металлургическая компания», Магнитогорск  
 E-mail: OIPla@nikel.spb.su

Для определения реальных характеристик нового алюмооксидного катализатора АО-МК-2 (диаметр гранул 5-10 мм) производства ЗАО «Новомичуринский катализаторный завод» проанализирован опыт его эксплуатации в течение 2,5 лет в реакторе Клауса цеха очистки коксового газа (ЦУ-2) коксохимического производства (КХП) Магнитогорского металлургического комбината (ММК).

Динамика активности катализатора АО-МК-2, определяемой по конверсии сероводорода, в процессе промышленной эксплуатации качественно соответствует закрытию активной поверхности отложениями элементной серы в микропорах, что устраняется кратковременным (сутки) подъёмом температуры. Однако характерное время такой обратимой дезактивации составляет месяцы, что на порядки уступает скорости насыщения катализатора серой, частично оставляя открытым вопрос о механизме обратимой дезактивации.

Значения константы скорости  $K$  конверсии сероводорода в кинетическом уравнении реакции Клауса:

$$-d[\text{H}_2\text{S}]/dt = K[\text{H}_2\text{S}][\text{SO}_2]^{0,5} \quad , -$$

определяемые из исходных ( $c_0$ ) и конечных ( $c$ ) концентраций сероводорода при времени контакта  $\tau$ :

### PP-I-39

$$K = (1 - c^{1/2}/c_0^{1/2})/(\tau c^{1/2}) = (c_0^{1/2}/c^{1/2} - 1)/(\tau c_0^{1/2}), -$$

не выявили тенденции к снижению скорости реакции Клауса в течение 2,5 лет эксплуатации катализатора АО-МК-2 (см таблицу).

Таблица - Характеристики активности катализатора АО-МК-2 за период эксплуатации в реакторе Клауса ЦУ-2 КХП ММК с 02.04.2003 по 11.09.2005

Период осреднения	Значения измеряемых величин				
	[H <sub>2</sub> S], %об.	T, °K	τ*, сек	η <sub>H<sub>2</sub>S</sub> , отн.	K*,сек <sup>-1</sup> атм <sup>-1/2</sup>
15.09.÷15.10.2003	1,10	522	1,73	45	2,01
19.03.÷30.03.2004	1,53	535	1,68	44	1,61
23.07.÷02.08.2004	1,04	522	1,73	38	1,53
27.10.÷18.11.2004	1,11	525	1,70	46,6	2,09
27.02.÷14.03.2005	1,17	527	1,71	47,7	2,07
22.05.÷08.06.2005	1,53	527	1,71	39,8	1,36
12.08.÷01.09.2005	1,13	526	1,71	47,6	2,10
Принятые значения	1,17	525	1,72	-	1,8

\*Приведены фиктивные (наблюдаемые) значения времени контакта τ\* и константы скорости K\*.

Деактивация катализатора, определяемая по конверсии карбонилсульфида, связана с сульфатированием катализатора и носит необратимый характер. При этом скорость необратимой дезактивации катализатора АО-МК-2 в конверсии серооксида углерода в процессе эксплуатации достигает ~50 отн. % год<sup>-1</sup>.

Различия в скорости и характере старения алюмооксидного катализатора АО-МК-2 в конверсии H<sub>2</sub>S и COS отражают особенности механизмов каталитической реакции Клауса и гидролиза (гидрогенизации) карбонилсульфида и означают целесообразность использования на разных стадиях переработки кислого газа по способу Клауса катализаторов разного типа.

Эффективность катализатора Клауса не может адекватно оцениваться по его активности (степени конверсии) в реакциях гидролиза сероорганических соединений (CS<sub>2</sub> и COS), как зачастую принято у производителей катализаторов.

**THE SELECTIVITY OF BUTANOL-2 CONVERSION  
OVER NASICON-CATALYSTS  $\text{Na}_3\text{ZrM}(\text{PO}_4)_3$  WITH  $\text{M} = \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Co}$**

**Pylinina A., Koroleva O., Mikhailenko I.**

Russian People's Friendships University, Moscow, Russia

E-mail: pylinina@list.ru

**СЕЛЕКТИВНОСТЬ ПРЕВРАЩЕНИЙ БУТАНОЛА-2 НА  
Nasicon –КАТАЛИЗАТОРАХ  $\text{Na}_3\text{ZrM}(\text{PO}_4)_3$ , ГДЕ  $\text{M} = \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Co}$**

**Пылинина А.И., Королева О.В., Михаленко И.И.**

Российский университет дружбы народов, Москва

E-mail: pylinina@list.ru

В работе анализируется каталитическая активность в дегидрировании и дегидратации бутанола-2 на твердых электролитах семейства тройных фосфатов циркония  $\text{Na}_3\text{ZrM}(\text{PO}_4)_3$  где  $\text{M} = \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Co}$ , полученных «золь-гель» методом. Ионы-компенсаторы Cu, Zn, Co замещают ионы циркония в кристаллической решетке, то есть входят в анионный каркас структуры Nasicon. Данные о каталитических характеристиках систем такого состава в литературе отсутствуют.

Цель работы – установить влияние двухвалентных металлов M с различной окислительно-восстановительной способностью на каталитическую активность  $\text{Na}_3\text{ZrM}(\text{PO}_4)_3$  в превращениях  $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}$  и кислотные (электроноакцепторные) свойства поверхности.

Каталитическая активность определялась в интервале температур  $200^0\text{--}400^0\text{C}$  в проточных условиях (кинетическая область) с хроматографическим анализом продуктов реакций дегидратации (бутены) и дегидрирования (метилэтилкетон - МЭК) в режиме нагрева и охлаждения катализаторов. Анализ кислотности поверхности проводился по адсорбции пиридина из октана спектрофотометрическим методом.

В табл. 1 сопоставлены каталитические характеристики образцов - общая конверсия спирта ( $W_{\Sigma}$ , %), выход МЭК ( $n_{\text{МЭК}}$ ) и селективность ( $S_{\text{МЭК}}$ ) для двух температур в условиях повышения температуры реактора. На всех образцах выход кетона был больше выхода бутенов. Общая конверсия спирта на Cu- и Co-содержащем образцах практически одинаковая, а на цинксодержащем катализаторе она ниже в 1,5-2 раза. Та же последовательность активности наблюдается и в реакции дегидрирования (выход МЭК). В реакции дегидратации наименьшая активность у медного образца.

Для исходной поверхности Co-содержащего образца энергия активации дегидратации ( $E_a^{\text{БУТ}}$ ) ниже в 2,5 раза, чем значения энергии активации образования бутенов на образцах с  $\text{M} = \text{Cu}, \text{Zn}$ . Значения энергий активации образования кетона в

PP-I-40

4-6 раз ниже, чем бутенов. Таким образом, кетон образуется на центрах с более высокой прочностью связи спирта с поверхностью, нежели бутены. Наибольшая величина  $E_a^{MЭК}$  у медьсодержащего образца.

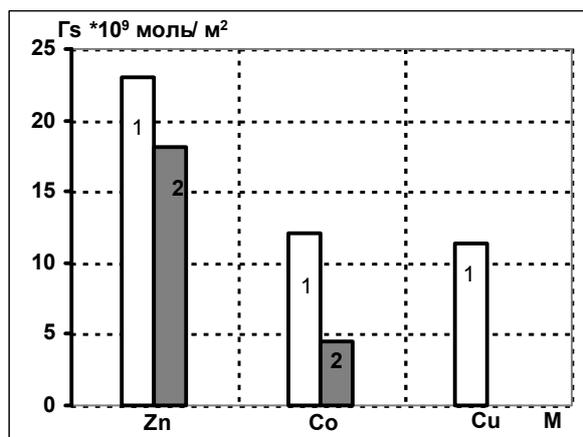
**Таблица 1.** Активность  $Na_3ZrM(PO_4)_3$  в дегидрировании бутанола-2: выход МЭК ( $n$ ), селективность ( $S_{MЭК}$ ) и общая конверсия спирта ( $W_{\Sigma}$ )

М	температура реакции, $t^{\circ}$	$n_{MЭК} \times 10^9$ моль/(г·ч)	$S_{MЭК}$ %	$W_{\Sigma}$ , %
Cu	300	5,9	96,8	15,6
	350	8,2	89,4	23,5
Co	300	3,3	74,4	16,4
	350	4,2	62	25
Zn	300	0,7	60	5
	350	0,8	28	12,5

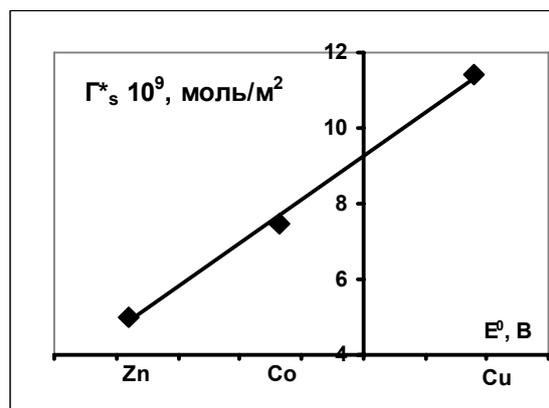
Согласно литературным данным в реакции образования кетона важной стадией является способность активного центра к восстановлению и реокислению [1]. Таким образом, число центров  $M^{+2}$ , способных к восстановлению, зависит от величины стандартного потенциала восстановления  $E^0_{Me(+2)/Me}$ . Значение  $E^0_{Me(+2)/Me}$  возрастает в ряду  $Zn (-0,76V) \rightarrow Co (-0,23V) \rightarrow Cu (+0,34V)$ .

Данные тест-адсорбции представлены в виде гистограммы (рис. 1).

Определялась равновесная адсорбция пиридина, отнесенная к единице поверхности, при температуре  $25^{\circ}C$  (белые столбики - 1) и после выдерживания адсорбционных систем при  $50^{\circ}C$  в течение 15 мин. (серые столбики - 2). С повышением температуры на всех образцах адсорбция уменьшается. Разность  $\Gamma_s^* = \Gamma_s(1) - \Gamma_s(2)$  характеризует число слабых центров адсорбции, с которых пиридин десорбируется.

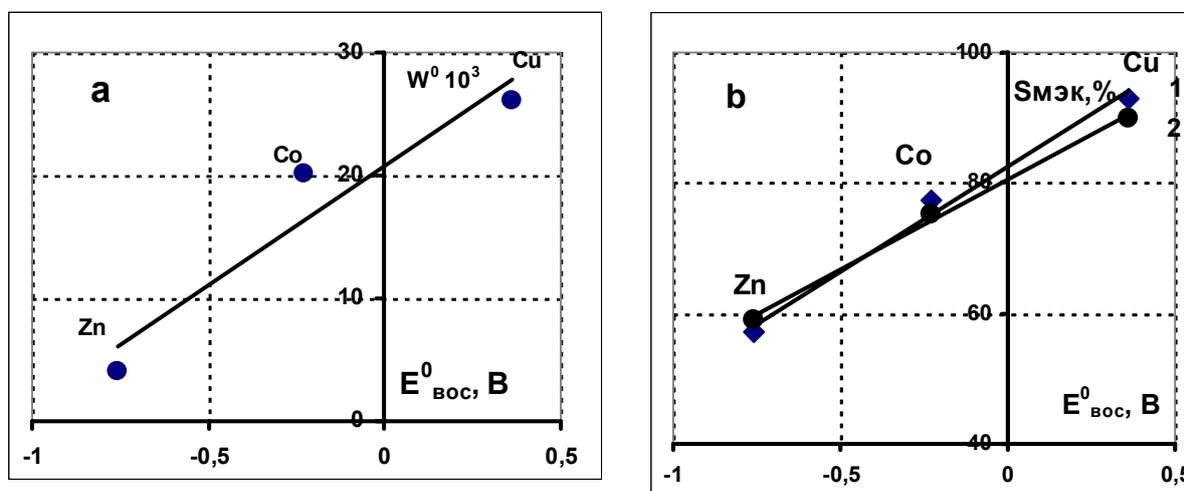


**Рис. 1.** Адсорбция пиридина (Py).



**Рис. 2.** Линейность между  $\Gamma_s^*$  и стандартным потенциалом восстановления  $M^{+2} \leftrightarrow M^0$

Как видно из **рис. 2**, количество слабосвязанного пиридина линейно увеличивается с ростом стандартного потенциала восстановления этих металлов. Для цинка  $E_{\text{вос}}^0 = -0,76$  В, для кобальта  $E_{\text{вос}}^0 = -0,23$  В, для меди  $E_{\text{вос}}^0 = +0,36$  В.



**Рис.3.** Корреляция между стандартными потенциалами восстановления Zn, Co, Cu и  
**a** - предэкспоненциальным множителем реакции дегидрирования,  
**b** – селективностью образования МЭК при 300°С на исходной (1)  
и на окисленной воздухом (2) поверхности  $\text{Na}_3\text{ZrM}(\text{PO}_4)_3$ , где  $M = \text{Zn}, \text{Co}, \text{Cu}$

На основании линейной корреляции числа слабых кислотных центров с потенциалами восстановления ионов-компенсаторов была проверена аналогичная связь  $E_{\text{вос}}^0$  и предэкспоненциального множителя ( $W_0$ ) реакции образования МЭК, который может характеризовать число центров, активных в реакции дегидрирования. Как видно из **рис. 3а** линейная корреляция действительно имеет место. Линейная корреляция наблюдается между стандартными потенциалами восстановления цинка, кобальта и меди и селективностью образования МЭК как на исходной, так и на окисленной поверхности (**рис. 3б**). Таким образом, совокупность полученных в нашей работе линейных соотношений, указывает, что лимитирующая стадия реакции дегидратации связана с изменением зарядового состояния активного центра тройного Na-Zr-фосфата, в который входит ион-компенсатор.

Литература:

- 1 Arsalane S., Kacimi M., Ziyad M., Coudurier G., Vedrin J.C. //Appl. Catal.A.-1994.- V.114.-P.243-256.

**OXIDATIVE DEHYDROGENATION OF PROPANE ON  $V_2O_5/TiO_2-SiO_2$** **Rudneva A.V., Khomenko K.N., Konovalova N.D.**Institute of Sorption and Problems of Endoecology NASU, Kiev, Ukraine  
E-mail: rudmail@km.ru**ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ДЕГИДРИРОВАНИЕ ПРОПАНА НА  $V_2O_5/TiO_2-SiO_2$** **Руднева А.В., Хоменко К.Н., Коновалова Н.Д.**Институт сорбции и проблем эндоэкологии НАН Украины, Киев, Украина  
E-mail: rudmail@km.ru

Каталитическое окислительное дегидрирование пропана в пропилен - одна из наиболее широко исследуемых реакций превращения n-алканов. Практическая значимость исследований состоит в перспективе замены эндотермических процессов их дегидрирования и крекинга, требующих периодической регенерации воздухом закоксовывающегося катализатора, на экзотермический процесс дегидрирования в присутствии кислорода - окислительное дегидрирование – ОДГ. Показано, что лучшие катализаторы ОДГ пропана – оксидные ванадий или молибден содержащие системы на носителях, которые оказывают существенное влияние на свойства активной фазы [1-4]. Однако, в присутствии кислорода селективность образования реакционноспособного пропилена резко снижается при высоких температурах реакции, необходимых для активации нейтрального пропана. Поэтому получаемые выходы пропилена редко достигают 35 % и не представляют пока промышленного интереса.

В этой работе в процессе ОДГ пропана исследована каталитическая активность чистого  $V_2O_5$  и нанесенного на  $TiO_2-SiO_2$  структуры разного состава и строения. Каталитические испытания проводились на смеси состава 5 об. %  $C_3H_8$  в смеси  $O_2-He$  при соотношении  $C_3H_8 : O_2 = 3-2:1$ , времени контакта ( $\tau$ ) 1-7 с. и температурах 300-650 °С. Оксид ванадия в количестве 1-20 вес. % наносился на поверхность образцов из раствора метаванадата аммония. Исследованы высокодисперсные аморфные порошки  $TiO_2$  ( $S_{уд}=45 \text{ м}^2/\text{г}$ ),  $SiO_2$  ( $S_{уд}=220 \text{ м}^2/\text{г}$ ), их смешанные составы ( $S_{уд} = 175-50 \text{ м}^2/\text{г}$ ). Выбрано оптимальное соотношение  $TiO_2-SiO_2$  и количество нанесенного оксида. Методом направленного гидротермального синтеза с органическими темплатами синтезированы микро- и мезопористые структуры  $TiO_2-SiO_2$  с содержанием диоксида титана таким же как в оптимальных аморфных системах и

удельной поверхностью их H-форм, соответственно 650 и 770 м<sup>2</sup>/г. Структуры идентифицированы методами рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии. Распределение пор по радиусам определено по изотерме адсорбции азота. Средний размер пор у синтезированного цеолита TS-1 составил 6 Å, у мезопористой структуры МТ - 40 м<sup>2</sup>/г.

Большинство авторов публикаций [5,6] по ОДГ пропана на оксидных V-катализаторах полагают, что активными центрами селективного образования пропилена являются изолированные высокодисперсные V<sup>5+</sup>-содержащие центры. При нарушениях изолированности центров с формированием цепочек связей V-O-V катализатор преимущественно образует продукты полного окисления – CO и CO<sub>2</sub>.

Однако, сопоставление хода зависимостей параметров реакции ОДГ пропана на свежеприготовленном, массивном V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> от температуры процесса (рис. 1) и скорости образования CO<sub>2</sub> при ее импульсном восстановлении пропаном от количества удаленного кислорода (рис.2) позволяют заметить, что в процессе повышения температуры реакции V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> непрерывно восстанавливается и что ошутимое увеличение выхода пропилена при росте селективности его образования происходит при приближении к состоянию равенства скоростей удаления кислорода с поверхности катализатора и подвода его из глубинных слоев оксида. При этих температурах также начинается заметный крекинг пропана с образованием продуктов деструкции – C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> и CH<sub>4</sub>, но степень превращения C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> падает.

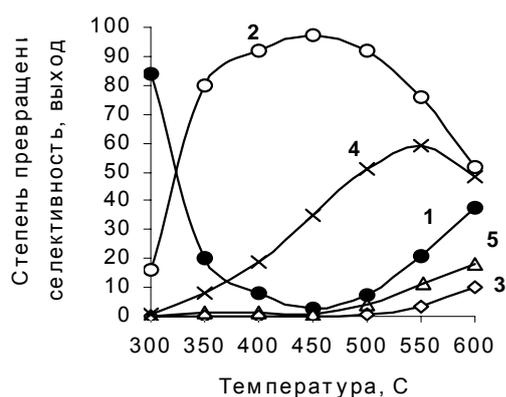


Рис. 1. Показатели процесса ОДГ пропана на массивном V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Селективности образования: 1 – C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 2 - CO<sub>x</sub>, 3 - C<sub>x</sub>H<sub>x</sub>. Степень превращения C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> – 4. Выход C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> – 5. τ = 2,5 с.

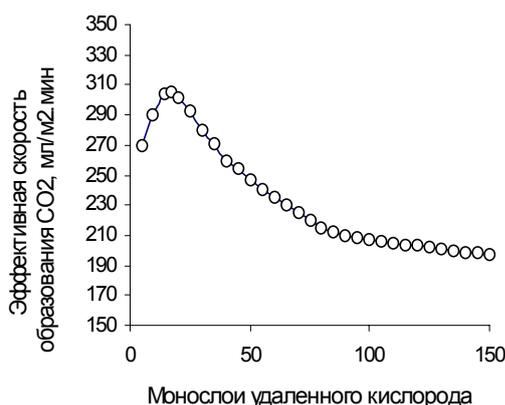


Рис. 2. Восстановление V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> импульсами пропилена по 1 мл при 450 °С.

Нанесение V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> на высокодисперсную аморфную систему TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> с оптимальным соотношением компонентов (рис. 3 а), по сравнению с массивным V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>,

## PP-I-41

меняет соотношение продуктов реакции ОДГ пропана на противоположное. Такой катализатор преимущественно образует пропилен и его выход при температурах реакции около 600 °С приближается к 50 моль. %. (При большем времени контакта – 4 с и соотношении  $C_3H_8:O_2=3:1$  выход пропилена достигает 52 моль. % при 575 °С ). Селективность по пропилену при увеличении температуры реакции проходит через максимум и начинает снижаться с повышением крекинга пропана, но степень его превращения при этом продолжают расти.

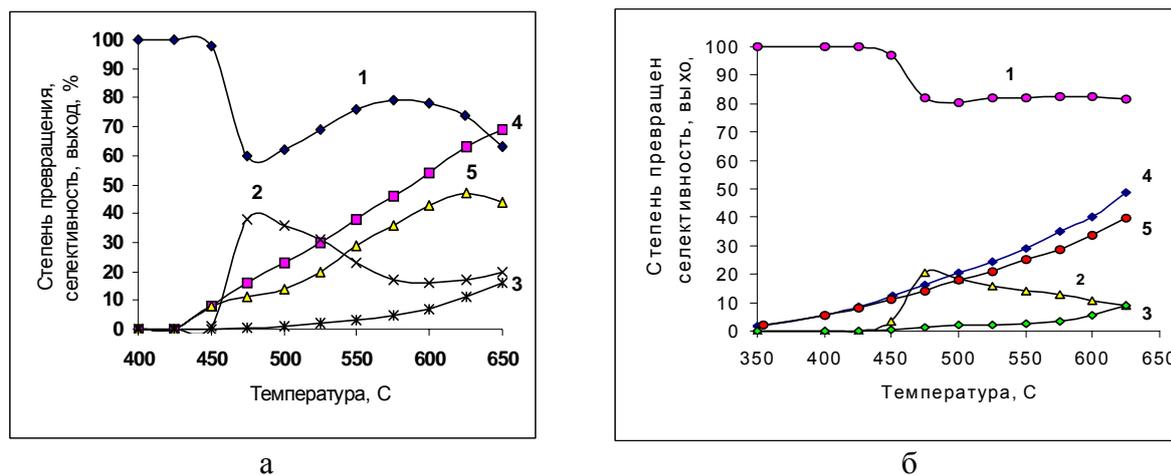


Рис. 3. Показатели процесса ОДГ пропана на  $V_2O_5$ / аморфный  $TiO_2-SiO_2$ - а и  $V_2O_5$ / мезопористый  $TiO_2-SiO_2$  - б. Селективности образования: 1 –  $C_3H_6$ , 2 -  $CO_x$ , 3 -  $C_xH_x$ . Степень превращения  $C_3H_8$  – 4. Выход  $C_3H_6$  – 5.  $C_3H_8:O_2 = 2:1$ .  $\tau = 2,5$  с.

При нанесении оксида ванадия на развитую поверхность мезопористой структуры  $TiO_2-SiO_2$  с таким же соотношением компонентов как в аморфной системе формируется катализатор (рис. 3 б), образующий пропилен с высокой и независимой от температуры реакции селективностью. Количество продуктов крекинга и полного окисления пропана существенно снижается. Нанесение оптимального количества активной фазы на мезопористую систему позволяет получить катализатор с таким же высоким выходом пропилена как и на аморфной.

В работе сделаны предположения об активных центрах системы  $V_2O_5/TiO_2-SiO_2$ , влиянии структуры и состава носителя на ее каталитические свойства и механизме образования на ней пропилена при ОДГ пропана.

### Литература:

- 1 Khodakov A., Olthof B., Bell A.T. et. al., J. Catalysis, 1999, **181**, 205
- 2 Matra G., Arena F., Coluccia S. et. al., Catalysis Today, 2000, **63**, 197
- 3 Watson B.R., Umit S., Ozkan U. S., Studies in Surface and Catalysis, 2000, **130**, 1883
- 4 Comite A., Sorrentino A., Capannelli G., et. al., J. Mol. Catal., 2003, A: Chem., **198**, 151
- 5 Pantazidis A., Auroux A., Herrmann J.-M., Mirodatos C., Catalysis Today, 1996, **32**, 81
- 6 Corma A., Lopez Nieto J.M. and Paredes N., J. Catalysis, 1993, **144**, 425

**THE EFFECT OF NO<sub>2</sub> ON DIESEL SOOT OXIDATION OVER PROMOTED MIXED OXIDES WITH FLUORITE- AND PEROVSKITE-LIKE STRUCTURES**

**Silchenkova O.N., Matyshak V.A., Sadykov V.A.<sup>1</sup>, Kuznetsova T.G.<sup>1</sup>, Korchak V.N.**

N.N. Semenov Institute of Chemical Physics RAS, Moscow, Russia

<sup>1</sup>Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia

E-mail: son@polymer.chph.ras.ru, matyshak@polymer.chph.ras.ru

**РОЛЬ ДИОКСИДА АЗОТА В ОКИСЛЕНИИ ДИЗЕЛЬНОЙ САЖИ НА КАТАЛИЗАТОРАХ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА И ФЛЮОРИТА**

**Сильченкова О.Н., Матышак В.А., Садыков В.А.<sup>1</sup>, Кузнецова Т.Г.<sup>1</sup>, Корчак В.Н.**

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва

<sup>1</sup>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

E-mail: son@polymer.chph.ras.ru, matyshak@polymer.chph.ras.ru

Проблема снижения выброса сажевых частиц в составе выхлопа дизельных двигателей требует разработки новых видов катализаторов и носителей. Научный подход к подбору эффективных катализаторов и пониманию природы их действия должен быть основан на информации о детальном механизме окисления сажевых частиц и механизме инициирования процесса окисления сажевых частиц.

Анализ литературных данных показывает, что основной проблемой в дожигании сажи является плохое качество контакта катализатор – сажа [1]. Одним из способов повышения эффективности процесса окисления сажи при плохом контакте может быть использование NO<sub>2</sub> в качестве газофазного интермедиата [2]. Считается, что NO, присутствующее в выхлопе, можно каталитически окислить до NO<sub>2</sub>, а NO<sub>2</sub> является более сильным окислителем, чем молекулярный кислород, за счет поставки в реакционную зону атомарного кислорода.

В настоящей работе проведено сравнительное изучение природы химических реакций, протекающих при каталитическом окислении сажевых частиц кислородом и NO<sub>2</sub>. В качестве катализаторов были использованы церий-циркониевые твёрдые растворы со структурой флюоритов, промотированные 20 мол.% Ca, F, Mn, Co, Bi, Nb и перовскиты La<sub>1-x</sub>Me<sub>x</sub>MnO<sub>3</sub> (Me=Ce, Bi, Fe, x=0.07-0.2), а также те же самые оксиды с нанесённой платиной Pt (0.2% вес.).

Активность катализаторов в процессе окисления сажи исследовали с помощью метода температурнопрограммируемого окисления (ТПО) в условиях плохого и хорошего контакта катализатора с сажей. Состав газовой смеси - (10,5% O<sub>2</sub> + 0,5%

## PP-I-42

$\text{NO}_2/\text{N}_2$  или 10%  $\text{O}_2/\text{N}_2$ , скорость подачи газовой смеси - 70 мл/мин, скорость программированного нагрева – 12 °С/мин, навеска – 300 мг катализатора +30 мг сажи (от дизельного двигателя городского автобуса “ИКАРУС”). Анализ кислорода на выходе из реактора осуществляли с помощью детектора по теплоте сгорания водорода. Дополнительный анализ продуктов горения сажи проводили с помощью ИК спектроскопии при пропускании продуктов горения через газовую кювету.

Для исследования взаимодействия реагентов ( $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}+\text{O}_2$ ) с поверхностью катализаторов использовались методы термопрограммированного восстановления (ТПВ) в водороде и термодесорбции (ТПД). Для изучения поверхностных форм  $\text{NO}_x$  проведение ТПД в проточных условиях в кювете-реакторе совмещали с измерением ИК спектров поверхностных комплексов (FTIR *in situ*).

Активность катализаторов сравнивали по температуре начала реакции, определенной либо по кривой поглощения кислорода, либо по кривой появления  $\text{CO}_2$  в газовой фазе. Сравнение результатов ТПО сажи в присутствии и в отсутствие  $\text{NO}_2$  для каждого катализатора показало, что в присутствии  $\text{NO}_2$  температура начала окисления сажи, как правило, значительно снижается, а количество кислорода, израсходованного на окисление сажи, существенно увеличивается.

Для выяснения роли  $\text{NO}_2$  в инициировании процесса горения сажи исследованы природа, термостабильность, скорости образования и разложения и состав продуктов разложения поверхностных комплексов, образующихся при взаимодействии ( $\text{NO}+\text{O}_2$ ) с поверхностью катализаторов.

В ИК - спектрах, полученных после адсорбции ( $\text{NO}+\text{O}_2$ ) на образцах катализаторов при комнатной температуре, основным является поглощение в области 1000-1620  $\text{cm}^{-1}$ , принадлежащее нитрит-нитратным структурам. В частности, в спектрах перовскитов, модифицированных  $\text{Bi}$ ,  $\text{Fe}$  наблюдаются полосы поглощения, относящиеся к двум формам поверхностных нитратов – слабосвязанной и прочносвязанной.

Обнаружена корреляция между температурой начала десорбции прочносвязанной формы нитратов и температурой начала реакции: чем выше температура десорбции этой формы, тем менее активен катализатор. Это связано со свойствами поверхностного кислорода катализаторов, роль которого заключается в образовании нитратных комплексов. Если этого кислорода мало - катализатор малоактивен, если свойства поверхностного кислорода таковы, что образующиеся нитратные комплексы чрезвычайно стабильны - катализатор проявляет активность при высоких температурах. На основании сопоставления активности катализаторов и данных методов ТПВ и ТПД

кислорода (с анализом синглетного кислорода в продуктах десорбции) сделан вывод, что для эффективного протекания реакции окисления сажи в присутствии  $\text{NO}_2$  наличие подвижного кислорода катализатора является необходимым, но недостаточным условием.

Анализ  $\text{NO}_2$  в продуктах горения сажи показывает, что концентрация  $\text{NO}_2$  в процессе ТПО проходит либо через один, либо через два максимума, причем отсутствие высокотемпературного пика характерно для активных образцов, тогда как в спектрах ТПД  $\text{NO}_x$  всегда наблюдаются и низкотемпературный, и высокотемпературный ( $>250$  °C) пики. Причиной этому является эффективное протекание окисления сажи, в котором участвуют образующиеся в результате разложения поверхностных нитратов молекулы  $\text{NO}_2$ . Кроме того, связь между температурой начала десорбции прочносвязанной формы нитратов и температурой начала реакции подтверждает факт участия нитратных комплексов в иницировании процесса окисления сажи.

Таким образом, иницирование процесса горения сажи в присутствии  $\text{NO}_2$  связано с активацией молекулы  $\text{NO}_2$  через образование при низкой температуре и разложение при высокой температуре прочносвязанных поверхностных нитратных комплексов. Получившаяся при их разложении активированная молекула  $\text{NO}_2$  вступает в реакцию с углеводородной частью сажевых частиц. За счет теплового эффекта этого процесса происходит локальный разогрев, который обеспечивает вступление в реакцию окисления сажи молекулярного кислорода.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 04-03-32985.

#### Литература:

- 1 *L.van Setten B.A.A., MaKKe M., Moulijn J.A.* Catal. Rev. 2001. V.43. P.489.
- 2 *D.Fino et.al.* J.Catal. 2003. V.217. P.367.
- 3 *Kuznetsova T.G., Sadykov V.A. et al.* Stud. Surf. Sci. Cat. 2002. V.143. P.659.

**PRETREATMENT EFFECT ON HDS ACTIVITY OF TiO<sub>2</sub> SUPPORTED  
HETEROPOLYMOBYBDATES**

**Spojakina A., Krалеva E., Jiratova K.<sup>1</sup>**

Institute of Catalysis, Bulgarian Academy of Sciences, 1113 Sofia, Bulgaria

<sup>1</sup>Institute of Chemical Process Fundamentals, Academy of Sciences of the Czech Republic,  
165 02 Prague 6, Czech Republic

E-mail: kiyky@ic.bas.bg

In recent years molybdenum Keggin heteropolycompounds have been extensively studied either active components of supported catalysts or as starting materials for preparation of oxide catalysts useful in various acid-base and redox processes [1]. Though well-defined heteropolycompounds can be identified in the supported catalysts with difficulties, their use in preparation of catalysts gives good results. Intrinsic multifunctionality of heteropolycompounds significantly enlarges their usage in different complex reactions. We have shown that polymolybdates also can be precursors of active phase of the hydrodesulfurization catalyst [2]. The opportunity of heteropolycompounds to preserve their structure after reduction makes them interesting to model these catalysts.

The TiO<sub>2</sub> supported catalysts were prepared by incipient wetness impregnation with aqueous solution of H<sub>3</sub>PMo<sub>12</sub>O<sub>40</sub> heteropolyacid and its Fe salt (samples HMoP and FeMoP, respectively). The samples contain 12 wt. % Mo and 0.5 wt.% Fe. Those were dried at 100 °C and calcined at 623 °C.

The catalysts were characterized by TPR, XPS, IR methods and tested in the thiophene conversion at 350°C. The catalysts were treated prior to catalysis tests at 350 °C 1 h in different reduction atmosphere (H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, H<sub>2</sub>+H<sub>2</sub>S).

IR spectra of the samples have shown the presence of different phases on the surface: anion of the initial compound, new-formed anion of titaniummolybdenum heteropolyacid and polymolybdates. The results have shown a strong interaction of the loaded compound with the support.

The promotor iron effect (HDS activity of the FeMoP sample increases two times in comparison to that of the HPMo one) is related most probably with increase of the Mo<sup>5+</sup>/Mo<sup>4+</sup> ratio in accordance to XPS and TPR data.

The run of the activity change with the time on stream and dependence on the used reducible atmosphere show occurrence of different active sites interrelated and changed during the time. The pretreatment by H<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S provides no stable HDS activity. In the beginning of the catalysis test of the samples pretreated with H<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S the thiophene

conversion proceeds with participation of  $\text{OH}^-$  and  $\text{SH}^-$  groups connected with  $\text{Mo}^{5+}$ , included in the heteropolyanion structure.

The highest and the most stable activity is reached after sulfidation of the samples with the  $\text{H}_2\text{S}+\text{H}_2$  mixture. The hydrogen in this mixture makes sulfidation easier than at the separated treatments. A more stable sulfided phase with an optimal  $\text{Mo}^{5+}/\text{Mo}^{4+}$  ratio is formed in this case in difference to the  $\text{H}_2$  and  $\text{H}_2\text{S}$  pretreatments.

The surface molybdenum and iron concentration increases after sulfidation of the samples with the  $\text{H}_2\text{S}+\text{H}_2$  mixture. The phosphorus also appears on the surface after a such sulfidation whereas there is no phosphorus in the oxide form of catalysts. This is related with a formation of new sites having Fe-P and Mo-P bond (XPS data). The formation of these sites also makes a contribution in the increase of activity and stability.

References:

- 1 I. V. Kozhevnikov, Catal. Rev.-Sci. Eng. 37 (1995) 311.
- 2 A. Spojakina, E. Krалеva, K. Jiratova, L. Petrov, Appl. Catal. A: Gen. 288 (2005) 10.

## NANOSIZE EFFECTS IN THE CO OXIDATION ON THE METAL OXIDE NANOPARTICLES

**Strizhak P.E., Kosmambetova G.R., Didenko O.Z., Slobodyanyuk I.O., Gritsenko V.I., Gavrilenko K.S.**

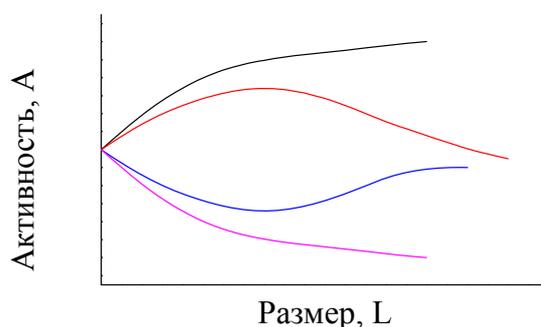
L.V. Pisarzhevskii Institute of Physical Chemistry NAS Ukraine, Kiev, Ukraine  
E-mail: Pstrizhak@hotmail.com

## НАНОРАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ В ОКИСЛЕНИИ СО НА НАНОЧАСТИЦАХ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ

**Стрижак П.Е., Космамбетова Г.Р., Диденко О.З., Слободянюк И.О., Гриценко В.И. Гавриленко К.С.**

Институт физической химии им. Л.В.Писаржевского НАН Украины, Киев, Украина  
E-mail: Pstrizhak@hotmail.com

Изучение зависимости функциональных свойств отдельных наночастиц, а также наночастиц, консолидированных в наносистемы, от их размера является важной и актуальной проблемой. При уменьшении размера наночастиц начинают доминировать квантово-размерные эффекты и, соответственно, проявляются новые свойства, не характерные для массивных твердых тел. Теоретический анализ, проведенный в рамках макрокинетических подходов, относительно влияния размера наночастиц или пор носителя на скорость гетерогенно-каталитических процессов показывает, что с увеличением размера каталитическая активность таких материалов может или монотонно увеличиваться/уменьшаться, или характеризоваться наличием одного экстремума - максимума/минимума (рис. 1).



$$A \propto L^{D_1} \propto k_0$$

$$k = k_0 \exp(ab^{D_F})$$

$$A \propto L^{D_1} \exp(aL^{D_2})$$

$$0 \leq D_1 \leq 6$$

$$-2 \leq D_2 \leq 2$$

Рис. 1. Кривые зависимости активности каталитической реакции (A) от размера частиц (L), полученные с использованием макрокинетических подходов, где D – степенные показатели.

При использовании квантово-химических расчетов с уменьшением размера наночастиц их активность изменяется скачкообразно, как это показано на рис. 2. для платины при уменьшении количества атомов в кластере.

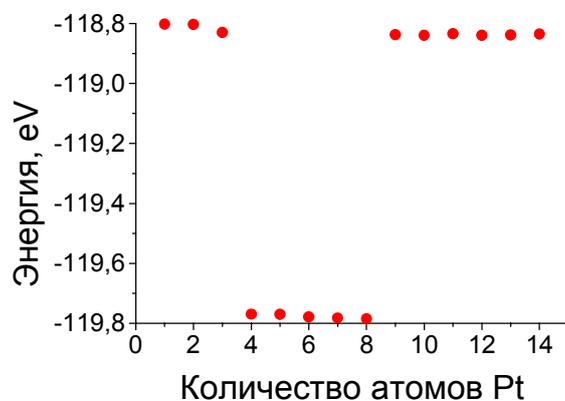


Рис. 2. Зависимость энергии активации от количества атомов в нанокластере платины, полученная с использованием квантовохимических расчетов.

В данной работе приведены результаты исследования зависимости каталитической активности в реакции окисления CO наночастиц оксидов ZnO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> от их размера. Катализаторы готовили путем нанесения на носитель предварительно синтезированных наночастиц активного компонента определенного размера.

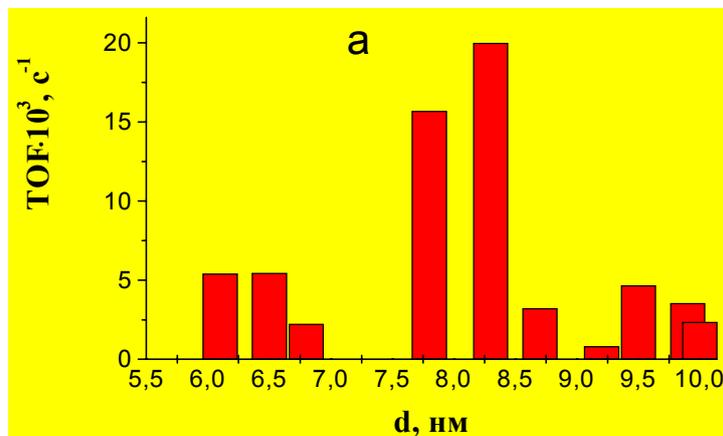
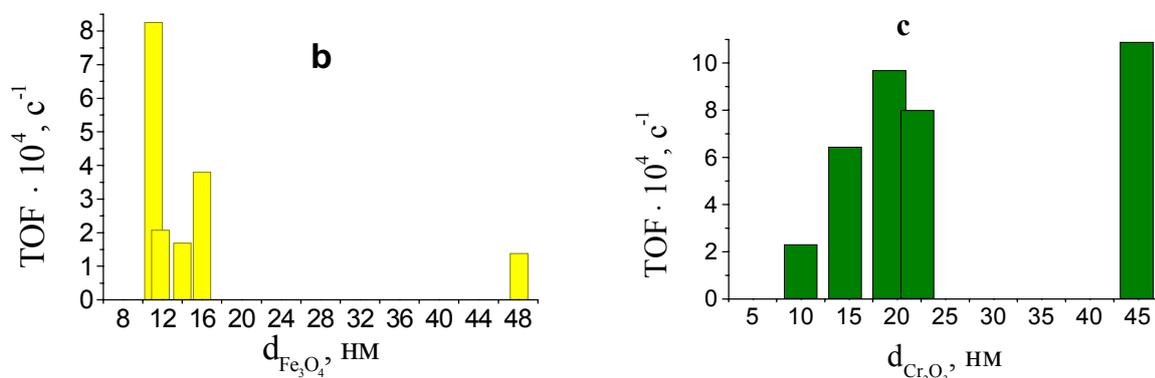


Рис. 3. Зависимость TOF от размера наночастиц оксидов металлов в катализаторах ZnO/MgO (a), Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(b), Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(c)

Активность катализаторов характеризовали «числом оборотов» (TOF, c<sup>-1</sup>) – количеством превращенных молекул CO на поверхностных атомах активных металлов в единицу времени (рис 3а, b, c). Размер наночастиц ZnO регулировали варьированием температуры и времени их выращивания в коллоидном растворе и характеризовали по “голубому сдвигу” полос поглощения в спектрах диффузного отражения. Катализаторы Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(b), Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(c) синтезировали путем термического разложения

## PP-I-44

ацетатных комплексов железа и хрома, их размер регулировали температурой конечного прогрева образцов, структуру и размер частиц определяли методом РФА.



Как видно из рисунка 3 (a, b, c) во всех случаях наблюдается скачкообразная зависимость активности оксидов металлов от размера их частиц, которая может быть проявлением как структурной чувствительности реакции окисления СО на оксидах железа и хрома, так и квантово-размерных эффектов, обнаруженных для наночастиц оксида цинка в диапазоне 5-10 нм [1].

*Работа выполнена при поддержке Государственного фонда фундаментальных исследований (грант № Ф7/278-2001) и целевой комплексной программы фундаментальных исследований НАН Украины (распоряжение Президиума НАН Украины от 01.07.2003 №404. проект №7-2003 «Разработка научных основ создания новых нанофазных катализаторов»)*

### References:

- [1] *Bahnemann D.W., Kormann C., Hoffmann M.R. // J. Phys. Chem. – 1987. – Vol. 91, № 14. – P. 3789-3798.*

## LIQUID-PHASE OXIDATION OF ALCOHOLS BY OXYGEN CATALYSED BY Ru-Co OXIDE

Stuchinskaya T.L., Musawir M., Kozhevnikova E.F., Kozhevnikov I.V.

Department of Chemistry, University of Liverpool, Liverpool, L69 7ZD, UK;  
E-mail: kozhev@liverpool.ac.uk

Bulk and supported on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> binary oxides Ru<sup>IV</sup>-Co<sup>III</sup> (Ru/Co = 1:1-1:2) are chemoselective catalysts for liquid-phase oxidation of saturated and unsaturated primary and secondary alcohols to aldehydes and ketones with O<sub>2</sub>. The catalysts can be separated by filtration and reused. No leaching of Ru or Co in solution was observed. The alcohol oxidation appears to occur by a non-radical mechanism, which may be viewed as an oxidative dehydrogenation of alcohols to form an aldehyde or ketone. H<sub>2</sub>-TPR data suggest that the cobalt is likely to enhance catalyst reoxidation by O<sub>2</sub> rather than to play a significant role in the alcohol dehydrogenation.

### Introduction

The oxidation of alcohols to aldehydes or ketones is an important route to fragrances, food additives and other organic intermediates. The development of effective heterogeneous catalytic systems for alcohol oxidation that use clean, inexpensive oxidants is of particular interest [1]. This work demonstrates that bulk and supported on  $\gamma$ -alumina binary oxides Ru<sup>IV</sup>-M (M = Co<sup>III</sup>, Fe<sup>III</sup> and Mn<sup>III</sup>; Ru/M = 1:1-1:2) are active catalysts for selective liquid-phase oxidation of saturated and unsaturated primary and secondary alcohols to aldehydes and ketones with O<sub>2</sub> [2,3].

### Results and discussion

The catalysts were prepared by co-precipitation and characterised by XRD, TGA and H<sub>2</sub>-TPR. The Ru-Co system showed the best performance. From XRD and TGA data, the Ru-Co oxide could be approximated as a hydrous binary oxide comprising the amorphous RuO<sub>2</sub> and crystalline cobaltic acid CoO(OH).

The bulk oxide is useful for catalyst characterisation. The alumina-supported Ru-Co oxide is much more efficient catalyst due to the isolation of Ru sites. The activated aromatic and allylic alcohols such as benzyl and cinnamyl alcohol are oxidised by O<sub>2</sub> (1 bar pressure, 100-110°C) with almost 100% yield of aldehydes in 15 min. The oxidation also proceeds easily when air is used instead of pure O<sub>2</sub>, although slower, as expected. Non-activated primary alcohols (e.g. 1-decanol) are more difficult to oxidise. They also give aldehydes in good yields, but over-oxidation to acids takes place. Addition of a radical scavenger, e.g. 2,6-

## PP-I-45

di-*t*-butyl-*p*-cresol, greatly improves the yield of aldehyde. This indicates that the over-oxidation occurs via a radical mechanism. The oxidation of 9-decenol occurs chemoselectively to 9-decenal without affecting the position of double bond. The catalyst can be reused without loss of selectivity, although with a gradual decrease in its activity. No leaching of Ru or Co in solution was observed. It should be noted that the alumina-supported Ru-Co catalyst shows the highest output in the oxidation of cinnamyl alcohol among the most efficient solid Ru catalysts. It has a turnover frequency of  $80 \text{ h}^{-1}$  at  $110^\circ\text{C}$  which is higher than those reported for Ru-Co-Al hydrotalcite ( $14 \text{ h}^{-1}$  at  $60^\circ\text{C}$ ), Ru-hydroxyapatite ( $6 \text{ h}^{-1}$  at  $80^\circ\text{C}$ ), Ru-Co(OH)<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> ( $10 \text{ h}^{-1}$  at  $60^\circ\text{C}$ ) and Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $27 \text{ h}^{-1}$  at  $83^\circ\text{C}$ ) [1].

The oxidation of alcohols to aldehydes and ketones in the Ru-Co oxide/O<sub>2</sub> system can be viewed as an oxidative dehydrogenation. There is evidence [3] that the Ru-catalysed oxidative dehydrogenation of alcohols is likely to occur via a non-radical mechanism through the formation of Ru<sup>IV</sup> alkoxide followed by  $\beta$  elimination of Ru hydride species to yield aldehyde or ketone and subsequent catalyst regeneration by O<sub>2</sub> (Fig. 1). H<sub>2</sub>-TPR data show that Co<sup>III</sup> practically does not affect the oxidising ability of RuO<sub>2</sub>. This suggests that the cobalt is likely to enhance catalyst reoxidation by O<sub>2</sub> rather than to play a significant role in the alcohol dehydrogenation [3].

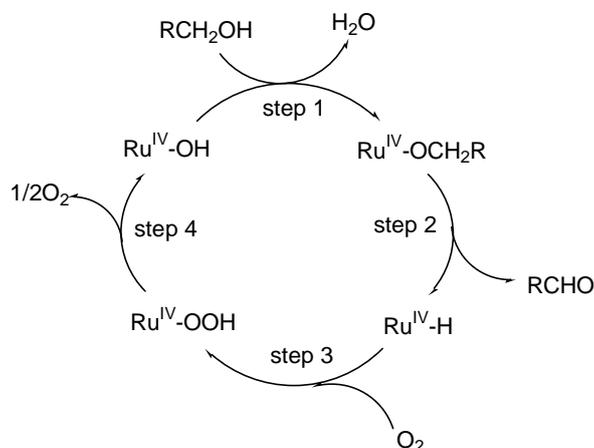


Fig. 1. Mechanism of alcohol oxidation catalysed by Ru<sup>IV</sup>.

### References:

- 1 T. Mallat, A. Baiker, *Chem. Rev.* 104 (2004) 3037.
- 2 M. Musawir, P.N. Davey, G. Kelly, I.V. Kozhevnikov, *Chem. Commun.* 2003, 1414.
- 3 T.L. Stuchinskaya, M. Musawir, E.F. Kozhevnikova, I.V. Kozhevnikov, *J. Catal.* 231 (2005) 41.

**IGNITION LIMITS LINKED TO METHANE OXIDATION IN WATER STEAM****Ivanova A.N., Karnaukh A.A.**Semenov Institute of Problems of Chemical Physics RAS, Chernogolovka, Russia  
E-mail: ivanova@icp.ac.ru**ПРЕДЕЛЫ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ ДЛЯ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА В ПАРАХ ВОДЫ****Иванова А.Н., Карнаух А.А.**Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка  
E-mail: ivanova@icp.ac.ru

В докладе рассматривается модель конверсии смесей  $\text{CH}_4 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$  в синтез-газ [1], учитывающая начальные стадии, существенные для определения области цепного воспламенения с помощью модификации метода пределов, специально разработанной для сложных химических систем [2]. Метод включает исследование схемы реакций с помощью программы, выделяющей критические и некритические фрагменты схемы, и вычисляющей вклады от них в критическое условие воспламенения. Само это условие формулируется как появление нулевого собственного значения матрицы Якоби соответствующей системы кинетических уравнений, линеаризованных на начальном условии.

Детерминант матрицы Якоби представляется в виде:  $\varphi = A - B$ , где  $A$  определяется вкладами от критических фрагментов схемы, а  $B$  - от некритических. Область воспламенения определяется неравенством  $\varphi > 0$ , и имеет вид, аналогичный критерию Семенова для разветвленных цепных реакций.

На основе приведенной ниже схемы реакций получена формула критического условия

**PP-I-46**

$$\varphi = A - B = 0,$$

$$A = \frac{k_2[\text{CH}_4]}{k_{14}} \left[ \frac{k_7[\text{O}_2]}{k_5[\text{M}]} + \frac{1}{1 + \frac{k_6[\text{H}_2\text{O}] + k_{10}}{k_{10}[\text{CH}_4]}} + \frac{k_8[\text{CH}_4]}{k_{11}} \left( \left( 1 + 2 \frac{k_7[\text{O}_2]}{k_5[\text{M}]} \right) \left( 1 + \frac{2}{1 + \frac{k_{13}}{k_9[\text{M}]}} \right) + \frac{2 + \frac{k_{14}}{k_2[\text{CH}_4]}}{\left( 1 + \frac{k_{12}}{k_6[\text{H}_2\text{O}] + k_{10}[\text{CH}_4]} \right)} \right) \right]$$

$$B = \left[ \frac{k_7[\text{O}_2]}{k_5[\text{M}]} + \frac{1}{1 + \frac{k_{10}[\text{CH}_4]}{k_6[\text{H}_2\text{O}] + k_{12}}} + \frac{k_{13}}{k_3[\text{O}_2]} \left( \left( 1 + \frac{k_2[\text{CH}_4]}{k_{12}} \right) \left( 1 + \frac{k_8[\text{CH}_4]}{k_{11}} \right) \left( 1 + \frac{k_7[\text{O}_2]}{k_5[\text{M}]} \right) \right) \right]$$

**Таблица.** Модель вхождения системы  $\text{CH}_4 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$  в область воспламенения при умеренных и высоких температурах

№	Реакции	$A_0$	$n$	$E_a$ , Примечания и ссылки
1	$\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{HO}_2$	$8.0\text{E}+13$	233.2 [3]	
2	$\text{HO}_2 + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$	$0.2\text{E}+13$	89.8 [4]	
3	$\text{CH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{OH}$	$0.3\text{E}+11$	50.2 [5]	
4	$\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{HCO}$	$2.0\text{E}+13$	159 «	
5	$\text{HCO} + \text{M} \rightarrow \text{CO} + \text{H} + \text{M}$	$2.4\text{E}+17$	71.1 «, $k^0$	
6	$\text{H} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH} + \text{H}_2$	$3.0\text{E}+81.6$	76.8 [6]	
7	$\text{HCO} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HO}_2 + \text{CO}$	$2\text{E}+13$	-0.4 0 [3]	
8	$\text{OH} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$7.95\text{E}+6$	1.9 11.3 «	
9	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{M} \rightarrow 2\text{OH} + \text{M}$	$7.5\text{E}+18$		190.2 [6] $k^0$
10	$\text{H} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2$	$0.125\text{E}+5$	3 36.8 «	
11	$\text{OH} \rightarrow \text{ГИБЕЛЬ}$	дифф. [4]		
12	$\text{H} \rightarrow \text{ГИБЕЛЬ}$	дифф. «		
13	$\text{CH}_3 \rightarrow \text{ГИБЕЛЬ}$	дифф. «		
14	$\text{HO}_2 \rightarrow \text{ГИБЕЛЬ}$	дифф. «		
15	$\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{ГИБЕЛЬ}$			

а)  $k = A_0 T^n \exp\left(\frac{-E}{RT}\right)$  единицы: см, с, моль; кДж; б)  $k_9$  по формуле  $k = \frac{k^\infty k^0 [M]}{k^\infty + k^0 [M]}$

Применение полученных результатов по пределам воспламенения к задаче фильтрационного горения исследуемых смесей ставит проблему более детального описания гетерогенных процессов на поверхности твердого пористого вещества.

Литература:

- 1 Костенко С.С., Полианчик Е.В., Карнаух А.А., Иванова А.Н. Манелис Г.Б. //Химическая физика, 2006, **25** (5) 53-63
- 2 Иванова А.Н, Тарнопольский Б.Л., Карнаух А.А. Кинетика и катализ, **38** (1997), №4. 485.
- 3 Манташян А.А. , Саркисян Л.А. //Химическая физика, 2000, **19** (2) 115-125
- 4 Веденеев.В.И., Гольденберг М.Я., и др. //Кинетика и Катализ, **29** (1988) 1297-1304.
- 5 Murray J. Thompson, Donald Lucas *et al.* // Combustion and Flame. 1994. **98**. 155-169
- 6 D L. Baulch,, C. J. Cobos, *et al.* // Combustion and Flame (1994) **98**: 59-79.

**COMBUSTIBILITY OF EPOXY-NOVOLAK COMPOSITIONS WITH CATALYTIC OXIDE NANOADDITIONS OF PHOSPHORUS AND TITANIUM**

**Trifonov S.A., Malygin A.A.**

St. Petersburg State Institute of Technology, Technical University, St. Petersburg, Russia  
E-mail: malygin@lti-gti.ru

**ГОРЮЧЕСТЬ ЭПОКСИДНО-НОВОЛАЧНЫХ КОМПОЗИЦИЙ С КАТАЛИТИЧЕСКИМИ ОКСИДНЫМИ НАНОДОБАВКАМИ ФОСФОРА И ТИТАНА**

**Трифонов С.А., Малыгин А.А.**

Санкт-Петербургский государственный технологический институт, технический университет, Санкт-Петербург  
E-mail: malygin@lti-gti.ru

Соединения фосфора, проявляющие при термическом воздействии каталитические свойства в процессах коксования и науглероживания поверхности полимеров, и оксиды титана, которые являются катализаторами дегидратации, находят применение в качестве замедлителей горения полимерных материалов [1-2]. При решении проблем снижения горючести полимеров необходимо учитывать не только различия в механизме каталитического действия этих соединений, но и способ введения огнегасящей добавки (поверхностная или объемная модификация).

В настоящем сообщении представлены результаты исследований по влиянию химического модифицирования на горючесть пенопласта марки ПЭН-И на основе эпоксидно-новолачного блоксополимера. В качестве модифицирующих реагентов использовали хлориды фосфора и титана. Формирование поверхности заданного состава осуществляли с применением химической нанотехнологии, основанной на принципах молекулярного наслаивания (МН) [3], по следующим направлениям: поверхностная обработка готовых изделий; химическое модифицирование поверхности наполнителя (оксид алюминия), входящего в состав полимера. Суть метода МН заключается в реализации в условиях максимального удаления от равновесия химических реакций на поверхности твердого тела между подводимыми извне реагентами и функциональными группами подложки. Горючесть образцов оценивали по времени зажигания, времени самостоятельного горения образца и потере массы при этом (метод "огневая труба").

В таблице представлены результаты испытаний на горючесть образцов пенопласта марки ПЭН-И, наполненных оксидом алюминия с фосфор- и титансодержащими группами на поверхности. Степень наполнения для всех композиций составляла 16 % масс.

Таблица 1.- Результаты испытаний на горючесть пенопласта марки ПЭН-И, наполненного фосфор- и титансодержащим оксидом алюминия.

N п/п	Способ введения огнегасящей добавки	Содержание в пенопласте, % масс.		Массовое соотношение элементов		Характеристики горючести		
		P <sup>5+</sup>	Ti <sup>4+</sup>	P/Al	Ti/Al	Время зажига ния, с.	Время сам.горе ния, с.	Потеря массы, %
1	-	-	-	-	-	6,5	220	50,0
2	Модификация поверхности Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> парами PCl <sub>3</sub> и H <sub>2</sub> O	0,69	-	0,47	-	7	60	23,5
3	Модификация поверхности Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> парами TiCl <sub>4</sub> и H <sub>2</sub> O	-	0,2	-	0,02	6	29	14,5
4	Модификация поверхности Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> парами TiCl <sub>4</sub> и H <sub>2</sub> O	-	0,63	-	0,07	7	21	12,3
5	Модификация ПЭН-И парами PCl <sub>3</sub> и H <sub>2</sub> O	0,1	-	-	-	10	55	8,6
6	Модификация ПЭН-И парами TiCl <sub>4</sub> и H <sub>2</sub> O	-	0,1	-	-	7	210	48,5
7	Объемное введение Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	-	6	103	55,6
8	Объемное введение TiO <sub>2</sub>	-	-	-	-	5	109	59,6
9	Введение мех. смеси Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> - TiO <sub>2</sub>	-	-	-	0,07	6	92	45,2

Как видно из данных таблицы, введение оксида алюминия, модифицированного соединениями фосфора и титана, приводит к снижению горючести материала (образцы 2, 3). При этом эффективность Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с титаноксидными структурами на поверхности оказалась выше, чем у образцов с фосфоркислородным покрытием (образцы 3, 4). Несколько иная картина влияния на горючесть наблюдается при введении титан- и

## РР-I-47

фосфорсодержащих добавок непосредственно на поверхность ненаполненных образцов пеноматериала путем обработки его парами  $PCl_3$  или  $TiCl_4$ . Испытания на горючесть показали более высокую эффективность ингибирующего действия фосфороксидных структур, введенных в поверхностный слой полимера. После проведения однократной обработки парами  $PCl_3$  (содержание фосфора в образцах - 0,1 % масс.) время зажигания составило 10 с., время самостоятельного горения – 55 с., потеря массы при горении – 8,6 % масс. (образец 5). Синтез титаноксидных группировок на поверхности ненаполненного материала не оказывает никакого влияния на его горючесть, которая соответствует исходному образцу (образец 6).

Полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что при решении проблемы снижения горючести полимера необходимо учитывать не только химическую природу замедлителя горения, но и способ его введения в материал. Огнезащитное действие фосфорсодержащих добавок более эффективно проявляется при введении их в поверхностный слой пеноматериала ПЭН-И, а оксида алюминия с титаноксидными структурами на поверхности при объемном введении наполнителя, что обусловлено различным механизмом огнегасящего действия оксидных соединений фосфора и титана. В сообщении рассмотрены механизмы каталитического действия вводимых нанодобавок.

В таблице также представлены результаты сравнительной оценки горючести пенопласта марки ПЭН-И, наполненного оксидами титана, алюминия, их механической смесью, а также оксидом алюминия с титансодержащими структурами на поверхности. Объемное введение в материал исходных оксидов не приводит к повышению огнестойкости пенопласта (образцы 7, 8). Очень незначительный эффект снижения горючести наблюдается при введении механической смеси оксидов алюминия и титана, близкой по составу к наполнителю, модифицированному методом МН (образец 9). Нанесение титаноксидных структур на развитую поверхность наполнителя и его объемное введение в композицию способствует снижению как времени самостоятельного горения, так и потери массы при горении полимера (образец 4).

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты 04-03-32048 и 05-03-08172)

### Литература:

- [1] Каталитические свойства веществ. Справочник./Под ред. Я.Б.Гороховатского. – Киев: Наукова Думка, 1977. – Т.IV. – 295 с.
- [2] Кодолов В.И. Замедлители горения полимерных материалов.- М.: Химия, 1980.- 224 с.
- [3] Малыгин А.А.// ЖПХ.- 1996.- Т.69, N 10.- С.1585-1593.
- [4] Трифонов С.А., Малыгин А.А.//Пласт.массы.- 1997.- № 5.- С.37-39.

## HYDROTHERMAL SYNTHESIS OF COBALT OXIDES IN SUB- AND SUPERCRITICAL WATER

**Trukhina A.I., Pavlov D.A., Savilov S.E., Lunin V.V.**

Chemistry Department, Moscow Lomonosov State University, Moscow, Russia

E-mail: pavlov@kge.msu.ru

## ГИДРОТЕРМАЛЬНЫЙ СИНТЕЗ ОКСИДОВ КОБАЛЬТА В СУБ- И СВЕРХКРИТИЧЕСКОЙ ВОДЕ

**Трухина А.И., Павлов Д.А., Савилов С.В., Лунин В.В.**

Химический факультет, Московский государственный университет

им. М.В. Ломоносова, лаборатория КГЭ

E-mail: pavlov@kge.msu.ru

Тенденцией современной химической науки является постоянно возрастающий интерес к наноматериалам в связи с их уникальными физико-химическими свойствами. Применение наночастиц в катализе открывает большие потенциальные возможности, поэтому разработка новых методов синтеза, позволяющих получать нанокристаллические гетерогенные катализаторы, является чрезвычайно актуальной задачей.

В данной работе рассматриваются перспективы использования воды в суб- и сверхкритическом состоянии для приготовления нанокристаллических оксидных катализаторов на основе оксидов кобальта:  $\text{CoO}$  и  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

Синтез катализаторов на основе  $\text{CoO}$  и  $\text{Co}_3\text{O}_4$  осуществляли с использованием оригинальной проточной установки, подробно описанной в работе [1]. В качестве исходного соединения для синтеза использовали ацетат кобальта  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \times 4\text{H}_2\text{O}$ . Водные растворы, содержащие требуемые соотношения солей металлов, подвергали быстрому гидролизу в суб- ( $T = 230^\circ\text{C}$ ,  $P = 250$  атм, время контакта: 8.5с) или сверхкритической воде ( $T = 380^\circ\text{C}$ ,  $P = 250$  атм, время контакта: 4.5с). Образующийся при гидролизе коллоидный раствор оксидов кобальта охлаждали до комнатной температуры, собирали на выходе из экспериментальной установки и упаривали на роторном испарителе, а также дополнительно высушивали при температуре  $100^\circ\text{C}$ .

Полученные продукты были охарактеризованы с помощью методов рентгеновской дифракции и электронной микроскопии. Изучено влияние концентрации исходного ацетата на получаемые продукты. Показано, что увеличение концентрации

## PP-I-48

$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  с 0.05M до 0.15M приводит к последовательному увеличению содержания  $\text{CoO}$  и уменьшению  $\text{Co}_3\text{O}_4$  в продуктах реакции. Это подтверждает гипотезу о зависимости состава получаемых продуктов от pH исходного раствора, которая, в свою очередь, обусловлена концентрацией основных ацетат-ионов  $(\text{CH}_3\text{COO})^{2-}$ .

Исследование каталитической активности полученных оксидов кобальта проводилось с использованием импульсного микрокаталитического метода [2] на примере реакции окисления CO. Эксперименты проводили в температурном интервале 200 – 400 °C. Показано, что каталитические свойства оксидов кобальта, приготовленных в сверхкритической воде, существенно изменяются по сравнению с образцами, полученными «керамическим» способом. Можно предположить, что данный факт обусловлен увеличением удельной поверхности «сверхкритических» образцов.

Таким образом, сверхкритическая вода открывает новые перспективы для приготовления катализаторов. Существенно, что вода в сверхкритическом состоянии неограниченно смешивается с кислородом и углеводородами, поэтому помимо приготовления катализаторов, значительный интерес представляет также осуществление в суб- и сверхкритической воде гомогенных и гетерогенных каталитических реакций. При этом следует ожидать, что катализаторы, полученные в неравновесных суб- и сверхкритических условиях, будут обладать необходимой стабильностью для работы в сверхкритических средах.

Работа выполнялась при финансовой поддержке РФФИ: грант 05-03-08165-офи\_a, а также гранта Министерства Науки МН 10/05.

### Литература:

- [1] Галкин А.А., Костюк Б.Г., Кузнецова Н.Н., Туракулова А.О., Лунин В.В., Поляков М. Кинетика и катализ, 2001, Т.42, №2, 1-10.
- [2] Galkin A.A., Kostyuk B.G., Lunin V.V., Poliakov M. Angew. Chem. Int. Ed. 2000. Vol.39. No.15. P.2738.

**DEHYDROCHLORINATION OF 1,2-DICHLOROETHANE IN THE GAS PHASE IN THE PRESENCE OF CARBON AND ZEOLITE CATALYSTS****Trushechkina M.A., Kurlyandskaya I.I.<sup>1</sup>, Flid M.R., Sidorenkova A.P.**

Scientific Research Engineering Center «Syntez», Moscow, Russia

<sup>1</sup>Federal Enterprise “Research Institute “Syntez”, Moscow, Russia

E-mail: mflid@yandex.ru

**ГАЗОФАЗНОЕ ДЕГИДРОХЛОРИРОВАНИЕ 1,2-ДИХЛОРЕТАНА В ПРИСУТСТВИИ УГЛЕРОДНЫХ И ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ****Трущечкина М.А., Курляндская И.И.<sup>1</sup>, Флид М.Р., Сидоренкова А.П.**

Научно-исследовательский инженерный центр «Синтез», Москва

<sup>1</sup>ФГУП НИИ «Синтез» с КБ, Москва

E-mail: mflid@yandex.ru

Сбалансированный по хлору процесс получения винилхлорида является наиболее распространенным методом получения этого важного мономера.

Целевой продукт – винилхлорид получают термическим пиролизом дихлорэтана при температуре 480-520 °С. Конверсия дихлорэтана в этих условиях составляет ~50 %.

Использование высоких температур при осуществлении процесса пиролиза в промышленных масштабах приводит к значительным энергетическим затратам, образованию продуктов осмоления и коксования, что требует периодического прожига печи, а также образованию побочных ацетилена, бутадиена, хлоропрена, метилхлорида, что снижает селективность процесса и ведет к увеличению расходных норм на углеводородное сырье.

Альтернативой термическому пиролизу является процесс каталитического дегидрохлорирования дихлорэтана, основное достоинство которого – возможность использования более низких температур (300-350 °С) при одновременном увеличении конверсии исходного дихлорэтана и снижении выхода побочных продуктов.

При создании процесса одной из важнейших задач является разработка и подбор высокоактивного, селективного и стабильного катализатора. В качестве объектов исследования были выбраны каталитические системы на основе активного угля, модифицированного  $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ , (КАУ) и на основе цеолита (КЦ).

Активные угли являются полифункциональными системами, включающими протонодонорные кислотные группы, расположенные на ребрах кристаллических плоскостей, основные, а также электроноакцепторные центры, существующие на

## PP-I-49

поверхности активного угля. Введение модифицирующей добавки  $\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$  позволило создать новые функциональные группы, в которых молекулы модификатора экранируют сильные кислотные центры носителя, заменяя их на кислотность новых центров, отвечающих за протекание основной реакции.

Катализатор КЦ представляет собой dealюминированный цеолит с высоким отношением  $\text{Si}/\text{Al}$ , при котором снижается концентрация кислотных центров, и модифицированный путем ионного обмена с моновалентными катионами калия и, в меньшей степени, натрия, что способствует образованию сильноосновных центров.

Проведенные исследования процесса дегидрохлорирования 1,2-дихлорэтана в присутствии каталитической системы КАУ показали, что уже при температуре 290-350 °С и времени контакта 10-25 секунд конверсия дихлорэтана составляет 97-99 %, при селективности образования целевого продукта – не менее 94 %. Продолжительность работы катализатора без снижения активности составляет более 850 часов. Основной примесью является этилен, селективность образования которого 4-6 %. Кроме этилена в продуктах реакции содержатся только транс- и цис-изомеры 1,2-дихлорэтилена.

Исследования процесса дегидрохлорирования 1,2-дихлорэтана в присутствии контакта КЦ показали, что конверсия дихлорэтана достигает 71-73 % лишь при температуре 390-450 °С, при этом время контакта составляет 15 секунд, а селективность образования винилхлорида – 82-84 %. Надо отметить, что с увеличением времени работы катализатора конверсия 1,2-дихлорэтана монотонно снижается и через 60 часов падает до уровня 30 %. Основной примесью также является этилен, однако, при проведении процесса при температурах выше 400 °С в продуктах реакции обнаружен ацетилен, образующийся в результате протекания вторичной реакции дегидрохлорирования винилхлорида. Кроме того, в продуктах реакции содержится гамма побочных полихлорэтанов и полихлорэтанов, включая винилиденхлорид (суммарное количество этих примесей составляет 1,5- 2 %).

Реакция дегидрохлорирования 1,2-дихлорэтана в винилхлорид протекает на кислотных центрах катализатора, на более сильных кислотных центрах идут параллельные реакции дехлорирования 1,2-дихлорэтана с образованием этилена, и дегидрохлорирования 1,1,2-трихлорэтана, приводящего к образованию цис- и транс-1,2-дихлорэтиленов. За образование винилиденхлорида ответственны основные центры поверхности катализатора. Полученные результаты процесса

дегидрохлорирования 1,2-дихлорэтана в присутствии каталитической системы КАУ, свидетельствуют об отсутствии основных центров в данном катализаторе.

Выделившийся хлористый водород прочно адсорбируется на основных центрах, причем, свободные гидроксильные группы взаимодействуют с хлористым водородом лишь при температуре около 400 °С, что соответствует условиям реакции дегидрохлорирования 1,2-дихлорэтана в присутствии контакта КЦ. Внедрение хлора на поверхность катализатора приводит, с одной стороны, к блокировке первичных кислотных центров, с другой – к генерированию новых кислотных центров и дезактивации основных центров, что подтверждается снижением содержания винилиденхлорида в продуктах реакции, проводимой в присутствии катализатора КЦ.

Кроме того, дезактивация катализатора КЦ происходит за счет разложения 1,2-дихлорэтана до атомарного углерода, который блокирует активную поверхность катализатора, что, в свою очередь, приводит не только к снижению активности катализатора в реакции дегидрохлорирования дихлорэтана за счет уменьшения числа активных центров, но и к изменению селективности процесса.

Таким образом, проведенные комплексные исследования позволили разработать перспективную каталитическую систему на основе активированного угля, модифицированную специальной добавкой. После 800 часов работы катализатора в условиях процесса образования на поверхности углеродных отложений, снижающих активность катализатора, не обнаружено.

Сравнительный анализ двух каталитических систем на основе активированного угля и цеолита показал, что наилучшими эксплуатационными характеристиками обладает катализатор на основе активированного угля и этот катализатор может быть рекомендован для разработки технологии процесса получения винилхлорида каталитическим дегидрохлорированием дихлорэтана.

**INVESTIGATION OF Mo-CONTAINING THERMOSTABLE CATALYST FOR SELECTIVE OXIDATION OF METHANE TO FORMALDEHYDE**

**Tungatarova S.A., Savelieva G.A., Popova N.M., Sass A.S., Dossumov K.**

D.V. Sokolsky Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry MS&HE RK, Almaty, Kazakhstan

E-mail: tungatarova58@mail.ru

**ИССЛЕДОВАНИЕ МОЛИБДЕНСОДЕРЖАЩЕГО ТЕРМОСТАБИЛЬНОГО КАТАЛИЗАТОРА СЕЛЕКТИВНОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА В ФОРМАЛЬДЕГИД**

**Тунгатарова С.А., Савельева Г.А., Попова Н.М., Сасс А.С., Досумов К.**

Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского Министерства образования и науки Республики Казахстан, Алматы, Казахстан

E-mail: tungatarova58@mail.ru

Исследования 1-20%-ных нанесенных катализаторов на основе гетерополисоединений (ГПК) Мо показали, что при варьировании содержания  $\text{CH}_4$  от 10 до 45 об.%,  $\text{O}_2$  от 5 до 22,6%, а также паров воды от соотношения  $\text{CH}_4:\text{H}_2\text{O}=1:0,25$  до  $1:0,60$  оптимальным является соотношение  $\text{CH}_4:\text{H}_2\text{O}:\text{O}_2=1:0,53:0,45$ . Установлено, что низкопроцентные образцы являются наиболее активными. За счет мелкодисперсного распределения ГПК на носителе (образцы рентгеноаморфны) предполагается образование структур взаимодействия «фрагмент ГПК-носитель», о чем судим, во-первых, по отсутствию на кривой ДТА экзоэффекта при 633 К, соответствующего распаду индивидуальной ГПК. В случае высокопроцентных образцов (>10 %) и массивной ГПК наблюдается вышеуказанный экзоэффект. Во-вторых, по совпадению в ИК-спектрах п.п. низкопроцентной ГПК и носителя при сдвиге характеристик на  $1-20 \text{ см}^{-1}$  в область более высоких частот поглощения (таблица 1) и, в третьих, по сдвигу пиков ТПВ в область более высоких температур вследствие увеличения прочности связи структурного кислорода. Для высокопроцентных катализаторов характерна бидисперсность активного ГПС: наличие фазовой ГПК наряду со структурой взаимодействия «фрагмент ГПК-носитель». Активность определяется наличием на поверхности ГПК, причем содержание ее не должно превышать определенного критического значения.

Таблица 1. Полосы поглощения, характерные для Кеггиновской структуры и для образцов катализаторов с различным содержанием активного компонента

Тип связи	100%	20%	15%	10%	5%	2,3%	10% с вычит. носителя
Mo-O-Mo	780	810	810	810	810	820	815
Mo/O\Mo	870	-	-	-	-	-	-
Si-O-Mo	915	925	925	920	920	920	920
Mo=O	960	960	960	пл.960	пл.960	пл.960	пл.960

Для определения, кислотные центры какой силы принимают участие в реакции и каково их энергетическое распределение, использована методика определения электроноакцепторных свойств поверхностных центров по адсорбции различных полиароматических углеводородов. Молекулы с меньшим потенциалом ионизации (ПИ) образуют катион-радикалы как с сильными, так и с более слабыми активными центрами. Это позволило определить по разнице между количеством адсорбированных радикалов с меньшим и большим ПИ количество центров, принадлежащих определенному энергетическому интервалу. Установлено, что кислотные центры, активные в реакции, лежат в области ПИ=7,4-8,12 эВ. Также показано, что выход  $\text{CH}_2\text{O}$  изменяется симбатно с изменением содержания I и II форм кислорода, свойственных наличию ГПК на поверхности образцов и определенных по методу ТПВ водородом.

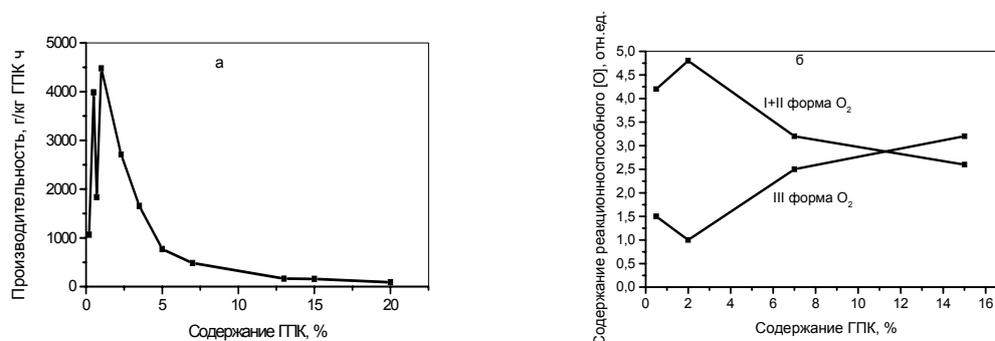


Рис. 1. Влияние содержания ГПК на носителе на производительность процесса (а) и содержание реакционноспособного кислорода (б).

Установлено, что лучшими катализаторами явились нанесенные на Si-содержащие носители, что объясняется наличием на их поверхности больших количеств гидроксильных групп, которые обуславливают высокую протонную кислотность поверхности, а также наличием Si как в носителе, так и в активной фазе, что предопределяет как бы «сшивку» при взаимодействии  $[\text{SiMo}_{12}]$ -ГПК с катионами  $\text{Si}^{4+}$  носителя, взаимодействия ГПК с поверхностными OH-группами алюмосиликата или  $\text{SiO}_2$ . Это следует из данных об уменьшении концентрации Si-OH групп при нанесении

## PP-I-50

ГПК. В результате исследований установлено, что активность процесса определяется наличием на поверхности носителя ГПК или гетерополиподобной структуры. При разрушении структуры на поверхности остаются оксиды, активность которых в синтезе формальдегида невелика, процесс изменяет направление в сторону образования  $C_2$ - $C_3$ -углеводородов. Присутствие водяных паров в смеси, повышая выход  $CH_2O$ , в некоторой степени стабилизирует катализатор, так как происходит разработка активности катализатора после паро-воздушной обработки их между опытами и увеличение длительности эксплуатации катализатора в присутствии паров воды в отличие от аналогичного по составу оксидного катализатора. Стабильность катализаторов подтверждена методами ИКС, ЭСДО и ТПВ. 2 и 10%-ные образцы катализаторов, обработанные в паро-воздушной смеси при 873К, сохраняли характерные п.п. Кеггиновской структуры ( $820, 925\text{ см}^{-1}$ , но исчезало слабое плечо при  $960\text{ см}^{-1}$ ), и п.п.з. при 390 нм (ЭСДО). Это позволило предположить, что для других образцов в интервале 2-10 % ГПК при температурах до 873К на поверхности сохранялись структуры ГПК. В то же время эти данные свидетельствуют об изменениях в структуре нанесенных катализаторов. В этом случае, скорее всего, образуется дегидратированная ГПК, связанная с поверхностью носителя. Это большой стабилизирующий фактор, так как известно, что массивная ГПК разлагается при 633 К.

Высокая стабильность низкопроцентных катализаторов на основе ГПК объясняется тем, что в низкопроцентных образцах поверхность носителя покрыта ГПК (близкое к монослойному, высокодисперсное покрытие –  $0,8\text{ Мо/нм}^2$ , где происходит взаимодействие с носителем). В высокопроцентных катализаторах на поверхности образуется массивная ГПК, которая блокирует носитель и слой с тесным взаимодействием «ГПК-носитель». В условиях эксперимента образцы с высоким содержанием ГПК подвергаются разрушению с образованием оксидов на поверхности. Стабильность катализатора в этом случае определяется свойствами массивной, термически неустойчивой ГПК. Низкопроцентные образцы, как показано методами ИКС, ДТА, ЭСДО и ТПВ, являются термоустойчивыми в результате взаимодействия «ГПК-носитель» и паро-воздушной обработки (пар необходим и для сохранения структуры ГПК). Таким образом, на стадии получения  $CH_2O$  из метана при вышеуказанных температурах катализатор, вероятно, не изменяет структуру, наблюдается только переход  $Mo^{6+}$  в  $Mo^{5+}$  [1, 2]. Реокисление этого катализатора кислородом газовой фазы или кислородом с парами воды приводит к (773-873 К)

исчезновению в спектрах ЭПР сигналов  $Mo^{5+}$  и возвращению по РФА, ИКС, ТПВ параметров, характерных для Кеггиновской структуры ГПК [2].

Литература

- 1 Климчук Е.Г., Шелимов Б.Н., Казанский В.Б. // Кинетика и катализ. 1985. Т.26. №2. С.396.
- 2 Тунгатарова С.А., Савельева Г.А., Сасс А.С., Досумов К. // Межд. симп. Химич. наука как основа разв. химич. промышл. Казахстана в XXI веке. Тез. докл. Алматы. 2001. С.196.

**NEW SLURRY-PHASE HYDROXIDE-BASED CATALYTIC SYSTEMS FOR  
MULTICOMPONENT PROCESSES**

**Fedorova O.V., Kharchuk V.G., Zhidovinova M.S., Rusinov G.L., Petrov L.A.**

Institute of Organic Synthesis of RAS, Urals Branch, Ekaterinburg, Russia  
E-mail: kox@ios.uran.ru

**НОВЫЕ НАНОДИСПЕРСНЫЕ ЭЛЕМЕНТОКСИДНЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ  
СИСТЕМЫ ДЛЯ МУЛЬТИКОМПОНЕНТНЫХ ПРОЦЕССОВ**

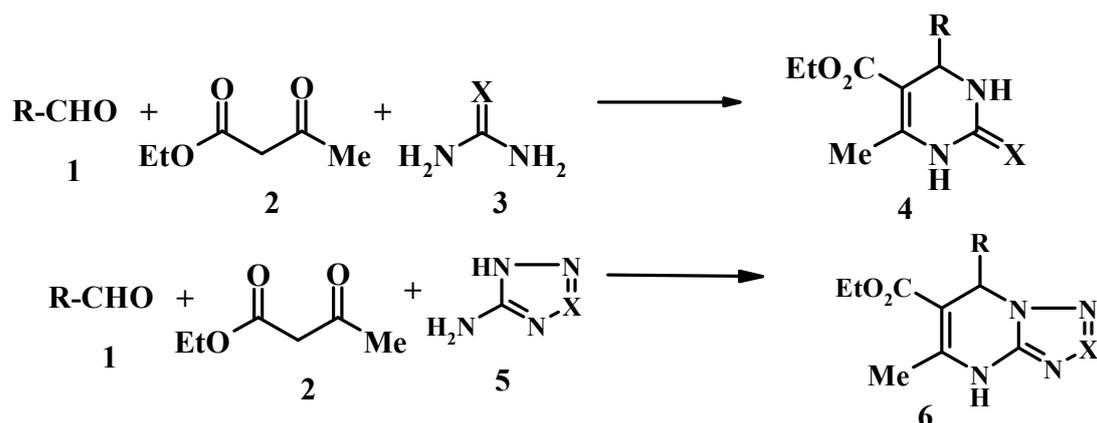
**Федорова О.В., Харчук В.Г., Жидовинова М.С., Русинов Г.Л., Петров Л.А.**

Институт органического синтеза УрО РАН, Екатеринбург  
E-mail: kox@ios.uran.ru

Гидрогели оксидов элементов являются перспективными катализаторами органических реакций, поскольку обладают уникальными свойствами: высокой подвижностью организованной структурной сетки, доступностью центров во всем объеме реакционного пространства, повышенной химической стабильностью, способностью реализовывать интенсивный тепло – и массообмен при отсутствии хрупкого разрушения, легкостью отделения от продуктов реакции и возможностью многократной регенерации.

Нами впервые показано, что гидрогели оксидов элементов (Si, Zr, Ti) могут выступать в качестве катализаторов многокомпонентной реакции Биджинелли. Это – перспективное, интенсивно развивающееся направление органического синтеза, что обусловлено широким спектром полезных свойств замещенных дигидропиримидинов, получаемых по этой реакции.

Нами продемонстрирована эффективность воздействия указанных гелей в процессах получения как замещенных дигидропиримидинов **4**, так и в синтезе замещенных дигидроазолопиримидинов **5**. Гидрогели оксидов элементов позволяют избежать использования соляной кислоты, приводящей к побочным продуктам, а также увеличить выход и чистоту целевых продуктов.



Методом ИК спектроскопии исследован процесс адсорбции участников мультикомпонентных реакций на поверхности гидрогеля. Показано, что ориентация реагентов мультикомпонентного синтеза на поверхности гидрогелей оксидов элементов реализуется с участием карбонильных фрагментов для ацетоуксусного эфира **2**, ароматического кольца и карбонильных фрагментов для бензальдегида **1**, адсорбция аминотриазола **3** осуществляется за счет атомов азота цикла. Особенности расположения реагентов на активных центрах гидрогеля вызывают поляризацию связей функциональных групп, что в свою очередь приводит к повышению их реакционной способности в исследуемых реакциях.

*Работа выполнена при поддержке Президиума РАН (проект «Сорбенты и катализаторы с применением нанокристаллических металлов и их оксидов»); Korea Atomic Energy Research Institute (contract 05/3K «New catalysts on the basis of copper nanooxides in synthesis of cardiotropic drugs as an analogue of nifedipine»).*

**THE INFLUENCE OF THE MODIFYING BY YTTRIUM OR LANTHANUM OXIDES ON SURFACE PROPERTIES OF CERIA-ZIRCONIA SOLIDS****Kharlanov A.N., Lunin V.V.**

Chemical Department, Moscow Lomonosov State University, Moscow, Russia

E-mail: kharl@kge.msu.ru

**ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ОКСИДОМ ИТТРИЯ ИЛИ ЛАНТАНА НА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТИ ЦЕРИЙ-ЦИРКОНИЕВЫХ СЛОЖНЫХ ОКСИДНЫХ СИСТЕМ****Харланов А.Н., Лунин В.В.**

Химический факультет, Московский государственный университет

им. М.В. Ломоносова, Москва

E-mail: kharl@kge.msu.ru

Сложные оксидные системы  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  широко применяются как компонент так называемых трехмаршрутных катализаторов ("three-way catalysts" TWC) способных одновременно нейтрализовывать CO, углеводороды и  $\text{NO}_x$ . Высокая каталитическая активность этих систем сочетается с высокой термической стабильностью и высокой емкостью по кислороду (oxygen storage capacity OSC) [2, 3], благодаря которой эти системы могут работать как буфер кислорода в моменты быстрых колебаний состава выхлопной смеси. Как было установлено, допирование малым количеством гетеровалентных ионов, например  $\text{Y}^{3+}$  или  $\text{La}^{3+}$ , позволяет стабилизировать предпочтительную кубическую модификацию при относительно низком содержании церия ( $\leq 30\%$  mol) и сильно влияет на способность церия к восстановлению [4].

В нашей работе методами ИК-спектроскопии диффузного отражения и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии исследованы изменения свойств поверхности  $(\text{Y},\text{La}_{0.1})\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_{2-y}$  ( $x=0.1\div 0.7$ ) сложных оксидных систем в процессе циклической окислительно-восстановительной обработки.

Введение третьего компонента ( $\text{Y}_2\text{O}_3$  или  $\text{La}_2\text{O}_3$ ) в церий-циркониевую оксидную систему способствует формированию более однородной кристаллической структуры сложной оксидной системы и, как следствие, формированию более упорядоченной структуры поверхности. В то же время, по данным ИК-спектроскопии гидроксильного покрова с сочетанием с данными РФЭС, концентрация допирующего элемента (Y или La) не одинакова в объеме и на поверхности тройных систем. Обогащение поверхности трехвалентными катионами имеет место в случае иттрий-допированных твердых

растворов. Концентрация катионов лантана на поверхности лантан-допированных образцов напротив, ниже, чем в объеме (табл.1). Такое различие можно объяснить различными ионными радиусами  $Y^{3+}$  и  $La^{3+}$ .

Циклическая окислительно-восстановительная обработка при температуре не выше 1220 К не приводит к значимым изменениям объемных свойств твердых растворов, однако поверхность и приповерхностный слой испытывают изменения при такой обработке. Согласно данным КР-спектроскопии в ходе восстановительной обработки катализатора при температуре  $T < 1220$  К отмечается значительное разупорядочение кислородной подрешетки, а по данным РФЭС восстановление с последующим реокислением приводит к сегрегации катионов церия на поверхности твердого раствора  $Y_{0.1}Ce_{0.3}Zr_{0.6}O_{2-\delta}$

Данная работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований РАН (номер проекта 04-03-32869).

Табл. 1. Соотношение концентраций катионов на поверхности свежеприготовленных образцов.

Образец	Y(La)/Zr	
	стехиометр.	РФЭС
$Y_{0.1}Ce_{0.1}Zr_{0.8}O_{2-\delta}$	0.13	0.16
$La_{0.1}Ce_{0.1}Zr_{0.8}O_{2-\delta}$	0.13	0.09
$Y_{0.1}Ce_{0.3}Zr_{0.6}O_{2-\delta}$	0.17	0.26
$La_{0.1}Ce_{0.3}Zr_{0.6}O_{2-\delta}$	0.17	0.12

Литература:

- 1 J. Kaspar, P. Fornasiero, M. Graziani. *Catalysis Today* 50 (1999) 285-298.
- 2 T. Murota, T. Hagesawa, S. Aozasa, H. Matsui, M. Motoyama. *J. Alloys Compounds* 193 (1993) 298.
- 3 P. Fornasiero, R. Di Monte. *J. Catal.* 151 (1995) 168-177.
- 4 L.N. Ikryannikova, A.A. Aksenov, G.L. Markaryan, G.P. Murav'eva, B.G. Kostyuk, A.N. Kharlanov, E.V. Lunina. *Applied Catalysis A: General* 210(1-2) (2001) 225-235.

**CATALYTIC ACTIVITY OF MIXED TITANIUM-SILICA DIOXIDE HYDROGELS  
IN REACTIONS OF OXIDIZING LIQUID-PHASE DEHYDROGENATION**

**Kharchuk V.G., Yanchenko M.Yu.<sup>1</sup>, Buldakova L.Yu.<sup>1</sup>, Koryakova O.V., Petrov L.A.**

Institute of Organic Synthesis UB RAS, Ekaterinburg, Russia  
<sup>1</sup>Institute of Solid State Chemistry UB RAS, Ekaterinburg, Russia  
E-mail: kox@ios.uran.ru, Yanchenko@ihim.uran.ru

**КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ СМЕШАННЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ  
ДИОКСИДОВ ТИТАНА И КРЕМНИЯ В РЕАКЦИЯХ ЖИДКОФАЗНОГО  
ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ**

**Харчук В.Г., Янченко М.Ю.<sup>1</sup>, Булдакова Л.Ю.<sup>1</sup>, Корякова О.В., Петров Л.А.**

Институт органического синтеза УрО РАН, Екатеринбург  
<sup>1</sup>Институт химии твёрдого тела УрО РАН, Екатеринбург  
E-mail: kox@ios.uran.ru, Yanchenko@ihim.uran.ru

В настоящей работе исследована каталитическая активность бинарных гидрогелей на основе диоксидов титана и кремния формулы  $TiO_2 \cdot x SiO_2$  (где  $x = 0.11, 0.26, 0.29, 0.43, 0.51, 0.60, 0.73, 0.88$  моль) в модельных реакциях жидкофазного окислительного дегидрирования гидроксиаренов с участием кислорода воздуха, ионов  $Cu^{2+}$  и перекиси водорода. Выявленные зависимости начальных скоростей окисления субстрата кислородом и ионами меди от состава вводимых в сферу реакции гелей, имеют сложный немонотонный характер (1), (2) и подобны кривым (3) – (6) в координатах: потенциал восстановления  $Ti^{4+}$ ,  $Si^{4+}$  смешанных гелей (3), (4); потенциал восстановления ионов  $Cu^{2+}$ , интеркалированных в гели (5); потенциал электрохимического окисления субстрата в присутствии гелей (6) — состав гелей. Вид кривой (7) скорость окисления гидроксиарена перекисью водорода — состав гелей соответствует относительному содержанию в них гидроксильных фрагментов (8).

Проведён компаративный анализ спектральных характеристик Si – O – Ti связей, относительного содержания кислородно – водородных группировок смешанных гелей (по данным ПМР широких линий) и скоростей окислительного дегидрирования в присутствии последних.

*Работа выполнена при поддержке Президиума РАН (проект «Сорбенты и катализаторы с применением нанокристаллических металлов и их оксидов»).*

**OXIDATIVE CONVERSION OF METHANE OVER MODIFIED ZIRCONIA****Shashkova T.K., Kantserova M.R., Orlyk S.N.**L.V. Pisarzhevsky Institute of Physical Chemistry NAS Ukraine, Kyiv, Ukraine  
E-mail: tatianaukr@ukr.net**ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ МЕТАНА НА МОДИФИЦИРОВАННОМ  
ДИОКСИДЕ ЦИРКОНИЯ****Шашкова Т.К., Канцерова М.Р., Орлик С.Н.**Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского НАН Украины, Киев, Украина  
E-mail: tatianaukr@ukr.net

Аноды прямого окисления углеводородного топлива (природного газа) – новое направление применения концепций окислительного гетерогенного катализа в твердооксидных топливных элементах (ТОТЭ). Композиты на основе твердого кислородпроводящего электролита – иттрийстабилизированного диоксида циркония (YSZ), модифицированные переходными металлами, являются активными электродами–катализаторами в процессах окислительного превращения метана [1].

В [2, 3] показано, что Cu, Ni, Co и их бинарные композиции, нанесенные на YSZ, являются эффективными анодными материалами в ТОТЭ прямого окисления углеводородного топлива, а добавка  $\text{CeO}_2$  обеспечивает электронную и ионную проводимость.

В данной работе исследованы нанокompозиты на основе иттрийстабилизированного диоксида циркония и оксидов переходных металлов (Cu, Co, Ce) в реакции парциального окисления метана в температурном интервале 600 – 800 °C, характерном для работы среднетемпературных ТОТЭ.

Катализаторы приготовлены пропиткой YSZ по влагоемкости водными растворами соответствующих нитратов с последующей сушкой при 100 °C и прокаливании при 550 °C в течение 5 ч. Содержание  $\text{M}_x\text{O}_y$  (M = Cu, Co, Ce) в образцах 5–20% масс. (в пересчете на металл).

Каталитические свойства образцов исследовали в проточном кварцевом реакторе при атмосферном давлении и объемной скорости газовой смеси 1200 ч<sup>-1</sup> с хроматографическим анализом реагентов (детектор по теплопроводности). Образцы катализаторов (1 см<sup>3</sup>, фракция 1-2 мм) тренировали перед катализом в окислительной

## PP-I-54

атмосфере (5%O<sub>2</sub> в He) в течение 1 ч. Использовали стандартную реакционную смесь состава (об.%): 26%CH<sub>4</sub>, 13%O<sub>2</sub> в гелии.

Каталитическую активность характеризовали конверсией CH<sub>4</sub>, а также выходом и селективностью образования CO. Данные приведены в таблице.

Таблица. Активность катализаторов M<sub>x</sub>O<sub>y</sub>/(YSZ + 10%CeO<sub>2</sub>) при 800 °С

Катализатор	Конверсия CH <sub>4</sub> , %	Выход по CO, %	Селективность по CO, %
20%CuO	25	13	29
5%CoO+5%CuO	45	36	52
10%CoO+10%CuO	60	46	73
20%CoO	95	97	98

Наибольшую активность проявил Co-содержащий образец на основе YSZ+10%CeO<sub>2</sub>, однако он дезактивируется в результате зауглероживания. Образцы, содержащие 5-20 % CuO показали низкую активность. Введение оксида кобальта в соотношении Co/Cu=1 повышает активность и селективность катализаторов на 20 – 35 %. Активность бинарных катализаторов сохраняется в течение 8 ч непрерывной работы и воспроизводится в трех каталитических циклах.

Сероустойчивость катализаторов изучена в присутствии в реакционной смеси диоксида серы. Зауглероживание образцов катализаторов изучено методом термо-программированного окисления.

### Литература:

- 1 R.J.Gorte, J.M.Vohs, J. Catal., 216(2003)477.
- 2 A.Atkinson, S.Barnett, R.J.Gorte et al., Nature Materials, 3(2004)17.
- 3 S.Lee, J.M.Vohs, R.J.Gorte, J. Electrochem. Soc., 151(2004)A1319.

## DONOR-ACCEPTOR REACTIONS OF FULLERENES

Sheka E.F.

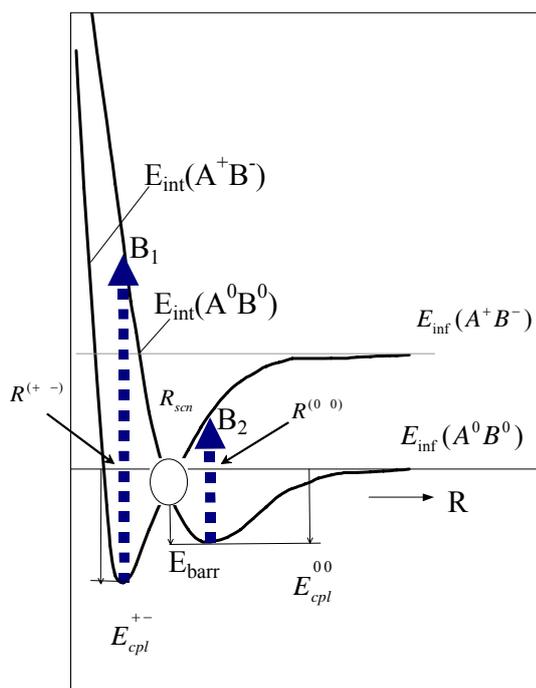
Russian Peoples' Friendship University, Moscow, Russia  
E-mail: sheka@icp.ac.ru

Fullerenes are exclusive molecular species and cannot be assigned to a particular class of compounds. Consequently, not a particular class of chemical reactions, as traditionally takes place, but a large set of reactions of different types are characteristic for them. Two main reasons lay the foundation of the behavior: radical properties of the molecule caused by effectively unpaired electrons (E.F. Sheka *Int. Journ. Quant. Chem.* 100 (4) (2004) 375, E.F. Sheka and V.A. Zayets *Russ. Journ. Phys. Chem.* 79 (12) (2005) 2250) and high donor and acceptor abilities of the species. Taking together these factors enlarge considerably the variety of reactions to be occurred with the fullerene participation from traditional addition reactions to complicated ones governed by the DA interaction mainly.

Traditional addition reaction is not a proper term related to fullerene-based reactions since kinetic of the latter is rigidly controlled by the regioselectivity caused by the effectively unpaired electron distribution over atoms (E.F. Sheka and V.A. Zayets *Russ. Journ. Phys. Chem.* 79 (12) (2005) 2250). On the other hand, DA reaction cannot be assigned as traditional as well since not only hetero-reactant but also homo-reactant products can be produced at the end. The latter implies dimers as well as higher fullerene oligomers. While in the former case

fullerenes are electron acceptors, the species play both acceptor and donor role in the latter case.

Particular features of the DA reactions are connected with a multi-well structure of the ground state energy term of the relevant binary system. A sketch of a two-well term related to one of the space coordinates is shown in the figure (see detailed description in E.F. Sheka *Int. Journ. Quant. Chem.* 100 (4) (2004) 388). Terms  $E_{int}(A^0B^0)$  and  $E_{int}(A^+B^-)$  present the interaction between neutral molecules and their ions, respectively. The latter term asymptote  $E_{inf}(A^+B^-)$  at large  $R$  is equal to  $I_A - \varepsilon_B$  and this quantity



**PP-I-55**

plays a crucial role just locating the  $R^{(+)}$  minimum in the energy scale with respect to the  $R^{(0)}$  one. A large variety of the DA reactions of fullerenes can be explained by changing the minima mutual disposition.

Hetero-compound DA reactions are exemplified by the formation of both  $C_{60}$  and  $C_{70}$  fullerene-amine adducts of different kind. Photo-assisted reactions, both direct and hidden, are considered. Homo-compound reactions are observed under fullerene oligomerization. Effects of light and electric field application are demonstrated.

**EFFECT OF THE STRUCTURE OF Pt/Ce-TiO<sub>2</sub> CATALYSTS ON THE CATALYTIC PROPERTIES IN THE REACTION OF CO OXIDATION**

**Shutilov A.A., Zenkovets G.A., Kryukova G.N., Zaikovskii V.I., Gavrilov V.Yu.,  
Tsybulya S.V., Bobrin A.S.**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia  
E-mail: Zenk@catalysis.nsk.su

**ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ Pt/Ce-TiO<sub>2</sub> КАТАЛИЗАТОРОВ НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СО**

**Шутилов А.А., Зенковец Г.А., Крюкова Г.Н., Зайковский В.И., Гаврилов В.Ю.,  
Цыбуля С.В., Бобрин А.С.**

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск  
E-mail - Zenk@catalysis.nsk.su

**Аннотация**

Показано, что структурное устройство Pt/Ce-TiO<sub>2</sub> катализаторов оказывает существенное влияние на их каталитические свойства в реакции окисления СО в СО<sub>2</sub>. Наибольшей активностью характеризуются наноструктурированные катализаторы, представляющие собой высокодисперсные частицы Pt с размером 0,3-0,5 нм, стабилизированные в области межблочных границах, образованных сросшимися между собой частицами анатаза.

**Введение**

В настоящее время в процессе окисления СО в СО<sub>2</sub>, являющимся одним из важнейших процессов экологического катализа, наиболее активными являются катализаторы, представляющие собой благородные металлы, нанесенные на такие носители как Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, ZrO<sub>2</sub> и некоторые другие. Известно, что каталитическая активность таких катализаторов в значительной степени определяется их структурой, в том числе размером частиц нанесенного металла, его распределением по поверхности, взаимодействием с носителем [1, 2]. В связи с этим изучение влияния структурного устройства нанесенных металлических катализаторов на их каталитические свойства в реакции окисления СО является актуальной задачей, поскольку позволяет создавать новые катализаторы и совершенствовать уже существующие.

Целью данной работы явилось изучение влияния структуры Pt/Ce-TiO<sub>2</sub> катализаторов на их каталитические свойства в реакции окисления СО в СО<sub>2</sub>.

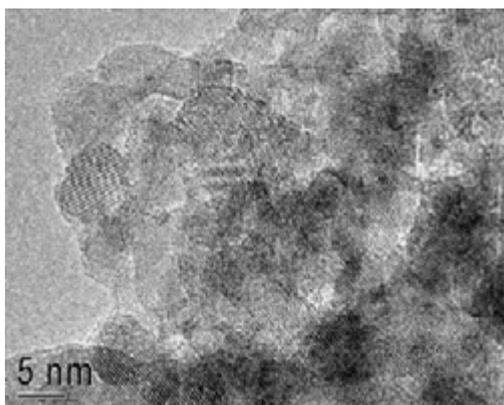
## PP-I-56

### Методы приготовления и исследования

Pt/Ce-TiO<sub>2</sub> катализаторы, содержащие 2% Pt, 5% CeO<sub>2</sub> и 93% TiO<sub>2</sub> были приготовлены пропиткой диоксида титана со структурой анатаза растворами азотнокислого церия и азотнокислой платины с последующей сушкой и термообработкой при 500 °С.

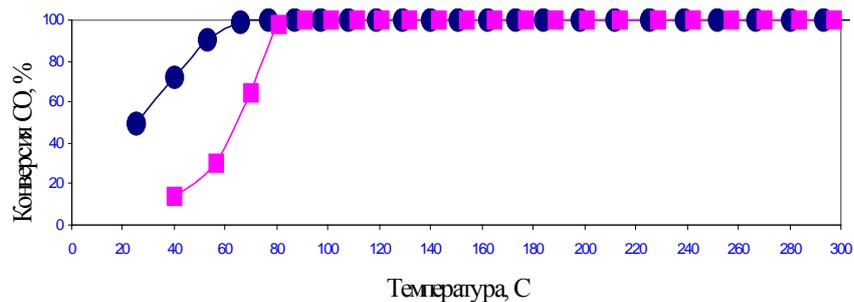
Полученные катализаторы были исследованы методами рентгенофазового анализа, HRTEM, XPS, адсорбционными методами. Каталитические свойства полученных катализаторов исследовали в реакции окисления СО в проточном реакторе при следующем составе реакционной смеси (%): 0,05% СО, 5% Н<sub>2</sub>О, 6,7% О<sub>2</sub>, остальное – азот. Скорость подъема температуры составляла 10<sup>0</sup>/мин. Анализ всех компонентов реакционной смеси проводили хроматографически.

**Результаты их обсуждение.** Диоксид титана, модифицированный церием (носитель), характеризуется удельной поверхностью 205 м<sup>2</sup>/г, которая значительно превышает поверхность немодифицированного TiO<sub>2</sub>. Из данных электронной микроскопии следует, что диоксид титана, допированный церием, представляет собой наноструктурированный оксид со структурой анатаза, состоящий из некогерентно сросшихся между собой частиц TiO<sub>2</sub>, с образованием между ними межблочных границ, в которых стабилизированы ионы церия. Нанесение платины на этот носитель приводит к стабилизации высокодисперсных частиц платины размером около 0,3-0.5 нм в основном в области межблочных границ, образованных сросшимися между собой частицами анатаза, а также частично и в дефектах структуры частиц анатаза (рис.1) (катализатор N1).



**Рис. 1.** Электронно-микроскопический снимок Pt/Ce- TiO<sub>2</sub> катализатора N1.

Исследование каталитических свойств этого катализатора показало, что он характеризуется высокой активностью в реакции окисления СО. Так степень превращения СО, равная 50%, достигается уже при комнатной температуре (рис. 2).

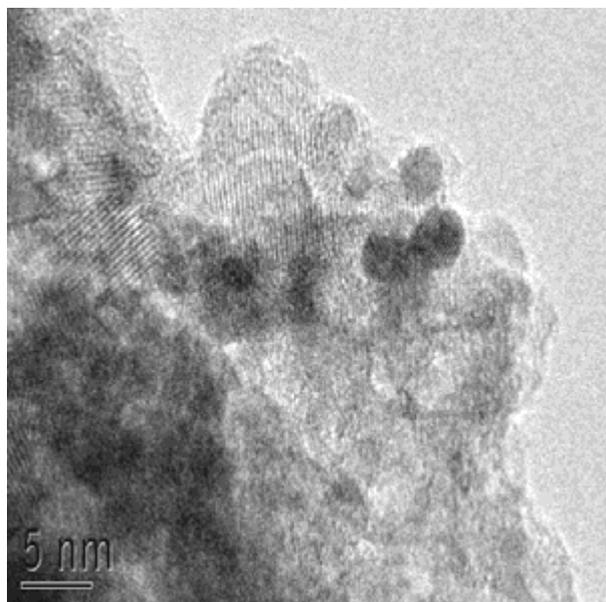


**Рис. 2.** Каталитические свойства Pt/Ce-TiO<sub>2</sub> катализаторов (●) – катализатор N1; (■) – катализатор N2.

Длительная обработка катализатора в среде водорода при температуре 250 °C приводит к миграции частиц платины из области межблочных границ с увеличением их размера. На электронно-микроскопическом снимке, приведенном на рис. 3, хорошо видны частицы Pt с размером 3-5 нм стабилизированные на поверхности TiO<sub>2</sub>, (катализатор N2. Из рисунка 2 видно, что активность такого катализатора несколько ниже по сравнению с катализатором N1, хотя и остается достаточно высокой. Для катализатора N2 степень превращения CO, равная 50%, достигает при температуре 68 °C.

### Заключение

Установлено, что структурное устройство нанесенных Pt/Ce-TiO<sub>2</sub> катализаторов существенно влияет на каталитические свойства в реакции окисления CO.



Стабилизация высокодисперсных частиц платины размером около 0,3-0,5 нм в области межблочных границ наноструктурированного Ce-TiO<sub>2</sub> носителя позволяет существенно увеличить активность катализатора. Миграция частиц платины из области межблочных границ приводит к значительному увеличению их размера до 3-5 нм и снижению каталитической активности.

**Рис. 3.** Электронно-микроскопический снимок Pt/Ce- TiO<sub>2</sub> катализатора (катализатор N2).

Литература:

- 1 Дж. Андерсон Структура металлических катализаторов, Москва, Мир, 1978.
- 2 P.J.F.Harris Intern.Mater.Rev.1995. V.40, p.97.

## THE UV-VIS STUDY OF NO REDUCTION ON Cu-ZSM-5 CATALYSTS

**Yashnik S.A., Anufrienko V.F., Zakharov I.I., Ruzankin S.Ph., Ismagilov Z.R.**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia  
E-mail: Yashnik@catalysis.ru

Detailed investigation of the electronic state of various copper cations [1-3] and the nature of active sites [2, 3] in Cu-ZSM-5 zeolites are very important for understanding of their high catalytic activity in decomposition of NO and deNO<sub>x</sub> with hydrocarbons [4, 5].

ESR and DR-UV-Vis have been used to establish the basic conditions for stabilization of three states of copper in Cu-ZSM-5 zeolites: isolated Cu<sup>2+</sup> ions, chain copper oxide structures and square-plan oxide clusters [6, 7]. The most interesting among the above states of copper ions are chain structures Cu<sup>2+</sup>-O<sup>2-</sup>-Cu<sup>2+</sup>-O<sup>2-</sup> - due to the easiness of copper reduction and reoxidation in them as well the ability to stabilize bonded states of copper ions with mixed valence Cu<sup>2+</sup>...Cu<sup>+</sup>. The experimental data show that these transformations are accompanied by the observation of ESR signals with parameters corresponding to O<sup>-</sup> radical anions [6] and d<sub>z<sup>2</sup></sub>-ground state of copper ions. Also intervalence transitions Cu<sup>2+</sup> - Cu<sup>+</sup> and CTB L→M of the chain structures are observed in the UV-Vis spectra [7].

Current communication will be devoted to DR-UV-Vis study of NO activation on Cu-ZSM-5 catalysts with different ratio Cu/Al and Si/Al. NO adsorption (0.5 – 20 torr, at 25°C) on Cu-ZSM-5 lead to the observation of a intervalence transitions Cu<sup>2+</sup> - Cu<sup>+</sup> (18500 cm<sup>-1</sup>) and CTB L→M (25600 cm<sup>-1</sup>) in UV-Vis spectra. Based on the UV-Vis data, the low-temperature NO activation has been supposed to occur with participation of Cu<sup>+</sup> cations of the chain structures through the electron transfer to adsorbed cis-dimer NO. The amount of chemisorbed NO has been found to increase with the growth of the Cu/Al ratio and reach a maximum value at Cu/Al ~ 75-100% independent of the Si/Al ratio and pH of the copper acetate solution used for the catalyst synthesis.

The catalytic activity of Cu-ZSM-5 samples of three series with Si/Al=17, 30 and 45 has been studied. The NO conversion in deNO<sub>x</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> has been found to reach a maximum value at Cu/Al ratio about 0.37-0.4 and remain constant at higher Cu/Al [8]. For each series of the catalysts, the specific catalytic activity remains constant at Cu/Al ≤ 0.37-0.4 and goes down when the exchange level is increased beyond this value. When catalysts with the same Cu/Al ratio and different Si/Al ratios are compared, the specific catalytic activity goes down with the zeolite modulus decrease. Comparison of the data on the deNO<sub>x</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> activity of Cu-ZSM-5 samples and the electronic state of copper in them indicates that the dynamics of activity correlates with the growth in the number of copper oxide chains.

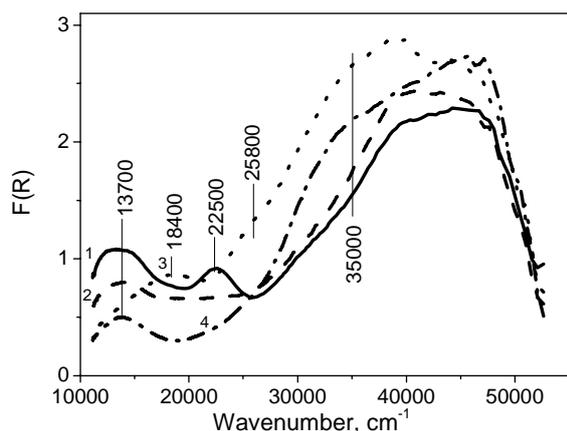


Fig. 1. UV-Vis spectra of 2.7%Cu-ZSM-5-17-115 after thermal vacuum treatment at 400 °C/1h (1), NO adsorption at 25 °C and pressure 0.5 (2) and 20 torr (3), the subsequent heating at 300 °C/0.5h (4).

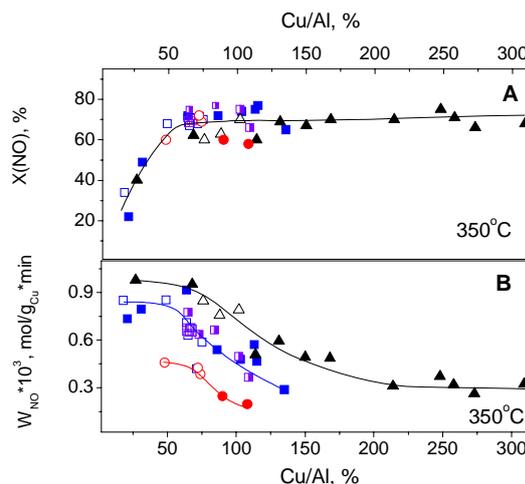


Fig. 2. Conversion NO on Cu-ZSM-5 (A) and their specific catalytic activity (B) according to Cu/Al ratio. Samples were prepared by ion-exchange of H-ZSM-5 with Si/Al=17 (○, ●), 30 (◻, ◻), ◻, ◻) и 45 (8, 7) and copper acetate solution at pH~4.6 (◻), ~6 (○, ◻, 8), ~10 (●, ◻, 7). Samples (◻) were prepared by three-time repeated ion-exchange procedure at pH~6. Test condition: 42000 h<sup>-1</sup>, 300 ppm NO, 0.15 vol.% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, 3.5 vol.% O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>.

Using DFT method, we calculated the electronic structure of molecular cluster (HO)<sub>3</sub>Al-O-Cu-O-Cu modeling the catalytic active site in Cu-ZSM-5 zeolites and examined the interaction of ONNO with this site. The calculations showed that the stabilization of the nitric oxide dimer in cis-form is more energy-wise favorable on Cu<sup>+</sup> cation of copper oxide chain than isolated Cu<sup>+</sup> cation. The high calculated electron affinity ( $E_a = -1.3$  eV) of the ONNO dimer and significant strengthening of the N-N bond (N-N≈1.4 Å) in the anion radical confirms the experimental data on the formation of surface anion  $\pi$ -radical on electron donor sites, [Cu<sup>2+</sup>-cis-(N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sup>-</sup>]. The transformation of the latter to transition state having asymmetrical structure results in its low-temperature decomposition and formation of reaction product.

#### References:

- 1 A.V. Kucherov, A.A. Slinkin, D.A. Kondrat'ev, et.al, Zeolite 5 (1985) 320.
- 2 A.P. Walker, Catal. Today 26 (1995) 107.
- 3 V.I.Parvulescu, P.Gränge, B. Delmon, Catal. Today 46 (1998) 233.
- 4 M. Iwamoto, H. Hamada, Catal. Today, 10 (1991) 57.
- 5 W. Held, A.Konig, et.al., SAE Technical Paper Series 900496 (1990) 13.
- 6 V.F.Anufrienko, N.N.Bulgakov, N.T.Vasenin, et. al. Dokl. Phys. Chem. 386 (2002) 273.
- 7 Z.R.Ismagilov, S.A.Yashnik, V.F.Anufrienko, et.al. Appl. Surf. Sci. 226 (2004) 88.
- 8 S.A.Yashnik, Z.R.Ismagilov, V.F.Anufrienko, Catal. Today 110 (2005) 310.

## CO OXIDATION KINETICS OVER REDUCED BY HYDROGEN WO<sub>3</sub> PROMOTED WITH Pt OR Pd

Yatsymirsky V.K., Lesnyak V.V., Gut I.N., Boldyreva O.Yu.

Taras Shevchenko Kiev National University, Kiev, Ukraine

E-mails: yats@univ.kiev.ua, lisnyak@chem.univ.kiev.ua

## КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ СО НА ВОССТАНОВЛЕННЫХ ВОДОРОДОМ ОБРАЗЦАХ WO<sub>3</sub> ПРОМОТИРОВАННЫХ Pt ИЛИ Pd

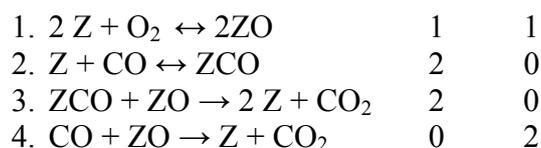
Яцимирский В.К., Лесняк В.В., Гут И.Н., Болдырева О.Ю.

Киевский национальный Университет имени Тараса Шевченко, 01033 Киев, Украина

E-mails: yats@univ.kiev.ua, lisnyak@chem.univ.kiev.ua

Малые количества Pt(Pd), нанесенные на оксиды состава MO<sub>3</sub> (M = Mo, W) и восстановленные в H<sub>2</sub>, обладают более высокой каталитической активностью в реакции окисления СО, чем промышленные катализаторы Pt(Pd)/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.<sup>1</sup> Низкоактивное состояние катализатора для полученных образцов, предшествующее увеличению скорости реакции (*r*), смещается в область низких температур на 100–120 К, расширяясь до 80 К по сравнению с промышленными катализаторами, с тем же количеством Pt(Pd). Это связано с влиянием носителя на свойства катализатора, т.к. оксиды могут частично восстанавливаются в течение окисления СО, увеличивая активность катализатора, как ранее наблюдалось и для Pd/V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.<sup>2</sup> В приведенной работе кинетика окисления СО изучена на образцах 0.5 мас.% Pt/WO<sub>3</sub> (I) и 0.5 мас.% (Pd)/WO<sub>3</sub> (II), приготовленных пропиткой по влагоёмкости растворами H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> или PdCl<sub>2</sub>, и восстановленных в H<sub>2</sub> (10 об.% H<sub>2</sub> в Ar) 1 ч при 673 К. S<sub>БЭТ</sub> составляла 8,0 и 7,3 м<sup>2</sup>/г для (I) и (II), соответственно. Заметную каталитическую активность образцы проявляют при температурах 343–351 К. Интервал низкоактивной области катализаторов составляет 70 К. Переход из низкоактивной в высокоактивную область происходит скачкообразно, на кривых зависимости X(CO)=f(T) наблюдается гистерезис, при этом ширина петли гистерезиса составляет 8–9 К. Зависимость  $r=f\{C(CO)\}$  исследовали в безградиентном реакторе в интервале C(CO)=1,1–11,1×10<sup>-4</sup> моль/л при C(O<sub>2</sub>)=4,5×10<sup>-3</sup> моль/л, зависимость  $r=f\{C(O_2)\}$  в интервале C(O<sub>2</sub>)=1,1–8,0×10<sup>-3</sup> моль/л при C(CO)=4,5×10<sup>-4</sup> моль/л. На образцах (I) и (II), кинетику реакции окисления СО изучали в областях низкой, высокой активности катализатора, петли температурного гистерезиса при T=383, 443, 423К и 393, 453, 433К, соответственно. В области низких превращений СО (X(CO)<20%), *r* не зависит от C(CO) – порядок реакции по СО 0-ой. В

области высокой активности катализатора, расположенной выше петли температурного гистерезиса,  $r$  описывается прямыми, проходящими через начало координат: что указывает на 1-ый порядок реакции по СО. В промежуточной области, соответствующей температурному гистерезису скорости реакции, зависимость  $r=f\{C(\text{CO})\}$  описывается кривой с гистерезисом по концентрации СО («по часовой стрелке»), как и для всех нанесенных на инертный носитель Pd или Pt катализаторов в этой реакции.<sup>3</sup> В области низкой активности катализаторов зависимости  $r=f\{C(\text{O}_2)\}$  описываются прямыми, проходящими через начало координат, что свидетельствует о 1-ом порядке реакции по кислороду. В области высокой активности катализатора при  $X(\text{CO}) = 95\%$  (443К и 453К для образцов (I) и (II), соответственно) скорость реакции не зависит от концентрации кислорода, гистерезис при этом отсутствует. В промежуточной области зависимость  $r=f\{C(\text{O}_2)\}$  описывается кривыми с гистерезисом «против часовой стрелки», происходит изменение порядка реакции от 1 до 0. Гистерезисные явления объясняются наличием множественности стационарных состояний катализатора и протеканием реакции окисления СО по четырехстадийному двухмаршрутному механизму:<sup>3</sup>



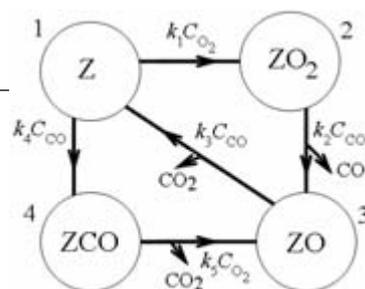
Стадии (1)–(3) соответствуют адсорбционному механизму Лэнгмюра-Хиншельвуда (ЛХ), стадии (1),(4) – ударному механизму Или-Ридила (ИР). При определенных значениях констант стадий удается описать гистерезисные явления. При этом высокоактивное состояние – отвечает механизму ИР, а низкоактивное – ЛХ, который поясняет существование и вид гистерезиса. В нашем случае кинетика реакции, соответствующая высокоактивному состоянию (1-ый порядок по СО и 0-ой по кислороду) не противоречит ударному механизму. В то же время для низкоактивного состояния (0-ой порядок по СО и 1-ый по кислороду) кинетика реакции не описывается механизмом ЛХ, для которого характерны экстремальные зависимости и отрицательные порядки при высоких концентрациях реагентов. Гистерезисные явления можно описать, считая, что высокоактивное состояние отвечает протеканию реакции по гетерогенно-гомогенному механизму. В пользу этого свидетельствуют промотирующее влияние водорода на окисление СО на Pd катализаторах<sup>4</sup>, поскольку гомогенное окисление СО проходит с участием водородсодержащих радикалов:  $\text{H}^\bullet$ ,  $\text{OH}^\bullet$  и  $\text{HO}_2^\bullet$ . Окисление СО в газовой фазе при данных температурах не может проходить как разветвленная цепная реакция (за пределами полуострова воспламенения). Рассматривая эту реакцию как неразветвленную цепную,<sup>5</sup> получим

## PP-I-58

для скорости окисления CO:  $r = k C_{\text{стац}}^{HO_2} C_{CO}$  т.е. в согласии с кинетическими данными для высокоактивного состояния имеем первый порядок по CO.  $C_{\text{стац}}^{HO_2}$  определяется скоростью инициирования ( $r_i$ ) радикалов ( $OH^\bullet$  и  $HO_2^\bullet$ ), зависящей от концентрации хемосорбированного кислорода. Для высокоактивного состояния в избытке  $O_2$ , поверхность катализатора заполнена кислородом, тогда,  $r_i$  и  $C_{\text{стац}}^{HO_2}$  не зависят от  $C(O_2)$ . Переход в низкоактивное состояние происходит входе блокирования CO центров, генерирующих водородсодержащие радикалы, с увеличением  $C(CO)$ . Для низкоактивного состояния в этом случае нет привязки к схеме ЛХ, и кинетику реакции можно описать механизмом ИР<sup>6</sup> (переменные от 1 до 0 порядки по  $O_2$  и CO, при отсутствии гистерезисных явлений). Отметим, что в механизме ИР кроме атомарного кислорода, можно учесть хемосорбцию молекулярного кислорода, и CO, согласно нижеприведенной в виде графа схеме:<sup>5</sup>

При этом кинетическое уравнение имеет вид:

$$r = \frac{2k_2k_3k_5C_{O_2}C_{CO}(k_1C_{O_2} + k_4C_{CO})}{k_1k_5C_{O_2}^2(k_2 + k_3) + k_2C_{CO}k_5C_{O_2}(k_3 + k_4) + k_2k_3k_4C_{CO}^2}$$



При  $k_1C_{O_2} \ll k_4C_{CO}$  имеем 1-ый порядок по кислороду и 0-ой по CO, что согласуется с экспериментальными данными.

Механизм ИР сохраняется и для высокоактивного состояния параллельно гетерогенно-гомогенному протеканию реакции, но гистерезисные явления не поддаются описанию лишь в рамках механизма ИР, таким образом, для описания полученных кинетических закономерностей лучше подходит схема, где комбинируются гетерогенный и гетерогенно-гомогенный механизмы.

### Литература:

- [1] Yatsimirsky V.K., Lisnyak V.V., Gut I.N., Boldyrieva O.Yu. Theor. Exper. Chem. **41**(2005)257.
- [2] Boldyрева N.A., Roiter V.A., Stukanovskaya N.A. Kinet. Catal. **13**(1972)1475.
- [3] Slinko M.G., Yablonskiy G.S. Problems of Kinet. Catal. **17**(1978)154.
- [4] Boldyрева N.A., Ostapyuk V.A. Theor. Exper. Chem. **21**(1985)504.
- [5] Goncharuk V.N., Kamalov G.L., Kovtun G.A. et al. Catalysis: Mechanisms of homogeneous and heterogeneous catalysis, cluster approaches, Kiev, 2002, Naukova Dumka.
- [6] Yatsimirsky V.K., Oleksenko L.P., Lutsenko L.V. Theor. Exper. Chem. **40**(2004)39.

**INFLUENCE OF ADDITIVES OF Pt AND Pd ON THE SENSITIVITY OF SnO<sub>2</sub> SENSORS TO H<sub>2</sub> AND THEIR CATALYTIC ACTIVITY IN HYDROGEN OXIDATION**

**Yatsymirsky V.K., Maksymovych N.P., Nikitina N.V., Boldyreva O.Yu.,  
Yatsymirsky A.V.**

Taras Shevchenko Kiev National University, Kiev, Ukraine  
E-mail: yats@univ.kiev.ua

**ВЛИЯНИЕ ДОБАВОК Pt и Pd НА ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ SnO<sub>2</sub> СЕНСОРОВ К H<sub>2</sub> И ИХ КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ В ОКИСЛЕНИИ ВОДОРОДА**

**Яцимирский В.К., Максимович Н.П., Никитина Н.В., Болдырева О.Ю.,  
Яцимирский А.В.**

Киевский национальный университет им. Т. Шевченка, Киев, Украина  
E-mail: yats@univ.kiev.ua

Адсорбционно-полупроводниковые сенсоры на основе SnO<sub>2</sub> известны как высокочувствительные детекторы микроколичеств горючих и токсичных газов (CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>S, CO и др.) в воздухе. Для повышения чувствительности сенсоров в их состав вводят небольшие количества платиновых металлов [1-3].

Целью данной работы было изучение влияния добавок Pt и Pd на чувствительность сенсоров на основе SnO<sub>2</sub> (+0,1% Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) к H<sub>2</sub> и их каталитическую активность в реакции окисления водорода.

Платину и палладий вводили пропиткой основы из SnO<sub>2</sub> + 0,1%Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> растворами H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> или PdCl<sub>2</sub> с последующей сушкой при 393К и термообработкой при 873К на воздухе. Все образцы имели близкие величины поверхности (5÷6 м<sup>2</sup>/г).

Каталитическую активность образцов измеряли на установке проточного типа при атмосферном давлении. С увеличением содержания Pt или Pd активность растет - область протекания реакции сдвигается к более низким температурам. Сенсорный материал без добавок Pt и Pd в области температур 300-430 К неактивен в окислении водорода.

Значения энергий связи электронов, полученные методом РФЭС после каталитических испытаний, свидетельствуют о том, что в поверхностном слое сенсора находятся: SnO<sub>2</sub> (E<sub>св</sub> Sn 3d<sub>5/2</sub>=486,4 эВ); Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (E<sub>св</sub> Sb 3d<sub>3/2</sub>=541,1 эВ); PtO и PtO<sub>2</sub> (E<sub>св</sub> Pt 4f<sub>7/2</sub> 72,3 эВ и 74,6 эВ); PdO (E<sub>св</sub> Pd 3d<sub>5/2</sub>=336,4 эВ); O<sup>2-</sup> (O1s 530,4 и 530,8эВ).

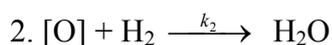
## PP-I-59

Кинетику реакции окисления водорода изучали в безградиентном проточном реакторе при температурах 333, 353 и 383 К. Зависимость скорости реакции ( $r$ ) от концентрации водорода при всех температурах описывается прямыми, проходящими через начало координат, т.е. порядок реакции по водороду равен единице. От концентрации кислорода  $r$  не зависит, т.е. порядок реакции по кислороду равен нулю.

Таким образом, экспериментальное кинетическое уравнение имеет вид:

$$r = kC_{H_2}^1 C_{O_2}^0 \quad (1)$$

Для описания механизма реакции в условиях нашего эксперимента можно воспользоваться схемой ударного механизма Или-Ридила [4]:



Согласно данной схеме для скорости реакции имеем:

$$r = \frac{k_1 k_2 C_{O_2} C_{H_2}}{k_2 C_{O_2} + v \cdot k_2 \cdot C_{H_2}} \quad (2),$$

При избытке кислорода уравнение (2) переходит в экспериментальное уравнение (1).

Из полученных кинетических закономерностей можно сделать вывод, что скорость реакции определяется стадией взаимодействия водорода из газовой фазы (или слабо адсорбированного на поверхности) и кислорода, хемосорбированного на поверхности сенсора. Следовательно, именно эта стадия определяет чувствительность сенсора.

Мерой чувствительности сенсоров было отношение  $R_o/R_{газ}$ , где  $R_o$  - электрическое сопротивление сенсора на воздухе,  $R_{газ}$  - сопротивление сенсора в смеси воздуха с водородом (37 ppm) при значениях мощности нагревателя сенсора 0,3-0,5 Вт. Зависимость  $R_o/R_{газ}$  от количества Pt или Pd проходит через максимум (рис. 1).

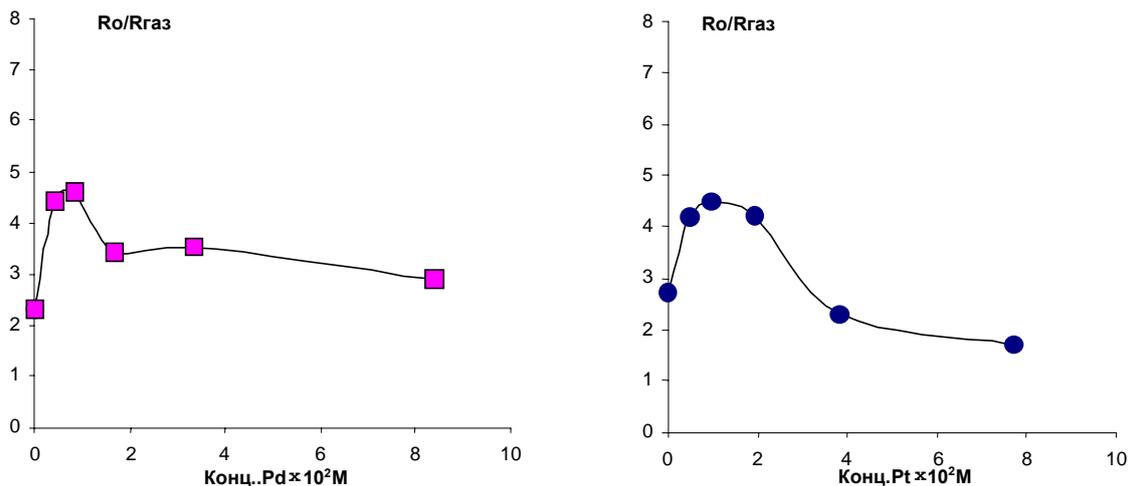


Рис.1. Зависимость чувствительности сенсоров ( $R_o/R_{газ}$ ) к водороду (37 ppm) от содержания палладия и платины в пропиточных растворах.

Каталитическая реакция протекает на поверхности Pt (Pd). Соответственно, каталитическая активность растет с увеличением степени заполнения поверхности нанесенными металлами. Чувствительность сенсора ( $R_o/R_{газ}$ ) определяется только количеством кислорода, удаленного из приповерхностного слоя носителя ( $SnO_2$ ). Водород, активированный на Pt или Pd, реагирует с кислородом подложки за счет спilloвера. Увеличение заполнения поверхности носителя металлом выгодно только до определенного значения, т.к. при дальнейшем заполнении поверхность оксида блокируется нанесенным металлом и становится недоступной для восстановителя. Таким образом, чувствительность должна пройти через максимум, что и наблюдается экспериментально.

#### Литература:

- 1 Fang G., Lui Z., Yao K.-L.// Sensors and Actuators. B.-2000.-Vol.66, №1, p.46-48
- 2 Barsan N., Stetter J.R., Findlay M., Gopel W.// Sensors and Actuators. B.-2000.-Vol.66, №1, p.31-33
- 3 Sergent N., Gelin P., Perier-Camby L., Praliand H., Thomas G.,// Sensors and Actuators. B.-2002.-Vol.84, №2, p.176-188
- 4 Голодец Г.И., Гетерогенно-каталитические реакции с участием молекулярного кислорода. К.: Наукова думка. 1977, 359 с.

**CATALYTIC ACTIVITY AND KINETICS OF CO OXIDATION OVER BIMETALL  
CONTAINING CATALYST Co-Pd/ZSM-5**

**Yatsymirsky V.K., Oleksenko L.P., Lutsenko L.V.**

Taras Shevchenko Kiev National University, Kiev, Ukraine

E-mail: olexludmil@ukr.net

**КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ И КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ СО НА  
БИМЕТАЛЛСОДЕРЖАЮЩЕМ КАТАЛИЗАТОРЕ Co-Pd/ZSM-5**

**Яцимирский В.К., Олексенко Л.П., Луценко Л.В.**

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, Украина

E-mail: olexludmil@ukr.net

Катализаторы на основе ZSM-5 находят применение во многих каталитических реакциях, в частности, в окислении метана [1], восстановлении  $\text{NO}_x$  углеводородами [2]. Данная работа посвящена исследованию каталитической активности биметаллсодержащих Co,Pd-ZSM-5 систем и изучению кинетических закономерностей окисления СО на биметаллсодержащем цеолитном катализаторе Co-Pd/ZSM-5.

Кобальт-палладиевые катализаторы (Co,Pd-ZSM-5) получали пропиткой HZSM-5 растворами  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  и  $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  используя разный порядок нанесения металлов. В случае Co-Pd-ZSM-5 сначала наносили палладий, а затем кобальт; обратный порядок нанесения металлов использовали для получения Pd-Co-ZSM-5. Каталитическую активность образцов в окислении СО изучали в реакционной смеси  $1\%\text{CO}+20\%\text{O}_2+79\%\text{He}$  после обработки образцов в токе водорода при  $350^\circ\text{C}$  в течение 1 ч. Исследование методом РФЭС проводили на спектрометре "Series 800 XPS" фирмы "Kratos Analytical", используя  $\text{AlK}\alpha_{1,2}$  излучение ( $h\nu = 1486,6$  эВ). Для изучения кинетики окисления СО использовали безградиентный реактор с поршневым турбулизатором.

Исследование активности биметаллсодержащих Co-Pd и Pd-Co систем на основе ZSM-5 в реакции окисления СО показало, что биметаллсодержащие цеолитные образцы имеют более высокую активность по сравнению с монометаллсодержащими (Co/ и Pd/ZSM-5) катализаторами. Отсутствие максимумов поглощения водорода при  $T>600^\circ\text{C}$  в спектрах ТПВ- $\text{H}_2$  Co-Pd-катализаторов указывает на присутствие в них катионов  $\text{Co}^{2+}$  и  $\text{Pd}^{2+}$  с высокой способностью к восстановлению, что приводит к увеличению количества активных центров и способствует высокой активности.

Изучение активности биметаллсодержащих Co,Pd систем в окислении CO от состава и соотношения активных компонентов, проведенное для образцов Pd-Co/ZSM-5 с постоянным содержанием палладия – 0,2 мас.% и 0,5 мас.% и переменным кобальта – от 0,5 мас.% до 2 мас.% показало, что Pd-Co-содержащие образцы имеют высокую активность в реакционных смесях разного состава – температуры полного превращения CO лежат в интервалах 120–150 °С, 130–155 °С и 150–180°С соответственно для реакционных смесей с 0,5 %, 1 % и 2 об.%CO (табл. 1).

Таблица 1.

Температуры полного превращения CO ( $T_{100}$ , °С) для катализаторов Pd-Co/ZSM-5 в газовых смесях с разным содержанием CO

Катализатор	0,5%CO		1%CO		2%CO	
	I цикл	II цикл	I цикл	II цикл	I цикл	II цикл
0,5%Pd-0,5%Co/ZSM-5	147	138	137	131	155	162
0,5%Pd-0,8%Co/ZSM-5	122	121	135	129	151	154
0,5%Pd-1%Co/ZSM-5	134	134	154	147	162	174
0,5%Pd-1,2%Co/ZSM-5	129	130	148	143	159	159
0,5%Pd-2%Co/ZSM-5	150	148	155	155	177	173

Установлено, что изменение порядка введения металлов незначительно влияет на каталитические свойства биметаллсодержащих цеолитов ZSM-5. Наибольшую активность в реакционной газовой смеси 1%CO+20%O<sub>2</sub> среди изученных систем имеют образцы 0,8%Co-0,5%Pd/ZSM-5 ( $T_{100}$ =130°С) и 0,5%Pd-0,8%Co/ZSM-5 ( $T_{100}$ =135 °С).

Исследование кинетики окисления CO на Co-Pd/ZSM-5 показало, что зависимости скорости реакции окисления CO от концентрации реагентов при 110, 130 и 150 °С имеют вид кривых с “насыщением”, которые совпадают друг с другом в обоих направлениях изменения концентрации (рис. 1, а, б). Для Co-Pd/ZSM-5 отсутствует гистерезис и множественность стационарных состояний на зависимостях скорости реакции от концентрации реагентов при всех исследованных температурах, в отличие от нанесенных Pd-катализаторов, содержащих металлический палладий [3]. Известно [4], что значение энергии связи 3d<sub>5/2</sub>-электронов палладия в состоянии Pd<sup>0</sup> равно 335,3 эВ, а Pd<sup>2+</sup> - 336,1 эВ. Исследование электронного состояния поверхностного слоя катализатора Co-Pd/ZSM-5 методом РФЭС показало, что значение энергии связи 3d<sub>5/2</sub>-электронов палладия в системе Co-Pd/ZSM-5 составляет 335,8 эВ, что соответствует энергии связи 3d<sub>5/2</sub>-электронов палладия в состоянии, близком к Pd<sup>+</sup>. Согласно [5] протекание реакции окисления CO на Pd-нанесенных катализаторах в области

## PP-I-60

температур меньше 220 °С обусловлено наличием слабосвязанных форм СО и O<sub>2</sub>, адсорбированных на палладиевых центрах. Учитывая, что для Co-Pd/ZSM-5 также характерна слабая адсорбция СО, - практически полная десорбция адсорбированного СО происходит после вакуумирования до 6·10<sup>-3</sup> мм.рт.ст. при 20 °С - при анализе полученных кинетических зависимостей на Co-Pd/ZSM-5 рассматривались кинетические схемы, которые не предусматривают блокировку его поверхности молекулами СО.

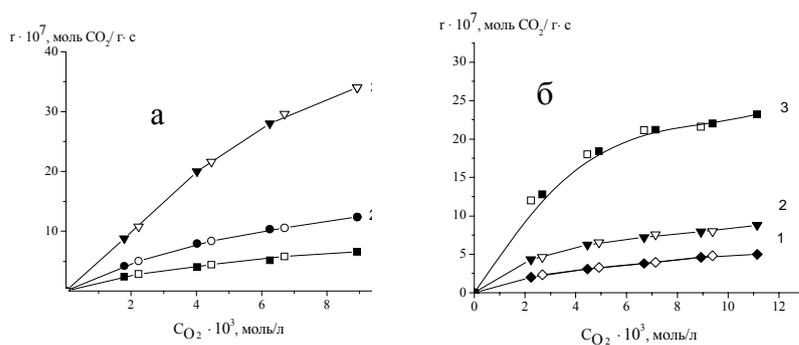


Рис. 1. Зависимость скорости реакции от концентрации СО ( $C_{CO}=8,93 \cdot 10^{-3}$  моль/л) (а) и концентрации O<sub>2</sub> ( $C_{CO}=4,46 \cdot 10^{-4}$  моль/л) (б) для Co-Pd/ZSM-5: 1 – 110 °С; 2 – 130 °С; 3 – 150 °С (светлые точки – повышение концентрации; темные – понижение концентрации).

В результате проведенного сравнительного кинетического анализа механизмов окисления СО установлено, что кинетические зависимости скорости реакции от концентрации реагентов на Co-Pd/ZSM-5 можно описать механизмом Или-Ридила, который предусматривает возможность адсорбции кислорода на поверхности катализатора как в атомарной, так и в молекулярной форме и последующее взаимодействие его с СО из газовой фазы. При этом на поверхности Co-Pd/ZSM-5 сначала происходит адсорбция кислорода с образованием промежуточных хемосорбированных частиц ZО<sub>2</sub>; образование ZО происходит при взаимодействии СО с ZО<sub>2</sub>. Активация монооксида углерода может осуществляться при образовании промежуточного карбоксилатного [ZOCO\*] комплекса. При этом СО хемосорбируется на поверхности Co-Pd/ZSM-5 в слабой форме, что согласуется с ИК-спектрами адсорбированного СО.

### Литература:

- 1 Некрасов Н.В., Слинкин А.А., Кучеров А.В., Кинетика и катализ, 1997, 38 (1), 90.
- 2 Correa C.M., Villa A.L., Catalysis Letters, 1998, 53 (4), 205.
- 3 Kaya S., Uner D., European Catalysis Forum -EuroCat VI. 2003, 3179.
- 4 Нефедов В.И., Черепин В.Т. Физические методы исследования поверхности твердых тел, Москва, Наука, 1983.- 296с.
- 5 Радкевич В.З., Ивко А.А., Егиазаров Ю.Г., Кинетика и катализ, 2001, 42, 574.

**SUPPORTED ON CARBON NANOTUBES Fe-Cu-Co OXIDE SYSTEM AS  
A CATALYST FOR CO OXIDATION****Yatsymirsky V.K., Ischenko E.V., Gayday S.V., Kongurova I.V.**

Taras Shevchenko Kiev National University, Kiev, Ukraine

E-mail:yats@univ.kiev.ua

**НАНЕСЕННАЯ НА УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ Fe-Cu-Co ОКСИДНАЯ  
СИСТЕМА КАК КАТАЛИЗАТОР ОКИСЛЕНИЯ СО****Яцимирский В.К., Ищенко Е.В., Гайдай С.В., Конгурова И.В.**

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, Украина

E-mail:yats@univ.kiev.ua

Использованию углеродных нанотрубок в качестве носителей способствует их развитая поверхность и химическая стойкость. Катализаторы можно получать как при заполнении внутренних пустот нанотрубок, так и непосредственно при их синтезе [1,2]. Целью данной работы было исследование нанесенных на углеродные нанотрубки Fe-Cu-Co оксидных катализаторов экологически важной реакции окисления СО.

Углеродные нанотрубки диаметром 20-30 нм были синтезированы на никелевом (УНТNi) и кобальтовом (УНТCo) катализаторах [3]. Ранее нами было показано [4], что Fe-Cu-Co оксидный катализатор состава: Cu-90,25; Co-4,75; Fe-5,00 (% мас.) проявляет высокую активность в окислении СО. Катализаторы получали пропиткой нанотрубок Cu-Co-Fe нитратным раствором с указанным соотношением металлов с последующим разложением нитратов.

Для образцов УНТCo температура полного превращения ( $t^{100}$ ) составляла от 95 до 180 °С, наиболее активен образец с 15% мас. нанесенной оксидной массы. Среди катализаторов УНТNi образец с 20% активной массы показал  $t^{100} = 47$  °С. В [4] было показано, что каталитическую активность увеличивает наличие в образцах фазы  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ , которая устойчива до 180 °С (выше 180 °С превращается в CuO).

Для всех образцов были сняты термодесорбционные (ТД) спектры (см. рис. 1 и 2). Симметричность пиков воды показывает, что десорбирующаяся молекула  $\text{H}_2\text{O}$  образуется при рекомбинации ОН-групп. По значениям температуры десорбции ( $T_m$ ) можно выделить формы:  $\beta_1$ - до 100 °С,  $\beta_2$ -100-200 °С,  $\beta_3$ -200-300 °С. Для малоактивных (рис. 2) образцов на ТД спектрах зафиксированы только  $\beta_1$ -формы воды. Для высокоактивных (рис. 1) образцов на фоне  $\beta_1$ - зарегистрированы  $\beta_2$ - и  $\beta_3$ -формы

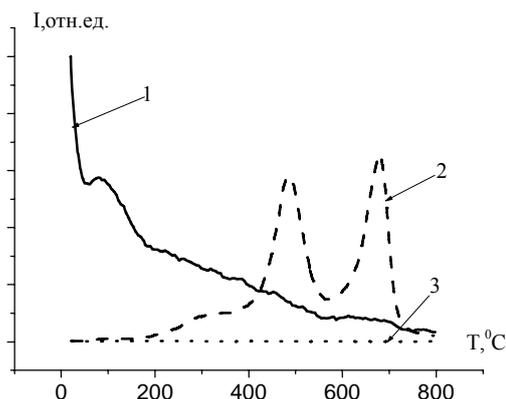


Рис. 1. ТД спектр образца, состоящего из углеродных нанотрубок (полученных на кобальтовом катализаторе) и 15% мас. активной каталитической массы:  
1- H<sub>2</sub>O; 2 – CO<sub>2</sub>; 3 – O<sub>2</sub>.

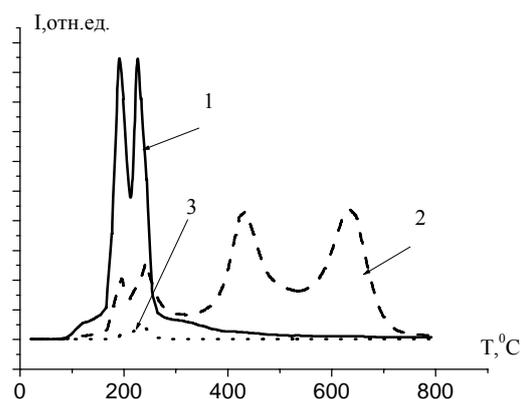


Рис. 2. ТД спектр образца, состоящего из углеродных нанотрубок (полученных на кобальтовом катализаторе) и 20% мас. активной каталитической массы:  
1- H<sub>2</sub>O; 2 – CO<sub>2</sub>; 3 – O<sub>2</sub>.

Пики CO<sub>2</sub> на ТД-спектрах асимметричны, что свидетельствует о молекулярной десорбции с поверхности. По T<sub>m</sub> можно выделить такие формы CO<sub>2</sub>: α<sub>1</sub>-до 110 °С, α<sub>2</sub>-110-200 °С, α<sub>3</sub>-200-300 °С, α<sub>4</sub>-выше 300 °С. Для малоактивных образцов (рис. 2) зафиксированы α<sub>1</sub>-, α<sub>3</sub>-, α<sub>4</sub>-формы CO<sub>2</sub>. Для высокоактивных катализаторов (рис. 1) на фоне этих форм зарегистрирована α<sub>2</sub>-форма CO<sub>2</sub>. Отметим, что с поверхности малоактивных образцов H<sub>2</sub>O и CO<sub>2</sub> десорбируются при разных температурах (рис. 2), а для высокоактивных (рис. 1) - при одинаковой. Существенно также, что повышению каталитической активности отвечает большее количество α<sub>2</sub>-формы CO<sub>2</sub>.

#### Литература:

- 1 Marjolein L. Toebes, Jos A. van Dilen, Krijn P. de Jong. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.- 2001.- V.173.- P.75.
- 2 Раков Э.Г. Успехи химии. – 2001.- Т.70, №10.- С. 934.
- 3 Нестеренко А.М., Колесник Н.Ф., Ахматов Ю.С., Сухомлин В.И., Прилуцкий О.В. Известия АН СССР.- Металлы.-1982.-№3.-С.12.
- 4 Яцимирський В.К., Іщенко О.В., Гайдай С.В. Хімія, фізика та технологія поверхні. – 2004. – Вип.10. - С.128.

**PRODUCTION OF ECOLOGICALLY PURE DIESEL FUEL****Abad-zade H.I., Mukhtarova G.S., Kasumova Z.A.**Institute of Petrochemical Processes NAS Azerbaijan, Baku, Azerbaijan  
E-mail: anipcp@dcacs.ab.az**ПОЛУЧЕНИЕ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТОГО ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА****Абад-заде Х.И., Мухтарова Г.С., Касумова З.А.**Институт нефтехимических процессов НАН Азербайджана, Баку, Азербайджан  
E-mail: anipcp@dcacs.ab.az

В настоящее время в связи с непрерывным ростом вторичных процессов, обеспечивающих углубление переработки нефти и получение при этом низкокачественных газойлевых фракций, а также с ростом потребности народного хозяйства в дизельных топливах и ужесточением требований по охране окружающей среды, роль процессов гидрооблагораживания, в частности легкого гидрокрекинга (ЛГК) в современной нефтеперерабатывающей промышленности значительно возросла. Газойлевые фракции вторичного происхождения (каталитического крекинга, замедленного коксования и др.) характеризуются повышенными ароматизированностью, коксуемостью, высоким содержанием серы, азота, непредельных углеводородов. При ЛГК их решаются вопросы подготовки сырья для последующей переработки, повышение качества товарной продукции, защиты окружающей среды от загрязнения оксидами серы высокодисперсными частицами, бензопиреном и т.д., образующимися при сгорании моторных топлив.

В данной работе была изучена возможность вовлечения в сырье ЛГК газойлей коксования (ныне вовлекаемых в котельное топливо) в количестве 20-30% масс. и подбор основных технологических параметров процесса на синтезированном нами цеолитсодержащим Ni-Al-Si-катализаторе с целью получения экологически чистых моторных топлив.

Для повышения степени удаления непредельных соединений, смолистых веществ и повышения стабильности синтезированного цеолитсодержащего Ni-Al-Si-катализатора предложена технология двухслойной системы загрузки катализатора, при которой в качестве верхнего слоя используется промышленный катализатор гидроочистки

## **РР-II-1**

(Al-Co-Mo), в качестве нижнего слоя катализатор ЛГК (модифицированный цеолитсодержащий Ni - Al - Si).

На основании анализа проведенных исследований оптимальными условиями процесса ЛГК для получения дизельного топлива и сырья для каталитического крекинга являются давление 5 МПа, температура 420 °С, объемная скорость подачи сырья 1,0 ч<sup>-1</sup>. При этом выход дизельного топлива отвечающего перспективным требованиям (содержание серы 0,04, полициклических ароматических углеводородов 3,5 %) составляет 40 – 42 % масс. при выходе бензина (фр. нк – 160 °С) 1,5 – 2 % масс. и остатка фр. >360 °С – высококачественного малосернистого сырья для каталитического крекинга 55 – 56,5 % масс.

**DEEP MASOUT PROCESSING****Abad-zade H.I., Mukhtarova G.S., Efendieva N.H.**Institute for Petrochemical Processes NAS Azerbaijan, Baku, Azerbaijan  
E-mail: anipcp@dcacs.ab.az**ГЛУБОКАЯ ПЕРЕРАБОТКА МАЗУТА****Абад-заде Х.И., Мухтарова Г.С., Эфендиева Н.Х.**Институт нефтехимических процессов НАН Азербайджана, Баку, Азербайджан  
E-mail: anipcp@dcacs.ab.az

Первоочередной задачей нефтеперерабатывающей промышленности на современном этапе является повышение глубины переработки нефти с вовлечением в переработку остаточных фракций.

Однако, до настоящего времени, не создано простой и эффективной каталитической технологии, позволяющей непосредственно переработать остаточные нефтепродукты (из за высокого содержания в их составе гетероатомных, металлорганических и смолисто-асфальтеновых соединений).

Остатки (гудрон), составляющие 25 – 30 % от нефти, являются основным резервом для углубления ее переработки. Одна из наиболее экономичных схем переработки остатков является сочетание процессов деасфальтизации растворителем с последующим каталитическим крекингом или гидрокрекингом деасфальтизата.

В настоящей работе приведены результаты исследований и разработки схемы глубокой переработки мазута из Западносибирской нефти, включающей легкий гидрокрекинг (ЛГК) смеси вакуумного отгона (ВО) с деасфальтизатом гудрона и каталитического крекинга остатка гидрокрекинга с целью увеличения отбора светлых и повышения их качества.

После деасфальтизации гудрона (выход деасфальтизата составляет 22,26 % масс. на мазут, 44 % масс. на гудрон) содержание серы в деасфальтизате снижалось с 2,65 до 1,77 % масс., асфальтенов с 4,4 до 0,1 % удельный вес с 0,995 до 0,9260. Коксуемость деасфальтизата составляет 1,0 против 16 % масс. для исходного гудрона.

Процесс ЛГК смеси ВО с деасфальтизатом (выход на мазут – 71,66 %; плотность – 0,9162; коксуемость – 0,31% масс.; сера – 1,1% масс.) осуществлялся на опытной

## РР-II-2

гидрирующей установке ( $p = 7$  МПа,  $T = 430$  °С,  $V = 0.7$  ч<sup>-1</sup>) на цеолитсодержащим Ni-Al-Si-ом катализаторе.

При этом наряду с летним дизельным топливом по ГОСТ-у 305 – 82 (42% масс.) получены ~ 1% бензина и 55% масс. остаток > 360 °С - высококачественное сырье для каталитического крекинга (содержание серы 0,17% масс., коксуемость 0,06% масс.)

В результате проведенных исследований установлено, что разработанная схема глубокой переработки мазута Западносибирской нефти включающая ЛГК смеси, ВО с деасфальтизатором гудрона и каталитического крекинга остатка гидрокрекинга позволяет получить до 66,57 % масс высококачественных светлых продуктов на мазут, что на 15 % масс больше, чем полученных по классической схеме при более благоприятном соотношении бензина и дизельного топлива. Полученные моторные топлива не требуют гидроочистку. Содержание серы в дизельном топливе составляет 0,06 % масс.

**REDOX CATALYSIS OF THE REACTION OF WHITE PHOSPHORUS  
WITH PHENOL AND TETRACHLOROMETHANE**

**Abdreimova R.R., Faizova F. Kh.**

D.V. Sokolsky Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry MS&HE RK, Almaty,  
Kazakhstan

E-mail: orgcat@nursat.kz

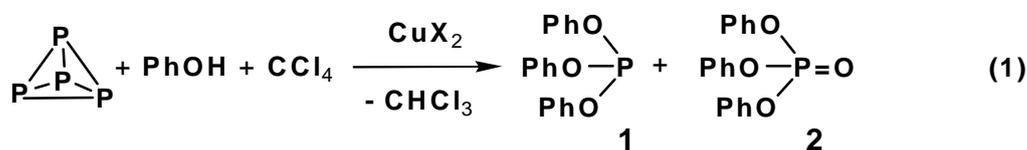
**ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЙ КАТАЛИЗ РЕАКЦИИ  
БЕЛОГО ФОСФОРА С ФЕНОЛОМ И ТЕТРАХЛОРМЕТАНОМ**

**Абдреимова Р.Р., Фаизова Ф.Х.**

Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского МОН РК,  
Алматы, Казахстан

E-mail: orgcat@nursat.kz

Гомогенный катализ комплексами переходных металлов обладает большим потенциалом возможностей для осуществления реакций в пограничной области между неорганической и органической химией. Нами обнаружено, что при 70-80 °С белый фосфор окисляется до трифенилфосфита **1** и трифенилфосфата **2** в фенол-пиридиновых растворах тетрахлорметана и CuX<sub>2</sub> катализатора:



X = Cl, Br, acac, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>COO

Каталитическую реакцию окислительного P-O сочетания P<sub>4</sub> с фенолом проводили в инертной (Ar) атмосфере в интенсивно встряхиваемом реакторе, снабженном потенциометрическим устройством, с периодическим хроматографическим контролем фосфорорганических продуктов. Установлено, что в зависимости от температуры, природы катализатора и состава реакционного раствора в течение 60-90 мин образуются **1** и **2** с выходом 10-70 и 30-80 %, соответственно. При оптимальных условиях реакции суммарный выход фосфорорганических продуктов достигает 100 %. Кроме целевого процесса, в растворе протекает также побочная реакция хлорирования фенола тетрахлорметаном с образованием трихлорфенола.

Без катализатора процесс окисления P<sub>4</sub> тетрахлорметаном протекает чрезвычайно медленно с образованием следовых количеств фосфорорганических продуктов. В

### РР-II-3

отсутствие  $\text{CCl}_4$  катализатор способен осуществить окисление  $\text{P}_4$  до **1** и **2** с суммарным выходом 10-15 %. Найдено, что активность катализаторов растет в следующем ряду:  $\text{Cu}(\text{C}_3\text{H}_7\text{COO})_2 < \text{Cu}(\text{acac})_2 < \text{CuCl}_2 < \text{CuBr}_2$ . Хроматографический мониторинг

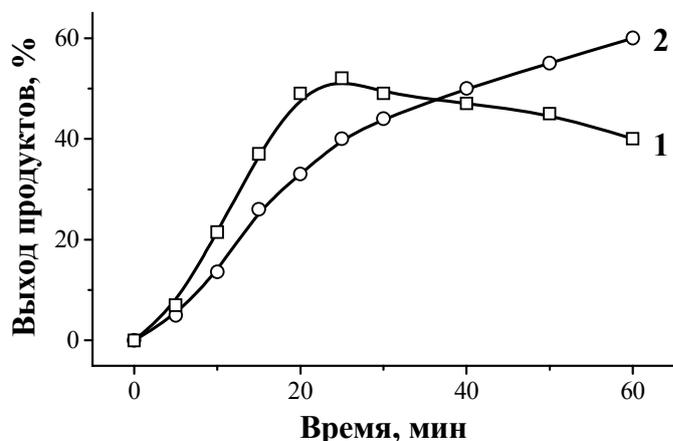
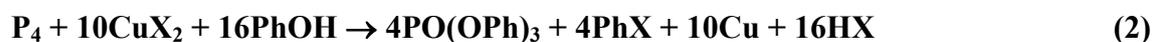


Рис. Кинетика накопления продуктов окисления  $\text{P}_4$  ( $2,7 \cdot 10^{-2}$  М) тетрахлорметаном (3,6 М) в растворе  $\text{PhOH}$  (2,0 М),  $\text{Pu}$  (2,5 М),  $\text{CuBr}_2$  ( $2,7 \cdot 10^{-1}$  М),  $\text{PhMe}$  (2,8 М) при 70 °С.

продуктов реакции показал, что трифенилфосфат **2** постепенно накапливается в растворе, а содержание трифенилфосфита **1** проходит через максимум. В конце реакции молярное отношение между продуктами **1/2** падает, но их суммарный выход составляет 100%. После окончания реакции каталитический раствор может дополнительно окислить еще

4-5 последовательных добавок  $\text{P}_4$  с высокими выходами продуктов **1** и **2**. Затем реакция может быть продолжена при условии отгонки избытка растворителя (толуола) и дополнительного ввода в зону реакции  $\text{CCl}_4$  и фенола. На основании полученных кинетических и потенциометрических данных, а также известной склонности  $\text{P}_4$ ,  $\text{Cu}(\text{II})$  и  $\text{CCl}_4$  к двухэлектронным редокс-реакциям, сделан вывод о том, что каталитический процесс окислительного Р-О сочетания  $\text{P}_4$  с фенолом протекает через ключевые реакции восстановления  $\text{CuX}_2$  белым фосфором с образованием фосфорорганических продуктов и окисления выделяющейся меди тетрахлорметаном:



Реакция окислительного Р-О сочетания белого фосфора с фенолом (2) включает ряд элементарных стадий образования и окислительно-восстановительного распада промежуточных комплексов  $\text{Cu}(\text{II})$  с молекулами  $\text{PhOH}$  и  $\text{P}_4$  (или фосфорорганических интермедиатов) в качестве лигандов. В результате зарядовой делокализации во внутренней сфере комплекса происходит активация реагентов:  $\text{P}_4$ -лиганд превращается в акцептор электронов, О-Н связь молекулы фенола подвергается гетеролитической

диссоциации, в результате чего создаются благоприятные условия для нуклеофильной атаки  $P_4$  феноксид-ионом. Высокая скорость внутрисферной реакции  $P_4$  с PhOH обусловлена большей энергией образующихся P-O и P=O связей по сравнению с энергией расщепляющихся P-P связей (335, 544 и 201 кДж/моль, соответственно), способностью иона Cu(II),  $P_4$  и его промежуточных производных к четному изменению степени окисления и высоким значением редокс-потенциала перехода Cu(II) в Cu (0,337 В). В присутствии пиридина образующаяся элементная медь легко реокисляется тетрахлорметаном (3) и возвращается в каталитический цикл.

Характерной особенностью окислительно-восстановительного процесса (1) является то, что белый фосфор не взаимодействует непосредственно с окислителем ( $CCl_4$ ), а передает ему электроны через катализатор ( $CuX_2$ ). Известно множество органических реакций, протекающих в присутствии катализаторов-переносчиков электронов, которыми могут быть комплексы переходных металлов или ионы неметаллов переменной валентности, а также их смеси [1-3]. Типичным примером такой реакции является Вакер-процесс - окисление этилена кислородом в ацетальдегид в присутствии гомогенной (смесь Pd(II)/Cu(II) солей) или гетерогенной (например, редокс-пара Pd(II)/V(V) на оксидных носителях) смешанных каталитических систем [1]. Подобные процессы основаны на том, что катализаторы, обратимо восстанавливаясь (или окисляясь) в растворе, окисляют (или восстанавливают) органические субстраты. По этой же схеме реализуется и гомогенный окислительно-восстановительный катализ реакции окисления белого фосфора кислородом в спиртовых растворах ацидокомплексов Cu(II) [4] и Fe(III) [5].

Работа выполнена при поддержке ИНТАС (контракт 00-00018).

#### Литература:

- 1 Моисеев И. И.  $\pi$ -Комплексы в жидкофазном окислении олефинов, М.: Наука, 1970, С. 43, 214; Моисеев И. И. Кин. кат., 2001, 42 (1), 5.
- 2 Зеленин С. Н., Хидекель М. Л. Усп. хим., 1970, 39, 209; Чепайкин Е. Г., Хидекель М. Л. Коорд. хим., 1978, 4 (5), 643; Хидекель М. Л. Кин. кат., 1980, 21, 53.
- 3 Fenton D. M., Steinwand P. J. J. Org. Chem., 1974, 39, 701; Satoh T., Kokubo K., Miura M., Nomura M. Organometallics, 1994, 13, 4431; Goyal M., Nagahata R., Sugiyama J., Asai M., Ueda M., Takeuchi K. J. Mol. Cat., 1999, 137, 147; Ishii H., Ueda M., Takeuchi K., Asai M. J. Mol. Cat., 1999, 138, 311.
- 4 Дорфман Я. А., Абдреимова Р. Р., Ж. общ. хим., 1993, 63 (2), 289; Дорфман Я. А., Абдреимова Р. Р., Акбаева Д. Н. Кин. кат., 1995, 36 (1), 103.
- 5 Абдреимова Р. Р., Акбаева Д. Н., Фаизова Ф. Х., Айбасова С. М. Известия АН РК, 1998, 4, 65.

PP-II-4

**THE INFLUENCE OF TEMPERATURE ON THE KINETIC NONUNIFORMITY  
DISTRIBUTION OF ACTIVE CENTRES OF METALLOCENE INITIATING  
SYSTEMS IN THE COMPLEX-RADICAL POLYMERIZATION OF STYRENE**

**Abdulgalimova A.U., Sigaeva N.N., Kolesov S.V., Yumagulova R.H., Monakov Yu.B.**

Institute of Organic Chemistry, USC RAS, Ufa, Russia  
E-mail: gip@anrb.ru

**ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НА КИНЕТИЧЕСКУЮ НЕОДНОРОДНОСТЬ  
АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ МЕТАЛЛОЦЕНОВЫХ ИНИЦИИРУЮЩИХ СИСТЕМ В  
КОМПЛЕКСНО-РАДИКАЛЬНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ СТИРОЛА**

**Абдулгалимова А.У., Сигаева Н.Н., Колесов С.В., Юмагулова Р.Х., Монаков Ю.Б.**

Институт органической химии Уфимского научного центра Российской академии наук,  
Уфа  
E-mail: gip@anrb.ru

Радикальная полимеризация, являясь одним из основных способов получения полимеров, имеет один существенный недостаток - это сложность регулирования процесса и молекулярных характеристик получаемых полимеров. Однако исследования радикальных полимеризационных процессов в присутствии ряда комплексообразователей, в том числе и металлоценов, выявили эффективные возможности управления ростом полимерной цепи. Поскольку в режиме вещественного инициирования существует вероятность образования и участия в процессе полимеризации свободных макрорадикалов, появляется необходимость рассматривать возможность полицентровости, т.е. кинетической неоднородности центров роста цепи. Таким образом, установление взаимосвязи природы компонентов иницирующей системы, условий проведения полимеризации, изучение кинетической неоднородности активных центров металлоценовых иницирующих систем и нахождение их функций распределения по кинетической неоднородности, а также детальное изучение закономерностей подобных процессов представляется весьма актуальным. Поэтому данная работа посвящена изучению молекулярных характеристик полистирола и кинетической неоднородности активных центров  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ ,  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  и  $\text{Cp}_2\text{Fe}$  иницирующих систем.

Условия проведения полимеризации оказывают влияние на активность металлоценовых иницирующих систем. Значения молекулярных масс и полидисперсности полистирола, полученного на  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ ,  $\text{Cp}_2\text{TiCl}_2$  и  $\text{Cp}_2\text{Fe}$  системах,

также зависят от условий проведения процесса полимеризации. Известно [1-5], что температура полимеризации может оказывать значительное влияние как на ход самого процесса полимеризации, так и на молекулярные характеристики получаемых полимеров. Видно, что в ходе полимеризации в изученном температурном интервале 45, 60, 75 °С имеет место рост значений как  $M_w$ , так и  $M_n$ . При этом с увеличением температуры полимеризации величины молекулярных масс уменьшаются. Однако и природа металла в металлоценовой иницирующей системе и температура полимеризации оказывает влияние на ход полученных зависимостей. Полидисперсность образцов полистирола велика, особенно в начале процесса полимеризации, и уменьшается с ростом конверсии мономера. Высокие значения полидисперсности полученных образцов связаны с полимодальным видом кривых ММР. Так, для  $Cp_2TiCl_2$  иницирующей системы при всех использованных температурах полимеризации кривые ММР бимодальны. В случае использования  $Cp_2ZrCl_2$  и  $Cp_2Fe$  систем бимодальность кривых ММР образцов полистирола наблюдается не при всех температурах полимеризации. Для полистирола, полученного с использованием системы  $Cp_2ZrCl_2$  – ПБ, при температуре 75<sup>0</sup>С кривые ММР мономодальны, а при  $T_{пм} = 45$  и 60 °С на кривых распределения по молекулярной массе появляются два пика. Для полимеризации стирола с использованием системы  $Cp_2Fe$  – ПБ мономодальность кривых ММР наблюдалась при температуре полимеризации 60 °С. Для образцов полистирола, полученных при  $T_{пм} = 75$  °С и 45 °С кривые бимодальны.

Таким образом, температура проведения полимеризации оказывает влияние на механизм протекания процесса. В зависимости от природы металлоцена в иницирующей системе и температуры радикальная полимеризация идет либо с ограничением цепи, либо по механизму “квазиживой” полимеризации, либо, исходя из представленных данных, полимеризация проходит подобно механизму ионно-координационной полимеризации, когда активным центром является комплекс, то есть в данном случае по механизму комплексно-радикальной полимеризации. Наблюдаемые изменения молекулярных характеристик полистирола, полученного при использовании исследуемых иницирующих систем, вероятно, связаны с влиянием температуры полимеризации на кинетическую неоднородность активных центров. По аналогии с ионно-координационной полимеризацией [6-8], можно предположить, что проявляемая динамика молекулярных характеристик обусловлена участием в процессе нескольких типов активных центров, различающихся по соотношениям кинетических параметров

## РР-II-4

протекающих на них реакций роста и ограничения цепи (кинетической неоднородностью).

Применение разработанного для ионно-координационной полимеризации метода математического анализа кривых ММР с использованием метода регуляризации А.Н. Тихонова [9, 10] позволило, решением обратных задач ММР, рассчитать распределение активных центров по кинетической неоднородности согласно [6-8].

Кривые распределения по кинетической неоднородности активных центров образцов, полученных при конверсиях мономера ~ до 40%, имели полимодальный вид, например, рис. 3.17. В большинстве случаев на кривых распределения по кинетической неоднородности проявляются два максимума, соответствующие двум типам активных центров. Для образцов, соответствующих степеням конверсий мономера более 40 % кривые мономодальны. Для  $\text{Cr}_2\text{Fe}$  – ПБ инициирующей системы при температуре полимеризации 45 °С в начале процесса (~ до 8% конверсии мономера) проявляется три типа активных центров. Полимеризация стирола при температурах 45, 60 °С ( $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2$  и  $\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2$  системы) и 75 °С ( $\text{Cr}_2\text{Fe}$  – ПБ и  $\text{Cr}_2\text{TiCl}_2$  системы) протекают с участием двух типов центров.  $\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2$  система при температуре полимеризации 75 °С имеет один тип активных центров, формирующих высокомолекулярный полистирол.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта № 02-03-33315), гранта РФФИ № 02-01-97903, фонда поддержки научных школ (грант НШ № 728.2003.3) и академии наук республики Башкортостан (грант № 02-03-33315).

### Литература:

- 1 Багдасарьян Х.С. Теория радикальной полимеризации. Москва: 1959. р.
- 2 Бэмфорд К., Барб Д., Дженкинс А., Онъон П. Кинетика радикальной полимеризации. Москва: Иностран. лит. 1961. р.
- 3 Иванчев С.С. Радикальная полимеризация. Ленинград: 1985. р.
- 4 Оудиан Д. Основы химии полимеров. Москва: 1974. р.
- 5 Гладышев Г.П., Попов В.А. Радикальная полимеризация при глубоких степенях полимеризации. Москва: 1974. р.
- 6 Сигаева Н.Н., Усманов Т.С., Широкова Е.А., Будтов В.П., Спивак С.И., Монаков Б. // Докл. АН, 1999. 365, No 2. Р. 221.
- 7 Сигаева Н.Н., Усманов Т.С., Будтов В.П., Спивак С.И., Монаков Б. // Высокомолек. соед., 2000. 42 Б, No 1. Р. 112.
- 8 Monakov Y.B., Sigaeva N.N., Urazbaev V.N. Active sites of polymerization. Multiplicity: stereospecific and kinetic heterogeneity. 2005. 397 p.
- 9 Тихонов А.Н., Арсенин В. Методы решения некорректных задач. Москва: Наука. 1986. 288 р.
- 10 Тихонов А.Н., Гончарский А.В., Степанов В.В., Ягола А.Г. Численные методы решения некорректных задач. Москва: Наука. 1990. 232 р.

**OXIDATION OF C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> ALKANES INTO OLEFINS OVER THE  
PHOSPHOMOLYBDIC HETEROPOLY ACID SUPPORTED ON  
ALUMINOSILICATE**

**Abdukhalykov D.B., Savelieva G.A., Dossumov K.**

D.V. Sokolsky Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry MS&HE RK, Almaty,  
Kazakhstan  
E-mail: orgcat@nursat.kz

**ОКИСЛЕНИЕ C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> АЛКАНОВ В ОЛЕФИНЫ НА ФОСФОРНО-  
МОЛИБДЕНОВОЙ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТЕ, НАНЕСЕННОЙ НА  
АЛЮМОСИЛИКАТ**

**Абдухалыков Д.Б., Савельева Г.А, Досумов К.**

Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В.Сокольского МОН РК  
Алматы, Республика Казахстан  
E-mail: orgcat@nursat.kz

**Резюме:**

Изучено окислительное дегидрирование пропан-бутановой смеси (9:1, об) при Р атм в проточном кварцевом реакторе на катализаторах 0,5-15,0% мас. Н<sub>3</sub>РМо<sub>12</sub>О<sub>40</sub>/алюмосиликат (ШАС-2), S=335м<sup>2</sup>/г. Исследования выполнены в реакционных смесях варьируемого состава, содержащих С<sub>3</sub>Н<sub>8</sub>, С<sub>4</sub>Н<sub>10</sub>, N<sub>2</sub>, О<sub>2</sub>. С<sub>3</sub>-С<sub>4</sub>-алканы: Н<sub>2</sub>О пар=1:0.21, мол. Установлено влияние температуры (Т<sub>р</sub>), времени контакта катализатора с реакционной средой (τ<sub>с</sub>) на направление окислительной конверсии пропан-бутана (ОКПБ), выходы (В), производительности (Пр) процесса по продуктам окислительной димеризации (ОД) - С<sub>2</sub>Н<sub>4</sub>, С<sub>2</sub>Н<sub>6</sub>, С<sub>4</sub>Н<sub>8</sub>.

Образование С<sub>2</sub>-С<sub>4</sub> олефинов возрастает с увеличением Т<sub>р</sub>≥400-800 °С. Оптимальная Пр С<sub>2</sub>Н<sub>4</sub>, С<sub>3</sub>Н<sub>6</sub>, С<sub>4</sub>Н<sub>8</sub> олефинов, при Т<sub>р</sub>=800 °С составляет соответственно (г/л·Кт·ч): 2748,1715,348 (τ<sub>к</sub>=0,1с), 1437, 1150, 204 (τ<sub>к</sub>=0,29с), 881, 397, 65 (τ<sub>к</sub>=0,59с), 468, 263, 40 (τ<sub>к</sub>=2,0с). Кривые выхода С<sub>2</sub>-С<sub>4</sub> олефинов при уменьшении содержания ГПК на носителе имеют полиэкстремальный характер. Полиэкстремальность обусловлена высокой дисперсностью и взаимным влиянием компонентов в системе ГПК - носитель (РФА, ИК-спектроскопия).

**Введение**

Смесь С<sub>3</sub>Н<sub>8</sub>-С<sub>4</sub>Н<sub>10</sub> алканов нефтяных газов в основном используется как топливо. Известны некаталитические окислительные промышленные процессы синтеза на их

## РР-II-5

основе суммы кислородсодержащих продуктов (альдегиды, кетоны, спирты, кислоты). Процессы считаются рентабельными, несмотря на малые селективности и выходы продуктов (США, Канада, РАН и др.). Получение олефинов  $C_2-C_4$ ,  $H_2$  путем окислительного дегидрирования смеси  $C_3-C_4$  алканов представляет интерес, поскольку в известных процессах окислительной димеризации  $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_3H_8$ ,  $C_4H_{10}$  - выход и селективность олефинов  $C_2H_4$ ,  $C_3H_6$ ,  $C_4H_8$  недостаточно высоки. Использование смеси углеводородов позволяет интенсифицировать процессы.

### Экспериментальная часть

Изучено влияние  $T_p$ ,  $\tau_k$  реакционной среды на окислительную конверсию смеси пропан-бутан (9:1) при  $P$  атм на гранулированных катализаторах 0,5-15,0% мас.  $H_3PMo_{12}O_{40}$ /алюмосиликат ШАС-2 ( $S=335$  м<sup>2</sup>/г). Исследования выполнены в кварцевом проточном реакторе с фиксированным слоем катализатора в реакционных смесях варьируемого состава, содержащих  $C_3H_8$ ,  $n$ -, изо- $C_4H_{10}$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ , пары воды. Соотношение  $C_3H_8-C_4H_{10} : H_2O=1:0,21$ , мол.,  $T_{реак.}=200-800$  °С,  $\tau_k=0,1-2,0$  с.

### Результаты и обсуждение

Независимо от условий эксперимента в процессе ОКПБ образуется незначительная сумма кислородсодержащих продуктов (альдегиды, спирты, кислоты  $C_1-C_4$ ,  $\Sigma B=1-6\%$ ) преимущественно при  $T_p=100-500$  °С. Параллельно при  $T_p=300-800$  °С образуются

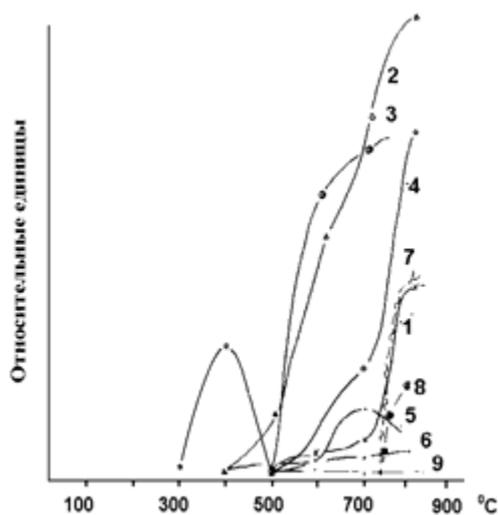


Рисунок 1. Влияние температуры реакции на синтез продуктов окислительной конверсии  $C_3$ ,  $C_4$  алканов  
1- $C_2H_4$ ; 2- $C_3H_6$ ; 3- $C_4H_8$ ; 4- $CH_3OH$ ;  
5- $C_3H_7OH$ ; 6- $C_4H_9OH$ ; 7- $CH_4$ ; 8- $H_2$ ;  
9- $CO_2$

продукты ОД и при недостатке окислителя - продукты крекинга ( $C_2-C_4$  олефины,  $CH_4$ ,  $H_2$ ,  $CO_2$ ), рис. 1. При этом кривые выхода  $C_3H_6$  и  $CH_4$  ( $\tau_k=1,2$ с),  $C_2H_4$ ,  $CH_4$ ,  $H_2$  ( $\tau_k=0,29$ с) практически совмещены. Отсюда можно предположить, что в области  $T_p=600-800$  °С протекают два процесса окислительной конверсии  $C_3$ ,  $C_4$ -алканов: ОД с образованием  $C_2H_4$ ,  $C_3H_6$ ,  $C_4H_8$ ,  $H_2$  и крекинга исходных алканов до  $CH_4$ , дополнительно  $C_2H_4$ ,  $C_3H_6$  (интенсивен при конверсии  $O_2 \sim 100\%$ ).

Результаты по влиянию  $\tau_k$ ,  $T_p$  на выход и производительность образования  $C_2-C_4$  олефинов в ОКПБ на катализаторе 15%  $H_3PMo_{12}O_{40}/AlSi$  указывают на возрастание их величин с увеличением

$T_p$  (700-800 °С) и  $\tau_k$  (0,1-2,0). При этом производительность  $C_2H_4$ ,  $C_3H_6$ ,  $C_4H_8$  составляет при  $T_p=800$  °С соответственно (г/л·Кт·ч): 2748,1715,348 ( $\tau_k=0,1c$ ), 1437, 1150, 204 ( $\tau_k=0,29c$ ), 881, 397, 65 ( $\tau_k=0,59c$ ), 468, 263, 40 ( $\tau_k=2,0c$ ). При варьировании соотношения  $C_3$ - $C_4$  углеводород: $O_2$  от 1:1 до 25:1, выходы олефинов ( $C_2H_4$ ,  $C_3H_6$ ,  $C_4H_8$ ) изменяются, являются оптимальными при соотношении 2,9:1 и составляют 15, 12 и 14 % соответственно при  $T_p=800$  °С,  $\tau_k=0,29c$ .

Кривые изменения выхода олефинов при варьировании содержания ГПК  $H_3PMo_{12}O_{40}$  на алюмосиликате от 0,5 до 15% мас. имеют полиэкстремальный характер (рис 1). Максимумы В и Пр в образовании олефинов из ПБ-смеси приходятся на катализаторы 1,5 и 10 % ( $C_2H_4$ ); 0,5, 5, 10, 15%-ные ( $C_3H_6$ ), 0,5, 3,5, 15% ( $C_4H_8$ ). Максимальные В и Пр:  $C_2H_4$ -48,6 %, 184 кг/кг·ГПК·ч на 1,5 % Кт; пропилена 25 %, 97,8 кг/кг·ГПК·ч на 1,5 % Кт; бутилена-14 %; 13,6 кг/кг·ГПК·ч на 15 % Кт.

### **Заключение**

Совокупностью физико-химических методов РФА, ИКС, ТПВ показано, что наблюдаемые факты полиэкстремальных изменений от содержания ГПК на носителях, обусловлены взаимным влиянием компонентов в системе ГПК - носитель, за счет высоко дисперсного распределения ГПК на носителе с образованием как ее кристаллитов, так и мелкодисперсной фазы, взаимодействующей с алюмосиликатом.

**MECHANISM OF CONVERSION OF STRAIGHT-RUN GASOLINE ON ZEOLITE CATALYST WITH ZSM-5 STRUCTURE**

**Adyaeva L., Yerofeev V.**

LLC "Tomskneftekhim", Tomsk, Russia

E-mail: alv@tpce.tomsk.ru

**МЕХАНИЗМ КОНВЕРСИИ ПРЯМОГОННЫХ БЕНЗИНОВ НА ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ СО СТРУКТУРОЙ ZSM-5**

**Адяева Л.В., Ерофеев В.И.**

Управление научно-технического развития ООО «Томскнефтехим», Томск

E-mail: alv@tpce.tomsk.ru

*Experimental data and theoretical submission about mechanism of conversion of straight-run gasoline on ZSM-5 type zeolites are extended.*

Высококремнеземные цеолиты типа ZSM-5 проявляют высокую активность в превращении различных классов углеводородов. Конверсия прямогонного бензина в низшие алкены со сравнимой степенью превращения протекает в присутствии цеолитсодержащих катализаторов типа ZSM-5 при температурах на 100-140 °С ниже, чем в условиях термического пиролиза (800-820 °С).

Для того чтобы оценить роль радикальных и ионных маршрутов превращения прямогонного бензина исследовали превращение индивидуальных углеводородов (н-гептана и толуола) на цеолитных катализаторах. Превращение углеводородов (н-гептана и толуола) проводили на установке проточного типа со стационарным слоем катализатора при 550-700 °С и объемной скорости подачи сырья 3 ч<sup>-1</sup>.

Образец высококремнеземного цеолита в H-форме (H-ВКЦ) характеризуется набором слабокислотных и сильнокислотных центров с суммарной концентрацией 1149 мкмоль/г. Образец индийалюмосиликата со структурой ZSM-5 в H-форме (H-ИАС) обладает меньшей суммарной концентрацией кислотных центров (826 мкмоль/г) и меньшей силой сильнокислотных центров, это связано с тем, что кислотные центры, обусловленные присутствием индия в цеолите обладают меньшей кислотной силой по сравнению с алюминием.

При превращении н-гептана на H-ВКЦ и H-ИАС получается широкий спектр продуктов, так, в газообразных продуктах присутствуют водород, алканы C<sub>4</sub> и алкены C<sub>4</sub>, в жидком катализате содержатся бензол, толуол, п-, м-, о-ксилолы.

Во всем исследуемом диапазоне температур катализатор проявляет высокую степень превращения сырья 96-99 % мас., что свидетельствует о высокой активности Н-ИАС в превращении н-гептана, это связано с образованием дополнительных L-центров цеолита, на которых происходит гомолитическое отщепление от молекулы углеводорода протона или углеводородного фрагмента, в результате происходит образование катион-радикала. Низкое содержание аренов на Н-ИАС, по сравнению с Н-ВКЦ, связано с наличием более слабых брэнстедовских кислотных центров и меньшей их концентрацией в Н-ИАС.

В присутствии гетерогенного катализатора, в данном случае цеолита, скорость превращения углеводородов больше скорости термического процесса, но распределение продуктов остается неизменным, т.е. катализатор ускоряет радикально-цепной процесс (механизм Райса-Гейцфельда-Косякова) и участвует в реакциях крекинга, изомеризации, ароматизации. Начальная стадия инициирования протекает на активных центрах, способных гомолитически отщеплять от молекулы углеводорода протон или углеводородный фрагмент, в результате происходит образование катион-радикала. Образованный катион-радикал слабо связан с поверхностью и сорбируется в реакционный объем, что способствует дальнейшему инициированию процесса, далее процесс протекает как на поверхности катализатора, так и в объеме газовой фазы.

Образование аренов на ВКЦ протекает через стадии дегидрирования насыщенных молекул, олигомеризации образующихся алкенов и дегидроциклизации олигомеров. Лимитирующей стадией процесса ароматизации является дегидрирование, проходящее на L-центрах. Основная роль В-центров состоит в олигомеризации и дегидроциклизации олигомеров, причем для интенсивного протекания этих реакций достаточно небольшого количества кислотных ОН-групп цеолита.

При введении в реакционную систему гидрохинона степень превращения н-гептана на Н-ВКЦ и Н-ИАС остается высокой (96-99 % мас.), но значительно меньше образуется газообразных углеводородов, выход фракции C<sub>4</sub> не превышает 9,5 % мас. Основную долю продуктов превращения н-гептана при введении гидрохинона на Н-ИАС\* составляют арены, суммарное содержание аренов составляет 81,3 % мас. при 700 °С.

Таким образом, данные изменения в селективности образования продуктов превращения н-гептана, на образце Н-ВКЦ и Н-ИАС, при введении в систему гидрохинона, связано с ингибированием радикальных процессов, и изменением радикально-цепного механизма превращения углеводородов на цеолитных катализаторах на карбений-ионный механизм.

## РР-II-6

Степень превращения толуола на Н-ВКЦ достигает 48 % мас. при температуре превращения 700 °С. Продукты превращения толуола на Н-ВКЦ при 550-700 °С представлены газообразными продуктами, содержащими водород, алканы C<sub>2</sub>-, этилен, (выход фракции C<sub>4</sub> не достигает 1% мас.), и жидким катализатором, содержащим бензол, п-, м-, о-ксилолы, стирол, инден, нафталины, что свидетельствует о протекании преимущественно реакций диспропорционирования, деалкилирования, дегидрирования.

Продукты превращения толуола на Н-ИАС представлены газообразными углеводородами (водород, метан, этан, этилен, пропилен) и жидкими углеводородами (бензол, п-, м-, о-ксилолы). Низкую степень превращения толуола (8 % мас. при 550 °С) можно объяснить наличием более слабых В-центров ИАС, по сравнению с Н-ВКЦ, и их низкой концентрацией, на которых протекают реакции диспропорционирования, деалкилирования.

При введении в систему превращения толуола на Н-ВКЦ и Н-ИАС гидрохинона наблюдается рост выхода газообразных углеводородов при температурах 550-600 °С в основном за счет увеличения доли метана. В жидких продуктах превращения толуола происходит значительное увеличение бензола и снижение доли диметилзамещенных гомологов.

Таким образом, превращение толуола на ВКЦ протекает по направлениям диспропорционирования и деалкилирования по карбений-ионному механизму, с участием брэнстедовских кислотных центров. Обработка ИАС гидрохиноном не приводит к изменению маршрута превращения, а усиливает лишь молекулярно-ситовые свойства ИАС.

На основе проведенных исследований по превращению как индивидуальных углеводородов, так и прямогонного бензина можно сделать предположение, что конверсия прямогонного бензина на цеолитах типа ZSM-5 протекает с участием как L-, так и В-центров, причем превращение протекает как по гомогенно-гетерогенному радикально-цепному механизму (в качестве активных центров поверхности можно рассматривать  $\equiv Si - O^*$ ,  $\equiv Si - O^* - In \equiv$ ,  $\equiv Si - O^* - Al \equiv$ ), так и по карбений-ионному механизму (с участием центров  $\equiv Si - OH$ ,  $\equiv Al - OH$ ).

### Литература:

- 1 Х.М. Миначев, А.А. Дергачев // Известия АН. Сер. Химич. – 1993. - № 6.- С. 1018-1027
- 2 Х.М. Миначев, А.А. Дергачев // Изв. АН СССР. Сер. хим. – 1998. - № 6. -С. 1071-1079.
- 3 М.В. Вешнецкая, Б.В. Романовский / Нефтехимия. - 1993. - Т.33. - № 4. - С. 317-321; ЖФХ. – 1993. – Т.67. - № 8. – С. 1643 – 1646.
- 4 Н.В. Васильева, Р.А. Буянов // Кинетика и катализ. - 1993. - Т.34. - № 5 - С. 835-842.

**KINETICS AND MECHANISM OF PHOSPHORUS AND PHOSPHIDE OXIDATIVE  
ALCOXYLATION IN THE PRESENCE OF FeX<sub>3</sub>-I<sub>2</sub> CATALYTIC SYSTEM**

**Aleshkova M.M., Polimbetova G.S., Ibraimova Zh.U., Borangazieva A.K., Bugubaeva G.O.**

D.V. Sokolskii Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry MS&HE RK, Almaty,  
Kazakhstan  
E-mail: orgcat@nursat.kz

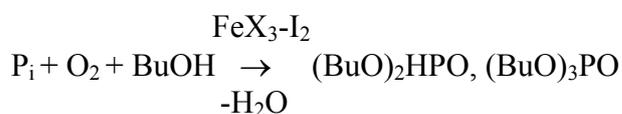
**КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО АЛКОКСИЛИРОВАНИЯ  
ФОСФОРА И ФОСФИДОВ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ  
СИСТЕМЫ FeX<sub>3</sub>-I<sub>2</sub>**

**Алешкова М.М., Полимбетова Г.С., Ибраимова Ж.У., Борангазиева А.К.,  
Бугубаева Г.О.**

Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского МОН РК,  
Алматы, Казахстан  
E-mail: orgcat@nursat.kz

Повышенные экологические и экономические требования к технологическим процессам, наряду с возрастающей потребностью в фосфорорганических производных, стимулируют поиски альтернативных, экологически безопасных способов получения ценных фосфорорганических соединений (ФОС). Традиционные технологии ФОС основаны на использовании хлоридов и оксихлоридов фосфора с последующим замещением атомов хлора на различные функциональные группы, сопровождающимся выделением токсичных, трудноутилизуемых хлорсодержащих соединений.

Нами впервые использован каталитический подход для промотирования органических реакций красного фосфора, фосфина и фосфидов переходных металлов, позволяющий осуществить замену токсичного окислителя (хлора) на безвредный кислород воздуха. Ранее нами была показана возможность осуществления реакции окислительного алкоксилирования P<sub>n</sub>, PH<sub>3</sub>, Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub> (P<sub>i</sub>) в присутствии комплексов Cu(II) и Fe(III) [1,2]. В данном материале мы представляем результаты, полученные при использовании новой полифункциональной каталитической системы на основе FeX<sub>3</sub>-I<sub>2</sub> (X = Cl, Br, SO<sub>4</sub>, NO<sub>3</sub>), позволяющей с высокой скоростью и селективностью проводить реакцию.



## РР-II-7

Каталитические реакции окислительного Р-О сочетания фосфора и фосфидов с бутанолом изучены методами химического моделирования, кинетики, редокс-потенциометрии, ГЖХ, УФ-, ИК-, ЯМР  $^{31}\text{P}$ - спектроскопии. В оптимальных условиях, суммарный выход эфиров фосфора составляет 80-100 %.

Найдено, что при использовании смешанной каталитической системы происходит сверхаддитивное увеличение скорости реакций и выхода фосфорорганических продуктов по сравнению с этими параметрами в присутствии индивидуальных компонентов (Рис.). Для реакции с участием красного фосфора максимум приходится на соотношение  $\text{FeX}_3/\text{I}_2 \sim 1-3$ , для реакции с участием фосфидов  $\sim 10-15$ .

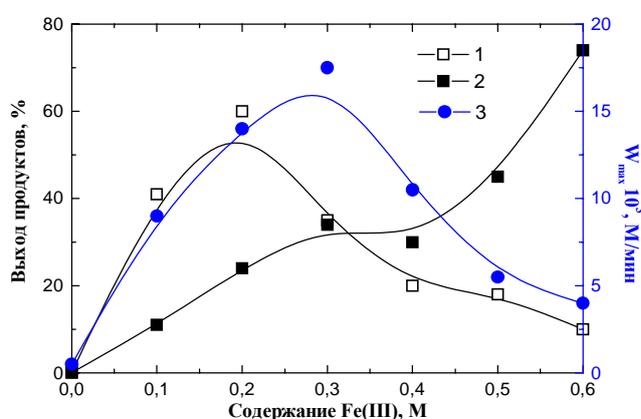
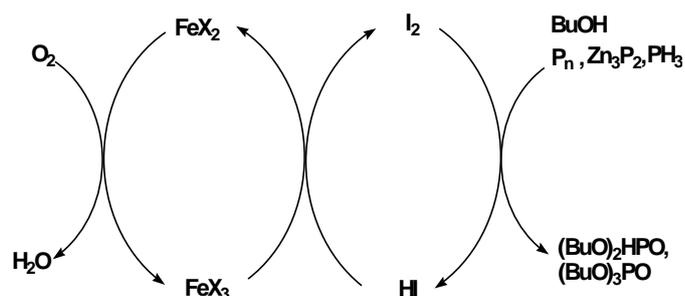


Рис. Диаграмма зависимости выхода продуктов (1-(BuO) $_3$ PO; 2 – (BuO) $_2$ HPO) и скорости реакции (3) от соотношения компонентов катализатора в системе  $\text{Zn}_3\text{P}_2$ -BuOH-FeCl $_3$ -I $_2$  (I $_2$ =0÷0,06 М, 60 °).

Смешанный катализатор  $\text{FeX}_3$ -I $_2$  проявляет синергические свойства. Без йода в спиртовых растворах  $\text{FeX}_3$ , кислород окисляет  $\text{Zn}_3\text{P}_2$  до диалкилфосфитов с незначительными скоростями, а с  $\text{P}_n$  и  $\text{PH}_3$  не реагирует. В спиртовых растворах йода формируются в основном алкилиодиды и неорганические кислоты фосфора. Использование смешанной каталитической системы меняет направление процесса и позволяет осуществить реакцию окислительного Р-О-сочетания фосфора и его производных до эфиров фосфора (III, V).

Анализ литературных данных, общие кинетические закономерности реакций окислительного алкоксилирования фосфора и фосфидов и идентичность фосфорорганических продуктов позволили нам предложить единый редокс-механизм реакции. Процесс протекает через ключевые стадии: восстановления I $_2$  фосфором, фосфидами до HI с образованием фосфорорганического продукта и окисления HI кислородом. Катализ в присутствии смешанной системы I $_2$ /FeX $_3$  осуществляется за счет распределения функций между компонентами катализатора и протекания реакции по термодинамически более выгодному маршруту. Йод является ответственным за реакцию окислительного алкоксилирования фосфора и фосфидов до эфиров фосфора (III, V).



Второй компонент каталитической системы играет роль окислителя выделяющегося иодоводорода. Каталитический цикл замыкается в результате реокисления FeX<sub>2</sub> кислородом.

На основании полученных экспериментальных данных и предложенного отдельного редокс-механизма методом стационарных концентраций выведено кинетическое уравнение реакции:

$$W_{\max} = \frac{k_b[P_i][\text{BuOH}][I_2] \cdot k_{\text{ок}}[\text{FeX}_3][O_2]}{k_{\text{ок}}[\text{FeX}_3][O_2] + k_b[P_i][\text{BuOH}]}$$

Анализ кинетических и активационных параметров реакции, вычисленных путем графического решения уравнения, показывает, что фосфорилирующие агенты по активности в реакции окислительного Р-О-сочетания со спиртами располагаются в следующий ряд: P<sub>n</sub> < Zn<sub>3</sub>P<sub>2</sub> < PH<sub>3</sub>. Значения k<sub>ок</sub> для всех фосфорилирующих агентов близки между собой. Это позволяет заключить, что именно I<sub>2</sub> является ответственным за окисление P<sub>i</sub> и подтверждает правильность предложенного отдельного редокс-механизма. Ключевые стадии характеризуются отрицательными значениями энтропии активации, что свидетельствует о координационном механизме этих реакций (Табл.).

Таблица. Кинетические и активационные параметры реакций окислительного Р-О сочетания фосфора и фосфидов в спиртовых растворах I<sub>2</sub>/FeCl<sub>3</sub>

P <sub>i</sub>	T, °C	k <sub>b</sub> , л <sup>2</sup> /моль <sup>2</sup> ·мин	k <sub>ок</sub> , л <sup>2</sup> /моль <sup>2</sup> ·мин	E <sup>‡</sup> , кДж/моль	-ΔS <sup>‡</sup> , Дж/моль·К
P <sub>n</sub>	80	3·10 <sup>-2</sup>	70	80	26
Zn <sub>3</sub> P <sub>2</sub>	60	6·10 <sup>-2</sup>	10	43	103
PH <sub>3</sub>	50	2.2	-	15	248

Таким образом, разработана новая эффективная каталитическая система FeX<sub>3</sub>-I<sub>2</sub> реакций окислительного алкоксилирования фосфора и фосфидов, предложен стадийный механизм процесса.

Литература:

- 1 Дорфман Я.А., Алешкова М.М., Полимбетова Г.С. и др. *Усп. хим.* **1993**. 62. №9. С.928.
- 2 Ибраимова Ж.У., Полимбетова Г.С., Алешкова М.М. и др. *ЖФХ.* **2004**. 78. №8. С.1443.

**NEW NON-METALLOCENE CATALYSTS FOR ETHYLENE  
POLYMERIZATION AND MECHANISM OF THEIR ACTION**

**Aliyeva R.V., Azizov A.H., Bagirova Sh.R., Mamedova R.Z.,  
Kalbaliyeva E.S., Azizbeyli H.R.**

Institute of Petrochemical Processes NAS Azerbaijan, Baku, Azerbaijan  
E-mail: alreyhan@yahoo.com

**НОВЫЕ НЕМЕТАЛЛОЦЕНОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
ЭТИЛЕНА И МЕХАНИЗМ ИХ ДЕЙСТВИЯ**

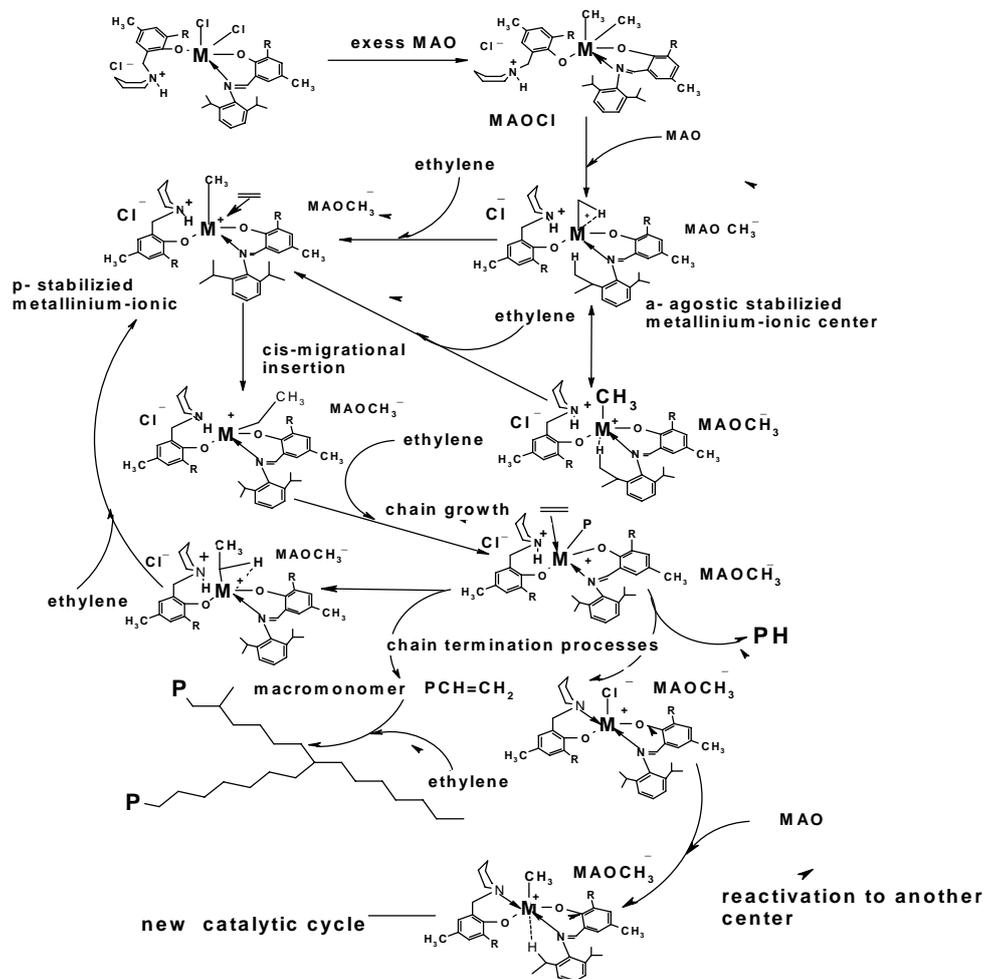
**Алиева Р.В., Азизов А.Г., Багирова Ш.Р., Мамедова Р.З., Калбалиева Э.С.,  
Азизбейли Г.Р.**

Институт Нефтехимических процессов НАН Азербайджана, Баку, Азербайджан  
E-mail: alreyhan@yahoo.com

В последнее время значительное внимание привлекли неметаллоценовые катализаторы для полимеризации олефинов [1-5]. В настоящем докладе представлены результаты разработки новых высокоэффективных неметаллоценовых Ti- и Zr-содержащих катализаторов полимеризации этилена. В отличие от труднодоступных металлоценовых катализаторов, они основываются на легко доступных «лигандзаряженных» прикорсоров титана и циркония N,O- типа. Эти прикорсоры (P) в сочетании с различными алюминийорганическими соединениями (метилалюмоксан-MAO, диэтилалюминийхлорид-Et<sub>2</sub>AlCl и т.д.) обеспечивают получение полиэтилена высокой плотности с регулируемой кристалличностью и молекулярно-массовыми характеристиками в умеренных условиях. По эффективности они находятся на уровне металлоценовых катализаторов (таблица 1).

Катализатор	Условия полимеризации		Активность, кг ПЭ/мол. при корс. час	Плотность, гр/см <sup>3</sup>	Степень кр., %	ММР
	T °C,	P <sub>эт., атм</sub>				
P <sub>1</sub> +MAO	20	5	5000	0,98	63,5	4,1
P <sub>2</sub> +MAO	20	15	6300	0,97	57,3	3,73
P <sub>3</sub> +MAO	20	20	7850	0,94	23	4,38
P <sub>1</sub> + MAO+Et <sub>2</sub> AlCl	25	5	14000	0,98	73,6	2,9
P <sub>2</sub> + MAO+Et <sub>2</sub> AlCl	20	10	17000	0,97	72	3,5
P <sub>3</sub> + MAO+Et <sub>2</sub> AlCl	23	15	18417	0,97	45,3	4,17

В докладе обсуждается следующий механизм действия разработанных катализаторов:



## PP-II-8

### References:

- 1 Mitani M., Furuyama R., Fujita T.//*J.Am.Chem.Soc.*2002.V.124.P.7888
- 2 Azizov A.H.//*Pr.of Petrochemistry and Oil Refining.*2002.4(11).P.48
- 3 Azizov A.H.//*Pr.of Petrochemistry and Oil Refining.*2003.1(12).P.44
- 4 Gibson V.C., Spitzmesser S.K.//*Chem.Rev.*2003.V.103.P.283
- 5 Patent US 6 897 276 B2, May 24, 2005

## Ni, Pd AND Pt CATALYZED STEREO- AND REGIOSELECTIVE SYNTHESIS OF VINYLCHALCOGENIDES

**Ananikov V.P., Orlov N.V., Malyshev D.A., Zalesskij S.S., Beletskaya I.P.<sup>1</sup>**

N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, RAS, Moscow, Russia

<sup>1</sup>Chemistry Department, Moscow Lomonosov State University, Moscow, Russia

E-mail: val@ioc.ac.ru

## КАТАЛИЗИРУЕМЫЙ КОМПЛЕКСАМИ Ni, Pd И Pt СТЕРЕО- И РЕГИОСЕЛЕКТИВНЫЙ СИНТЕЗ ВИНИЛХАЛЬКОГЕНИДОВ

**Анаников В.П., Орлов Н.В., Малышев Д.А., Залесский С.С., Белецкая И.П.<sup>1</sup>**

Институт органической химии имени Н.Д. Зелинского, РАН, Москва

<sup>1</sup>Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Москва

E-mail: val@ioc.ac.ru

Катализируемые комплексами переходных металлов реакции присоединения молекул со связями E-E и H-E (E=S, Se) играют важную роль в разработке новых методов гетерофункционализации органических соединений.<sup>1</sup>

Направление и селективность реакций присоединения очень сильно зависят от типа металлокомплексного катализатора.<sup>2,3</sup> Комплексы палладия являются эффективными катализаторами присоединения диарилдихалькогенидов к алкинам (схема 1), при этом с высокой селективностью и выходом образуются винилхалькогениды **1**. Аналогичные комплексы платины в этой реакции неактивны. Обратная зависимость наблюдается при проведении реакции присоединения фенилселенола (PhSeH) к тройной связи терминальных алкинов. Высокой селективности реакции можно достичь при использовании комплексов платины (**2**), в то время как катализируемая комплексами палладия реакция приводит к смеси продуктов **1** и **2**. Для осуществления региоселективного гидротииолирования алкинов (**3**) необходимо использование никелевых катализаторов.

PP-II-9

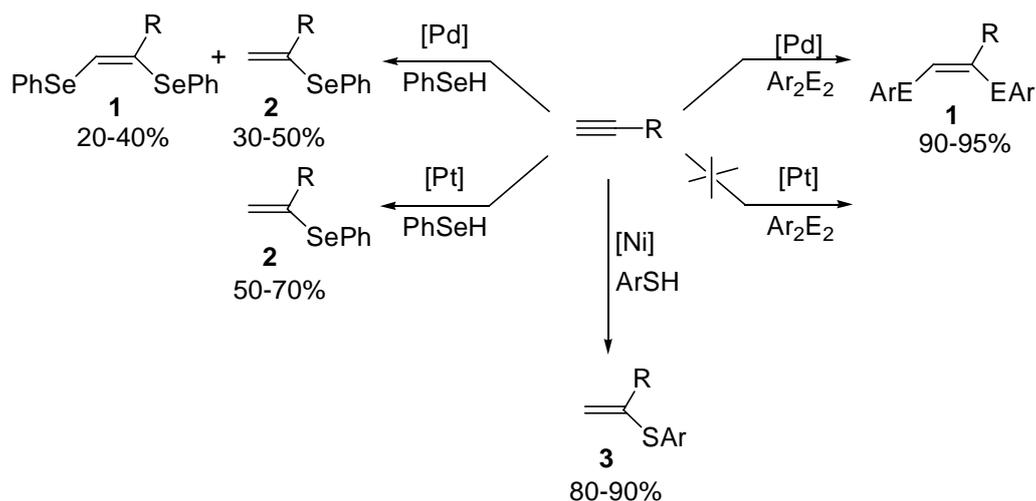


Схема 1

Изучение механизмов каталитических реакций выявило различную природу ключевых металлокомплексных интермедиатов (схема 2). Для палладия характерно образование биядерных комплексов **4**, а в случае платины образуются только моноядерные производные **5**. Наибольшую каталитическую активность в реакции гидротииолирования проявляют полимерные комплексы никеля (**6**).

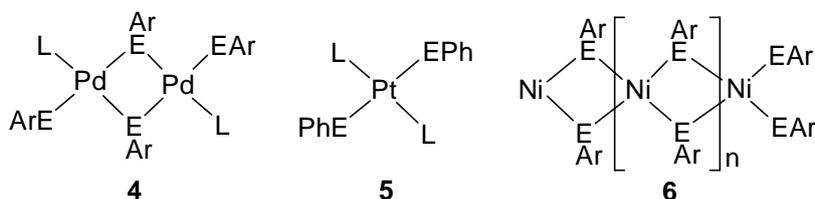


Схема 2

Во время доклада будут подробно рассмотрены результаты детального экспериментального и квантово-химического исследований механизмов каталитических реакций образования новых связей C-S и C-Se, а также возможность создания новых C-C связей<sup>4</sup> в рамках единой каталитической системы.

**Благодарность.** Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 04-03-32501 и гранта Программы № 1 Отделения химии и наук о материалах Российской академии наук «Теоретическое и экспериментальное изучение природы химической связи и механизмов важнейших химических реакций и процессов».

## Литература:

- [1] (a) Beletskaya, I.; Moberg, C. *Chem.Rev.*, **1999**, 99, 3435. (b) Ogawa, A. *J.Organomet.Chem.*, **2000**, 611, 463. (c) Beller, M.; Seayad, J.; Tillack, A.; Jiao, H. *Angew Chem Int Ed Engl.*, **2004**, 43, 3368. (d) Alonso, F.; Beletskaya, I.P.; Yus, M. *Chem. Rev.* **2004**, 104, 3079.
- [2] (a) Ananikov, V.P.; Kabeshov, M.A.; Beletskaya, I.P.; Khrustalev, V.N.; Antipin, M.Yu. *Organometallics* **2005**, 24, 1275. (b) Ananikov, V.P.; Kabeshov, M.A.; Beletskaya, I.P.; Aleksandrov, G.G.; Eremenko, I.L. *J.Organomet.Chem.*, **2003**, 687, 451. (c) Ananikov, V.P. ; Beletskaya, I.P.; Aleksandrov, G.G. ; Eremenko, I.L. *Organometallics*, **2003**, 22, 1414.
- [3] (a) Ananikov, V.P. , Malyshev, D.A.; Beletskaya, I.P. , Aleksandrov, G.G. , Eremenko, I.L. , *Adv.Synth.Catal.*, **2006**, *in press*. (b) Ananikov, V.P. , Malyshev, D.A. , Beletskaya, I.P.; Aleksandrov, G.G. , Eremenko, I.L. , *J.Organomet.Chem.* **2003**, 679, 162.
- [4] (a) Ananikov, V.P.; Musaev D.G.; Morokuma, K. *J.Am.Chem.Soc.*, **2002**, 124, 2839. (b) Ananikov, V.P.; Musaev D.G.; Morokuma, K. *Organometallics* **2005**, 24, 715.

## CATALYTIC SYNTHESIS OF 4-AMINODIPHENYLAMINE

**Antina L.A., Lefedova O.V., Zakharov O.V.**

Ivanovo State Chemico-Technological University, Ivanovo, Russia  
E-mail: physchem@isuct.ru

## КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ 4-АМИНОДИФЕНИЛАМИНА

**Антина Л.А., Лефедова О.В., Захаров О.В.**

Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново  
E-mail: physchem@isuct.ru

В последнее время жидкофазная гидрогенизация находит все большее применение при получении различных органических соединений. Технологии, основанные на процессах жидкофазной гидрогенизации, отличаются высокой производительностью, высокой селективностью и степенью чистоты целевых продуктов. Однако, разработка новых высокоэффективных технологий получения продуктов тонкого органического синтеза невозможна без детального изучения кинетики и механизма реакций.

Работа направлена на разработку синтеза 4-аминодифениламина (АДФА) путем жидкофазной каталитической гидрогенизации 4-нитродифениламина (НДФА). Существующий в настоящее время способ получения АДФА, основанный на химическом восстановлении 4-нитрозодифениламина (НЗДФА) серусодержащими восстановителями, низко рентабелен из-за высокой стоимости исходного соединения, многостадийности производства и высокого расхода восстановителя.

Начальная стадия синтеза АДФА представляет собой получение НДФА конденсацией 4-нитрохлорбензола с анилином. Одна из основных причин снижения селективности реакции по НДФА – образование промежуточных и побочных продуктов реакции, связанное с высокой активностью нитро-, аминогрупп и высокой температурой проведения синтеза. Для подавления протекания побочных процессов необходимо введение в реакционную массу каталитических количеств активной меди, форманилида и создание инертной подушки при проведении синтеза НДФА.

Кинетические исследования гидрогенизации НДФА проводили в реакторе закрытого типа с интенсивным перемешиванием жидкой фазы при атмосферном и повышенном давлениях водорода. Выбранный режим перемешивания исключал влияние внешнего массопереноса на наблюдаемую скорость реакции. В качестве

катализатора использовали скелетный никель, а растворителей – водно-щелочные, водно-спиртовые среды, а также водно-спиртовые растворы различного состава с добавками кислоты и основания.

Контроль за ходом гидрогенизации осуществляли путем измерения объема водорода, пошедшего на восстановление НДФА. По значениям наблюдаемых скоростей реакции с использованием оригинальных методик рассчитывали наблюдаемые константы  $k_n$  и константы скоростей на поверхности катализатора  $k_s$ , а также степень использования поверхности катализатора. В ходе реакции отбирали пробы реакционной массы для установления их качественного и количественного состава. Было установлено, что в водно-спиртовых средах восстановление НДФА протекает селективно до АДФА. Введение добавок основания и кислоты приводит к снижению наблюдаемых скоростей гидрогенизации и более стадийному протеканию процесса. Сравнительный анализ кинетических закономерностей гидрогенизации НДФА и НЗДФА показал, что использование НДФА в качестве исходного соединения имеет неоспоримые преимущества по сравнению с НЗДФА

Установлено, что константы скорости гидрогенизации НДФА сложным образом зависели от состава растворителя, что обусловлено сольватационными взаимодействиями и изменением адсорбционной способности нитросоединения в зависимости от состава растворителя. Найдена линейная корреляция между кинетическими параметрами реакций гидрогенизации и характеристиками сольватации растворенных веществ – теплотами сольватации или переноса и батохромными сдвигами К-полос поглощения в электронных спектрах.

Проведенные исследования показали, что целенаправленным варьированием природы и состава растворителя можно изменять скорости гидрогенизации НДФА в широких пределах, а также регулировать селективность реакции по АДФА.

**DESTRUCTIVE OLIGOMERIZATION OF ISOBUTENE IN THE PRESENCE OF ALUMINIUM CHLORIDE: GENERATION OF CATALYST AND REAGENT IN SITU**

**Basova I.A., Lavrenov A.V., Finevich V.P., Duplyakin V.K., Trenikhin M.V., Drozdov V.A.**

Institute for Hydrocarbon Processing SB RAS, Omsk, Russia  
E-mail: bia@incat.okno.ru

**ДЕСТРУКТИВНАЯ ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ ИЗОБУТЕНА В ПРИСУТСТВИИ ХЛОРИДА АЛЮМИНИЯ: ГЕНЕРАЦИЯ КАТАЛИЗАТОРА И РЕАГЕНТА IN SITU**

**Басова И.А., Лавренов А.В., Финевич В.П., Дуплякин В.К., Тренихин М.В., Дроздов В.А.**

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск  
E-mail: bia@incat.okno.ru

Взаимодействие активированного (лишенного оксидной пленки) алюминия с хлорпроизводными углеводородов является известным способом формирования каталитически активных комплексов хлорида алюминия [1]. На таком, генерируемом in situ, катализаторе в “мягких” температурных условиях (40-150 °С) легко осуществляются реакции изомеризации, конденсации, алкилирования углеводородов. В рамках настоящей работы впервые рассмотрен процесс химических превращений в системе активированный алюминий – трет-бутилхлорид, отличительной особенностью которого является не только образование in situ алюмохлоридного катализатора, но и протекание под его действием превращений изобутена, также формирующегося в результате разложения исходного хлорбутана.

Активирование металлического алюминия проводилось по способу [2] с использованием в качестве активатора эвтектического сплава In-Ga. Взаимодействие активированного алюминия с трет-бутилхлоридом осуществлялось при температуре 50°С в статических условиях. Протекание процесса сопровождается интенсивным образованием газообразных продуктов при сохранении жидкой части реакционной среды и выделением в виде отдельной плотной фазы смолоподобных соединений.

По данным хроматографического анализа состав газообразных продуктов оказался в основном представлен изобутенем и изобутаном при их мольном соотношении 1 : 1. Кислый характер газовой фазы может служить указанием и на частичное выделение в ходе процесса хлороводорода. Жидкие продукты процесса включают в себя широкий набор углеводородов C<sub>4</sub>-C<sub>16</sub> и выше, как алкеновой, так и алкановой природы (рис. 1). Среди последних легко обнаруживаются соединения, образование которых типично для реакции алкилирования изобутана бутенами: изоалканы C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>, диметил- и триметилпентаны. Сведения о качественном составе смолообразных продуктов были

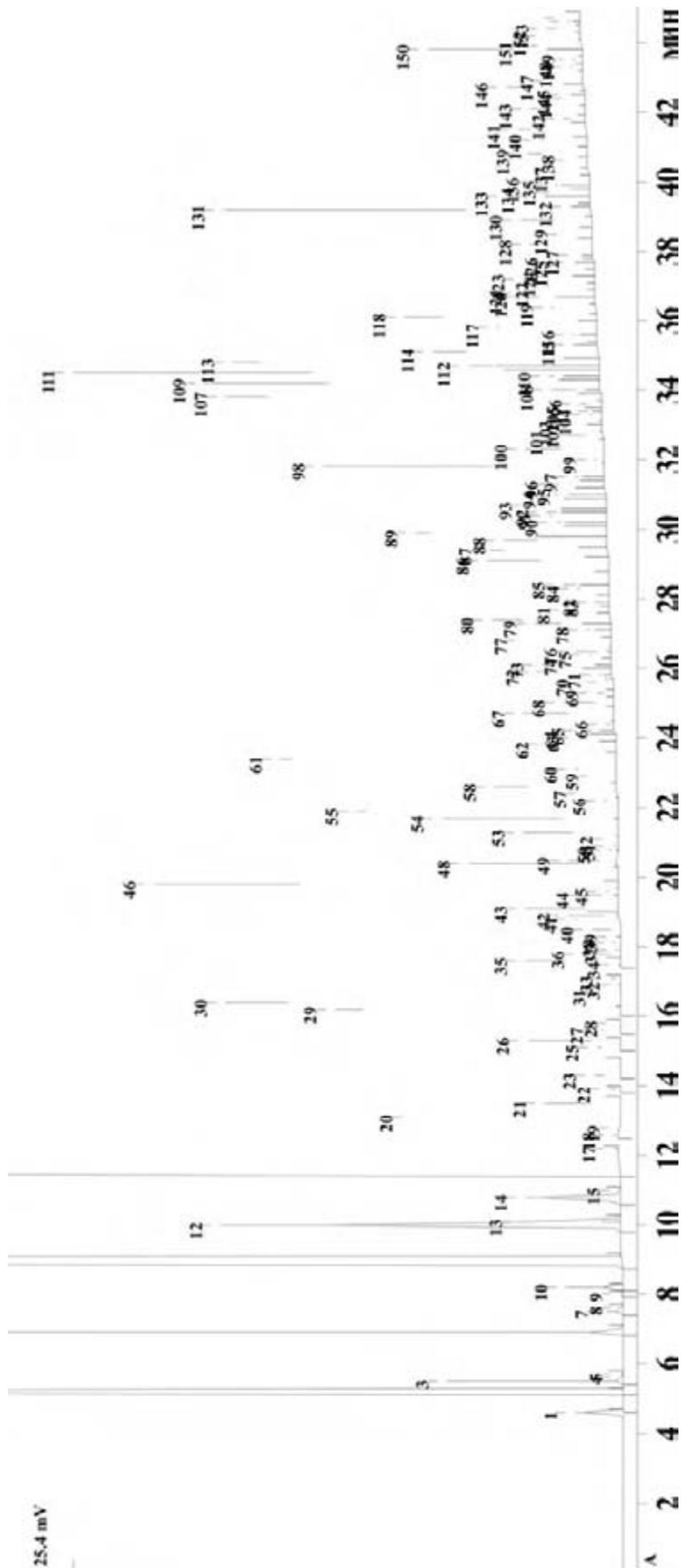


Рис. 1. Хроматограмма жидких продуктов взаимодействия активированного алюминия с трет-бутилхлоридом (хроматограф HP 5890 Series II капиллярная колонка с фазой DB-1 пламенно-ионизационный детектор)

## РР-II-11

получены методом УФ-спектроскопии, данные которого (рис. 2) указывают на присутствие полиеновых углеводородных соединений, дающих поглощение УФ-излучения в области 250-350 нм [3].

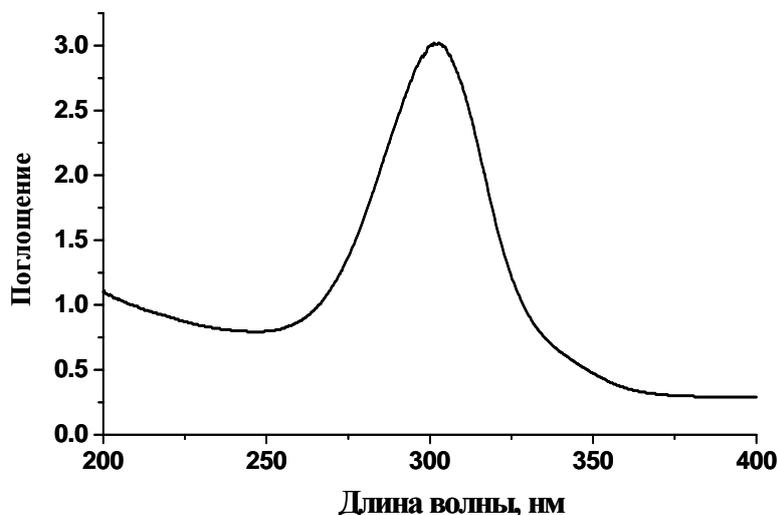


Рис. 2. УФ-спектр смолообразных продуктов взаимодействия активированного алюминия с трет-бутилхлоридом (УФ-Фурье-спектрометр «Shimadzu»).

Обнаруженный характер превращения изобутена, связанный не только с протеканием его классической олигомеризации, а также и с процессом его глубокого перераспределения в изоалканы и сильноненасыщенные углеводородные продукты, подтверждает формирование сильноокислотного алюмохлоридного катализатора при взаимодействии активированного алюминия с трет-бутилхлоридом. Именно такой ход трансформации алкенов, которой может быть назван «деструктивной олигомеризацией», хорошо известен, например, для их взаимодействия с концентрированной серной кислотой [4, 5].

Полученные данные позволяют предполагать следующую двухстадийную схему химических превращений, протекающих при взаимодействии активированного алюминия с трет-бутилхлоридом:



Наблюдение процессов гидридного переноса, к числу которых и относится деструктивная олигомеризация алкенов, дает предпосылки для рассмотрения генерируемых *in situ* алюмохлоридных комплексов в качестве катализаторов, например, для такой практически важной реакции, как алкилирование изобутана бутенами и созданию новых вариантов ее проведения на основе возобновляемой непосредственно в ходе процесса «каталитической жидкости».

### Литература:

- 1 Садыков Р.А. и др. // Ж. прикл. химии. – 2004. – Т. 77. – № 7. – С. 1144-1149.
- 2 Перелевский Е.В., Финевич В.П., Дуплякин В.К. // Патент РФ № 2124518.
- 3 Л.А. Казицина, Н.Б. Куплетская. Применение УФ-, ИК- и ЯМР-спектроскопии в органической химии. М., «Высш. школа», 1971. – 264 с.
- 4 Неницеску К.Д. // Успехи химии. – 1957. – Т. XLIV. – № 4. – С. 399-414.
- 5 Kazansky V.B. // Appl. Catal. A. – 1999. – V. 188. – № 1. – P. 121-126.

**THE STUDY OF NITROGENASE FUNCTIONING MECHANISM THROUGH  
CHEMICAL MODELING OF THE ENZYME CATALYTIC ACTION****Bardina N.V., Bazhenova T.A., Petrova G. N., Shilova A.K., Shilov A.E.**Institute of Problems of Chemical Physics RAS, Chernogolovka, Moscow  
E-mail: nadezhda@cat.icp.ac.ru**ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ДЕЙСТВИЯ  
ФЕРМЕНТА НИТРОГЕНАЗЫ С ЦЕЛЬЮ ИЗУЧЕНИЯ МЕХАНИЗМА ЕГО  
ФУНКЦИОНИРОВАНИЯ****Бардина Н.В., Баженова Т.А., Петрова Г.Н., Шилова А.К., Шилов А.Е.**Институт проблем химической физики Российской академии наук,  
Черноголовка Московской обл.  
E-mail: nadezhda@cat.icp.ac.ru

Основная функция фермента нитрогеназы – катализ восстановления атмосферного азота до аммиака, что является первым звеном в глобальном «азотном» цикле. К настоящему времени накоплена обширная информация о составе, свойствах и функциях составляющих нитрогеназу белков и входящих в их состав металлокластеров, но химический механизм восстановления субстратов в активном центре фермента еще далеко не ясен [1].

Целью работы было изучение механизма функционирования фермента нитрогеназы и определение факторов, обеспечивающих уникальную эффективность энзиматического восстановления молекулярного азота.

Работа включала два подраздела.

1. Изучение биомиметических систем на основе FeMoco – природного кластера, активного центра фермента. Мы изучали его свойства и возможности как катализатора в реакциях восстановления “малых” молекул – субстратов нитрогеназы [2]. Сравнительное изучение каталитических свойств FeMoco в составе белка и вне белкового окружения позволяло понять роль самого кластера и вклад белкового окружения в обеспечение катализа восстановления такого «трудного» субстрата, как N<sub>2</sub>.

2. Сравнительный анализ каталитического действия изолированного кофактора нитрогеназы и синтетических молибден-магниевых кластеров, не похожих на активный центр фермента по составу и структуре, но моделирующих его *функцию*, а именно, активно восстанавливающих азот в мягких условиях. Определение сходства и различий

## PP-II-12

в кинетике и механизме восстановления азота и других субстратов кластерами природного и искусственного происхождения в сходных условиях (реакционная среда, донор электронов, донор протонов), позволяло выявить влияние структурной организации системы на ее каталитические свойства [3].

FeMoco выделяли из MoFe-белка нитрогеназы *Azotobacter vinelandii*. Исследование его каталитических свойств вне белковой матрицы проводили в безводных апротонных растворителях; в качестве восстановителей использовали амальгамы цинка или европия, в качестве протонирующих агентов – тиофенол или другие соединения с кислотностью, достаточной для протонирования субстрата, но не разрушающих структуру FeMoco. Целостность кластерного скелета после выделения из белка и после проведения каталитических реакций с участием FeMoco в небелковых системах проверяли по способности FeMoco реконструировать ферментативную активность дефектного по кофактору MoFe белка *Kp 5058*. Мы нашли, что в выбранных условиях FeMoco способен эффективно катализировать восстановление ряда субстратов нитрогеназы, в частности, ацетилена. С целью сравнения каталитического действия FeMoco в составе белковой глобулы и вне белка было проведено исследование кинетических закономерностей данной реакции. Сравнение полученных результатов по стационарной кинетике с аналогичными данными для нитрогеназной системы *in vitro* показали, что наблюдаемые скорости реакции, состав продуктов и общие закономерности очень похожи для систем с участием FeMoco в качестве катализатора. Найдено, в частности, что восстановление ацетилена ингибируется молекулярным азотом, причем, параметры ингибирования *количественно* близки тем, что наблюдаются для аналогичных процессов при катализе ферментом. Это означает, что FeMoco и вне белкового окружения способен, как минимум, координировать молекулу N<sub>2</sub>. Сравнение FeMoco как катализатора восстановления ацетилена в разных восстановительных средах, как белковой, так и небелковой природы, позволило сделать вывод о том, что характерные черты каталитического поведения FeMoco определяются, в первую очередь, его составом и строением и, лишь во вторую очередь – типом восстановителя и средой реакции.

Открытые в нашей лаборатории системы на основе Mg -Mo кластеров, которые осуществляют каталитическое восстановление N<sub>2</sub> в протонных средах в мягких условиях, до сих пор являются уникальными и не имеют аналогов в мире [4]. Мы провели изучение кинетики каталитического восстановления C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> в присутствии кластера [Mg<sub>2</sub>Mo<sub>8</sub>O<sub>22</sub>(MeO)<sub>6</sub>(MeOH)<sub>4</sub>]<sup>4-</sup> в тех же самых условиях и с участием тех же

восстановителей (Zn/Hg, Eu/Hg) и доноров протонов ( $C_6H_5SH$ ,  $C_6F_5SH$ ), что были использованы при изучении стационарной кинетики восстановления ацетилена при катализе выделенным из фермента FeMoco. Было найдено, что большинство изученных зависимостей качественно похожи. В частности, оказалось, что, как и в случае с восстановленным амальгамой европия FeMoco, на полядерном Mg-Mo кластере активны к субстратам и ингибиторам несколько взаимозависимых координирующих центров. Величина  $K_m$  для каталитического восстановления ацетилена в присутствии Mg-Mo-кластера близка  $K_m$  для аналогичной реакции в системе с участием FeMoco. CO заметно менее эффективно ингибирует данную реакцию, хотя тип ингибирования в обеих системах – смешанный: CO координируется на нескольких центрах кластера и влияет как на стадию комплексообразования  $C_2H_2$  с восстановленным кластером, так и на стадию разложения катализатор-субстратного комплекса с образованием продуктов. Mg-Mo кластер, в отличие от FeMoco вне белка, эффективно катализирует восстановление молекулярного азота. При этом мы не наблюдали ингибирования восстановления ацетилена азотом, что было найдено ранее для системы с участием природного кластера в качестве катализатора. Причиной этого, по-видимому, является то, что система с участием Mg-Mo кластера намного более активна по отношению к ацетилену, чем к молекулярному азоту. Поэтому в присутствии даже следовых количеств ацетилена взаимодействие каталитического комплекса с азотом блокируется полностью.

На основании полученных экспериментальных данных обсуждается механизм кластерного катализа многоэлектронного восстановления азота ферментом и модельными химическими системами.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 04-03-32635) и Минобрнауки России (грант Президента РФ № НШ-2065.2003.3)

Литература:

- 1 R. Y. Igarashi and L. C. Seefeldt, *Critical Reviews in Biochemistry and Molecular Biology*, 2003, **38**, 351.
- 2 М. А. Баженова, Т. А. Баженова, Г. Н. Петрова, С. А. Миронова, *Кинетика и катализ*, 2002, **43**, 219.
- 3 Н. В. Бардина, Т. А. Баженова, Г. Н. Петрова, А. К. Шилова, А. Е. Шилов, *Изв. АН, Сер. хим.*, 2006, в печати.
- 4 M. Yu. Antipin, Yu. T. Struchkov, A.E. Shilov, A. K. Shilova, *Gazz.Chim.Ital.*, 1993, **123**,256.

**MECHANISM OF N-MONOMETHYLANILINE FORMATION IN THE SYSTEM  
PhNH<sub>2</sub>-MeOH-CO-H<sub>2</sub> –COPPER CONTAINING CATALYST**

**Bachurikhin A.L., Golosman E.Z., Mortikov E.S., Nechugovskii A.I., Mamaeva I.A.**

N.D. Zelinskii Institute of Organic Chemistry RAS, Moscow, Russia

E-mail: Shao-kahn@yandex.ru

**МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ N-МОНОМЕТИЛАНИЛИНА В СИСТЕМЕ  
PhNH<sub>2</sub>-MeOH-CO-H<sub>2</sub>-МЕДЬСОДЕРЖАЩИЙ КАТАЛИЗАТОР**

**Бачурихин А.Л., Голосман Е.З., Мортиков Е.С., Нечуговский А.И., Мамаева И.А.**

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва

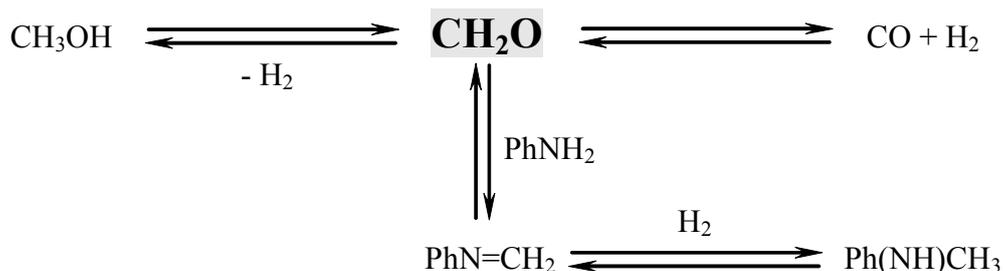
E-mail: Shao-kahn@yandex.ru

N-монометиланилин — важная антидетонационная беззольная добавка, хорошо сочетающаяся с большинством видов компонентов моторных топлив. Содержание его в бензинах регламентировано на уровне не более 2—3 об.%, и вследствие этого он широко используется как средство легкой корректировки их октановых чисел.

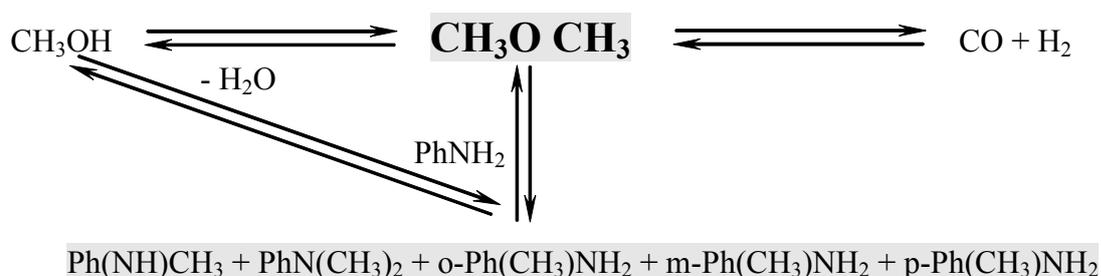
Нами был разработан способ получения N-монометиланилина при использовании в качестве исходных продуктов анилина и нитробензола, а в качестве метилирующего агента — метанола или синтез-газа с отношением CO/H<sub>2</sub> — 1/1÷1/3.

Предлагаемый способ отличается высоким качеством целевого продукта (конверсия анилина — выше 90%, конверсия нитробензола — около 100% при селективности по N-монометиланилину 90—96%, суммарная селективность по толуидинам — не более 0,5%), хорошей стабильностью работы катализаторов в сочетаемости с возможностью их регенерации непосредственно в установке, низкой энергоемкостью и хорошими экологическими показателями. Производительность предлагаемого способа по N-монометиланилину в десятки раз превосходит аналогичный показатель уже реализованных в промышленном масштабе способов.

Изучен механизм образования N-монометиланилина при взаимодействии анилина с метанолом или синтез-газом в присутствии медьсодержащих катализаторов. Показана ключевая роль образования формальдегида в получении N-монометилпроизводного анилина, согласно схеме:



Отмечена важная роль природы носителя каталитически активного компонента, в зависимости от кислотности которого образование алкилпроизводных анилина может протекать по разным реакционным маршрутам. Вышеприведенный механизм является преобладающим при отсутствии кислотности, либо при незначительной силе кислотных центров носителя. При увеличении бренстедовской либо льюсовской кислотности катализатора начинает преобладать другая схема реакционных маршрутов:



Это приводит к увеличению доли побочных продуктов реакции – N,N'-диметиланилина и толуидинов, снижению селективности образования целевого продукта - N-монометиланилина, а также более быстрой дезактивации катализаторов вследствие снижения содержания водорода в реагирующем потоке сырья.

**NEGATIVE CATALYSIS IN THE OXIDATIVE REACTIONS OF PHENOLIC COMPOUNDS IN THE PRESENCE OF COPPER SALTS (II)****Beznos V.V., Odaryuk I.D., Kanibolotskaya L.V., Shendrik A.N.**

Donetsk National University, Donetsk, Ukraine

E-mail: sh@dongu.donetsk.ua

**ОТРИЦАТЕЛЬНЫЙ КАТАЛИЗ В РЕАКЦИЯХ ОКИСЛЕНИЯ ФЕНОЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ В ПРИСУТСТВИИ СОЛЕЙ МЕДИ (II)****Безнос В.В., Одарюк И.Д., Каниболоцкая Л.В., Шендрик А.Н.**

Донецкий национальный университет, Донецк, Украина

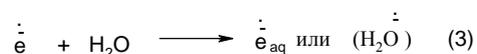
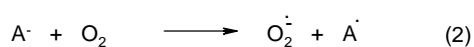
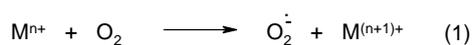
E-mail: sh@dongu.donetsk.ua

Молекулярный кислород в биологических объектах образует реакционноспособные интермедиаты: супероксиданионрадикал ( $O_2^-$ ), радикалы, пероксидные соединения ( $\cdot OH$ ,  $HO_2$ ) и т.д. [1]. Последние являются естественными промежуточными продуктами метаболизма организма, однако, из-за своей высокой химической активности представляют существенную опасность практически для всех органических компонентов клетки. Для предотвращения негативных окислительных реакций в организме функционирует система антиоксидантной защиты, основную роль в которой выполняют соединения фенольного типа [2]. С одной стороны, фенолы являются эффективными ловушками радикальных интермедиатов, а с другой стороны, они легко окисляются в водных средах с образованием активных форм кислорода, вызывая тем самым повреждения ДНК и ускоряя пероксидацию липидов [3,4]. Основной функцией медьсодержащих энзимов является ускорение либо ингибирование окислительных реакций с участием кислорода [5,6]. Поэтому, целью данной работы было изучение реакций окисления фенольных соединений (фенол, гидрохинон (ГХ), бензохинон, пирокатехин, резорцин, пирогаллол, флороглюцин, галловая кислота) в водных растворах в присутствии солей меди (II). Методы исследования кинетики реакции – газовольнометрический и хемилюминесцентный.

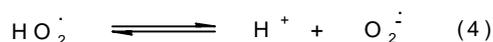
Исследована кинетика реакций окисления фенола, гидрохинона, пирокатехина, резорцина, пирогаллола, флороглюцина, галловой кислоты, бензохинона молекулярным кислородом в карбонатной и фосфатной буферных системах в температурном интервале 298 - 308 К. Для указанных выше соединений кинетические

кривые окисления имеют одинаковый вид: скорость процесса окисления уменьшается со временем и выходит на постоянную величину. Определены кинетические параметры исследованной реакции. Установлено, что для двухатомных фенолов порядок реакции по субстрату равен 1, для пирогаллола - 1.5, галловой кислоты - 2.5. В изученной системе фенол, а также мета-двух и трехзамещенные фенолы (резорцин и флороглюцин) не окисляются.

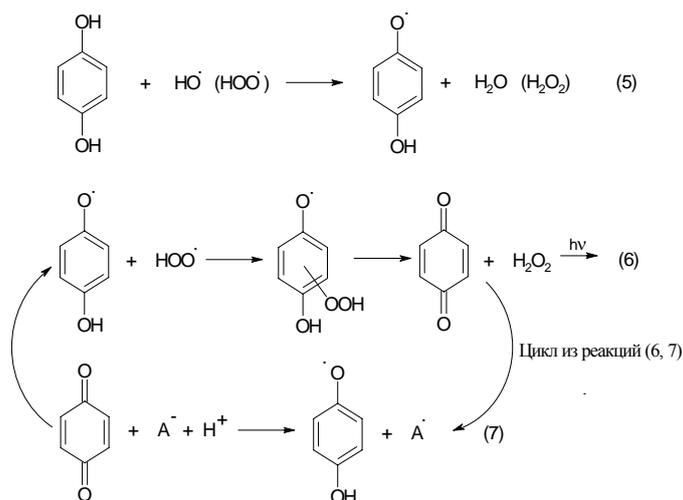
В водной среде реакции окисления фенолов можно представить следующим образом:



где  $M^{n+}$ ,  $A^-$ ,  $\overset{\cdot}{e}_{aq}$  или  $(H_2\overset{\cdot}{O})$  - ион металла переменной валентности, анион (например,  $OH^-$ ,  $AgO^-$ ), сольватированный электрон или молекула воды с избыточным электроном соответственно.



Оценивая соотношения между  $[HO\overset{\cdot}{O}_2]$  и  $[O_2\overset{\cdot}{O}]$  в соответствии с уравнением (4) было установлено, что в щелочных растворах равновесие смещено в сторону супероксиданионрадикала. Увеличение кислотности сдвигает равновесие в сторону гидропероксидного радикала. Однако это не означает, что должны возрастать скорости реакции окисления, которые развиваются через  $HO\overset{\cdot}{O}_2$  радикал, поскольку подкисление среды будет тормозить реакции одноэлектронного переноса (2), то есть образование супероксиданионрадикала. Так при снижении рН буферного раствора происходит полное торможение процесса окисления гидрохинона (рН 5,8,  $K_2HPO_4 + KH_2PO_4$ ), окисление не наблюдается в течение 3 часов. По мере накопления в процессе окисления гидрохинона *n*-бензохинона, у которого энергия сродства к электрону выше, чем у кислорода, скорость реакции будет снижаться, поскольку хинон будет конкурировать с молекулярным кислородом в реакциях одноэлектронного переноса. Это экспериментально подтверждается кинетическими закономерностями окисления фенольных соединений. При этом следует ожидать установления некоего достаточно стабильного квазистационарного состояния, которое может быть связано с повторяющимся циклом реакций:



Такое состояние может существовать достаточно длительное время, однако из-за присутствия побочных реакций (образование хингидрона, реакций по кольцу, окисление пероксидом водорода) происходит дальнейшее окисление образующегося хинона.

Предложенная схема предполагает образование электронно-возбужденного продукта, которым в данной реакции является *n*-бензохинон [7], поэтому проведено изучение хемилюминесценции реакции окисления фенолов. Установлено, что при введении ГХ в карбонатный буферный раствор возникает хемилюминесцентное свечение, которое носит колебательный характер (рис. 1).

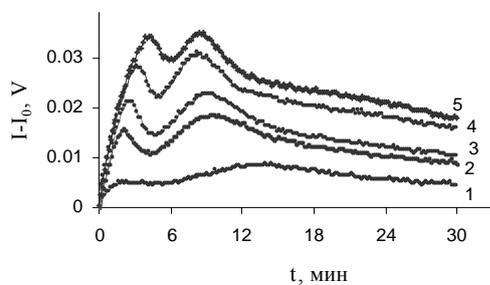


Рис. 1 Зависимость интенсивности хемилюминесценции реакции окисления гидрохинона молекулярным кислородом от времени при различных концентрациях субстрата:  $1.5 \cdot 10^{-3}$  (1),  $3.5 \cdot 10^{-3}$  (2),  $5.0 \cdot 10^{-3}$  (3),  $7.4 \cdot 10^{-3}$  (4),  $9.9 \cdot 10^{-3}$  (5) моль/л. рН 9.2, T=308K.

Причиной короткой колебательной интенсивности хемилюминесценции и может быть повторяющийся цикл реакций 6-7.

Исследовано влияние солей меди (II) на процесс окисления фенольных соединений (гидрохинона, пирокатехина, галловой кислоты). При добавлении в окисляющиеся гидрохинон, галловую кислоту раствора сульфата меди (II) наблюдается снижение начальной скорости окисления (303K, рН 10), что отчетливо видно на кривой хемилюминесценции (рис. 2).

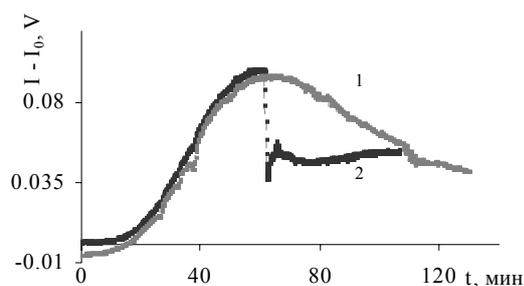


Рис. 2. Кинетические кривые хемилюминесценции процесса окисления гидрохинона (1) молекулярным кислородом в присутствии сульфата меди (2) в фосфатном буфере.  $[ГХ]=1.0 \cdot 10^{-2}$  моль/л,  $[CuSO_4]=5.0 \cdot 10^{-4}$  моль/л.  $pH=7.55$ .  $T=308K$ .

При  $pH$  ниже 9,8 добавление соли меди полностью ингибирует процесс окисления субстрата (минимальный период индукции 30 минут), для пирокатехина при  $pH=10$  добавление сульфата меди тормозит окисление в течение 1.5 часа. Порядок реакции окисления по меди, на основании полученных данных, равен - 0.55. Исследовано также влияние  $pH$  среды на кинетику ингибированной солями меди (II) реакции окисления ГХ молекулярным кислородом. Установлено, что с повышением  $pH$  среды скорость реакции окисления вначале незначительно падает, а затем возрастает.

Для выяснения влияния природы аниона на кинетику реакции окисления фенолов изучена реакция окисления ГХ молекулярным кислородом в присутствии хлорида и ацетата меди (II). Обнаружено, что хлорид и ацетат меди (II) проявляют аналогичное сульфату меди (II) действие на процесс окисления субстрата в данной системе.

Таким образом, установлено явление отрицательного катализа ионами меди процессов окисления гидрохинона в водной среде. При изучении процесса окисления фенольных соединений обнаружена хемилюминесцентная реакция, эмиттером которой является образующийся п-бензохинон.

#### Литература:

- 1 Simic M., Nayon E. //Biochem. Biophys. Res. Commun. – 1973. – Vol. 50, №2. – P.P. 364-369.
- 2 Roginsky V., Alegria A.E. //J. Agric. Food Chem. – 2005. – Vol. 53, №11. – P.P. 4529-4535.
- 3 Hotta H., Nagano S., Ueda M., Tsujino Y., Koyama J., Osakai T. //Biochim. Biophys. Acta. – 2002. – 1572. – P.P. 123-132.
- 4 Srinivasan A., Lehmler H.-J. //Toxicological Sciences. – 2001. – Vol. 60. – P.P. 92-102.
- 5 Solomon E.I., Sundaram U.M., Machoncin T.E. // Chem. Rev. - 1996. – Vol. 96, № 7. – P.P. 2563 – 2605.
- 6 Speier G. // J. Mol. Catal. – 1986. – Vol.37. – P.P. 259-267.
- 7 Шендрик А.Н., Качурин И.О., Опейда И.А. // ТЭХ. – 1994. – Т. 30, № 2. – С. 103-107.



3) межфазного синтеза *O*-ацетилциангидринов. Комплексы осуществляют эффективный катализ реакции бензальдегида с цианидом калия и уксусным ангидридом в системе толуол-вода, образуя *O*-ацетилциангидрин, химический выход составил 93% и е.е. 4%.

4) присоединения дифениламида бромуксусной кислоты к бензальдегиду (реакция Дарзана), при этом образуется продукт транс конфигурации с диастереомерным избытком (d.e.) 99% и е.е.33%.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 05-03-32243а).

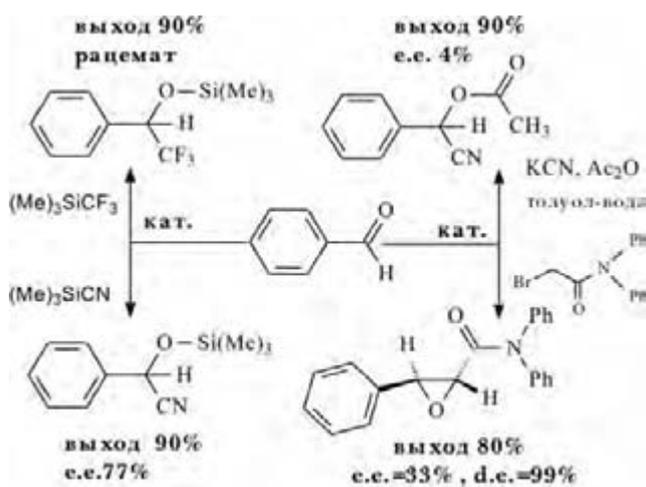


Схема 1

**ROLE OF Fe<sup>3+</sup> COMPLEXATION IN REACTIONS OF CATALYTIC OZONOLYSIS OF GUAIACOL**

**Benko E.M., Mukovnya A.V., Lunin V.V.**

Chemistry Department, Moscow Lomonosov State University, Moscow, Russia  
E-mail: benko@kge.msu.ru

**РОЛЬ КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ Fe<sup>3+</sup> В РЕАКЦИЯХ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОЗОНОЛИЗА ГВАЯКОЛА**

**Бенько Е.М., Муковня А.В., Лунин В.В.**

Химический факультет, Московский государственный университет  
им. М.В.Ломоносова, Москва  
E-mail: benko@kge.msu.ru

Каталитическое озонирование, как альтернативный метод деструкции устойчивых по отношению к озону органических веществ, получил в последние годы широкое развитие. Использование гомогенных и гетерогенных катализаторов на основе переходных металлов позволяет значительно увеличить скорость удаления органического углерода (ТОС) при озонировании различных поллютантов.

В настоящей работе исследован механизм каталитического действия ионов Fe<sup>3+</sup> в реакциях озона с гваяколом – фенольным соединением, моделирующим структурное звено растительного полимера лигнина.

Озонирование проводили в водных растворах, подкисленных серной кислотой до pH 1-2, в присутствии Fe(III)-сульфата. Концентрация озона составляла ~2 об.%, скорость газового потока 10 л/час.

Установлено, что Fe<sup>3+</sup> не влияет на начальную скорость реакции, но ускоряет окисление промежуточных продуктов озонлиза гваякола - соединений C<sub>2</sub> с двойной связью (производных малеиновой кислоты) и предельных альдегидов и кислот C<sub>2</sub> (глиоксаля, глиоксалевой кислоты, эфиров).

Определены величины общего расхода озона и эффективных констант скорости каталитических стадий реакций. На основании полученных корреляций между наблюдаемыми каталитическими эффектами и стехиометрическими соотношениями Fe<sup>3+</sup> и окисляемого субстрата сделано предположение о том, что в основе механизма каталитической реакции лежит комплексообразование между Fe<sup>3+</sup> и промежуточными продуктами озонлиза гваякола C<sub>2</sub>, являющимися классическими бидентантными

лигандами. Сделанное предположение подтверждено результатами экспериментов по озонированию гваякола в присутствии  $\text{Fe}^{3+}$  и добавок щавелевой кислоты как конкурентного комплексона. Показано, что, образуя неактивные оксалатные комплексы, ионы железа выводятся из реакции озонолиза гваякола, причем, относительное уменьшение скорости каталитической реакции находится в строгом соответствии со стехиометрическим соотношением конкурирующих лигандов.

PP-II-17

**DESIGN OF THE METAL COMPLEX CATALYTIC SYSTEMS ON THE BASIS OF  
KINETIC CONJUGATION PRINCIPLE**

**Bruk L.G., Abdullaeva A.S., Oshanina I.V., Timashova E.A., Gorodskiy S.N., Temkin O.N.**

M.V. Lomonosov Moscow State Academy of Fine Chemical Technology, Moscow, Russia

E-mail: gorodsky@yandex.ru

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПРИНЦИПА КИНЕТИЧЕСКОГО СОПРЯЖЕНИЯ ДЛЯ  
ДИЗАЙНА МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ**

**Брук Л.Г., Абдуллаева А.С., Ошанина И.В., Тимашова Е.А., Городский С.Н.,  
Темкин О.Н.**

Московская государственная академия тонкой химической технологии

им. М.В. Ломоносова, Москва, Россия

E-mail: gorodsky@yandex.ru

Основы теории сопряженных процессов разработаны в начале XX века Н.А. Шиловым [1]. Ряд сопряженных процессов с участием свободных радикалов разработан школой Н.М. Эммануэля [2]. Несколько сопряженных реакций, катализируемых комплексами Pd, открыто Ю.И. Ермаковым и В.А. Лихолобовым с сотр. [3].

В развитие этого подхода предложен алгоритм подбора каталитических систем для реакций, имеющих термодинамические или кинетические затруднения, основанный на информации о возможных механизмах получения целевого продукта из доступных исходных реагентов с участием комплексов переходных металлов. Суть подхода заключается в организации альтернативного маршрута синтеза ключевого интермедиата за счет использования реакции, не имеющей ограничений (базовой реакции). При этом появляется стехиометрия, термодинамика и кинетика суммарной реакции, и целевой продукт может быть получен в мягких условиях с приемлемыми показателями. Возможность реализации подхода была проверена на примере реакций карбоксилирования алкенов (циклогексен, октен-1, стирол, 4-винилциклогексен, гексен-1, норборнен, норборнадиен, винилнорборнен, дициклопентадиен) в каталитических системах: PdBr<sub>2</sub> - растворитель (тетрагидрофуран, диоксан) - вода; PdI<sub>2</sub> - LiI - растворитель (тетрагидрофуран, диоксан) - вода; PdBr<sub>2</sub> - CuBr<sub>2</sub> - растворитель (тетрагидрофуран) - вода.

В случае циклогексена, октена-1, стирола, 4-винилциклогексена методом хром-масс-спектрометрии зарегистрированы продукты гидрокарбоксации алкенов с образованием соответствующих кислот.

Зависимость скорости образования циклогексанкарбоновой кислоты,  $\gamma$ -бутиролактон и диоксида углерода (IV) от концентрации циклогексена представлена на рис. 1:

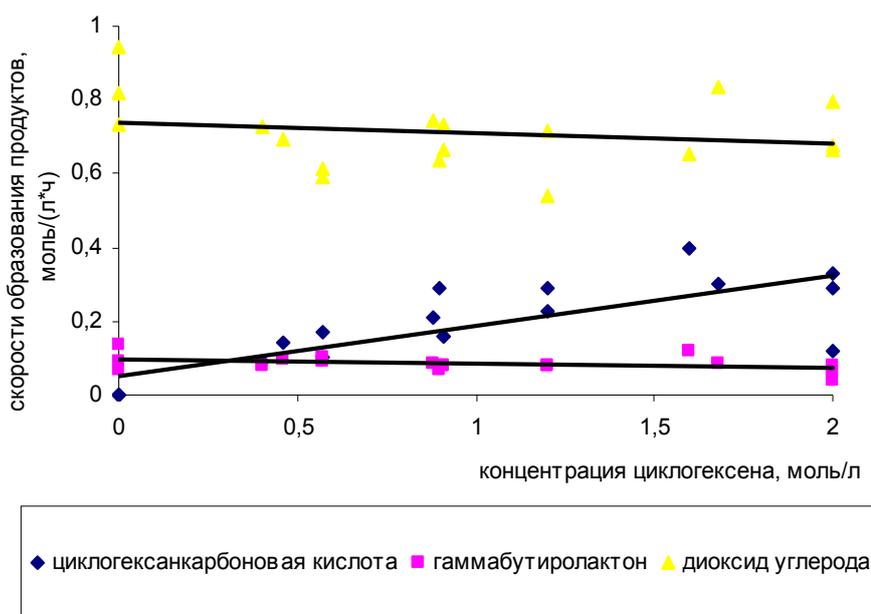
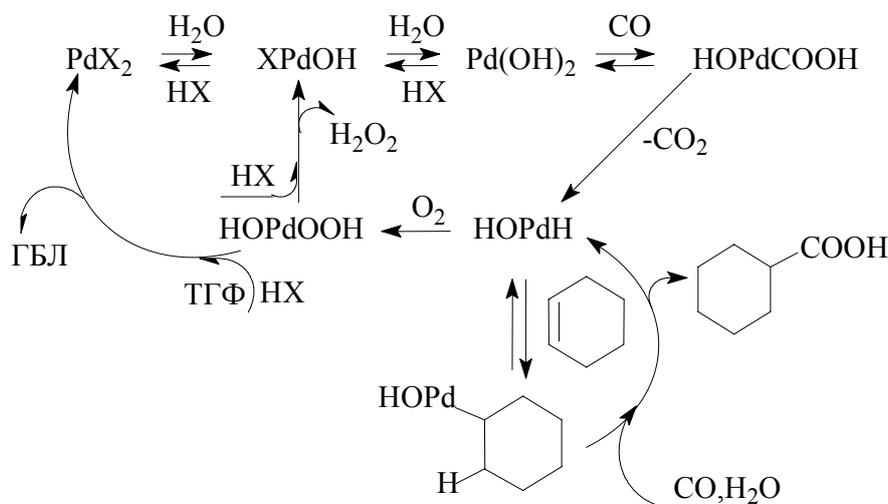


Рисунок 1.

Общая схема механизма сопряжения включает в качестве ключевого интермедиата, ответственного за сопряжение реакций окисления CO в CO<sub>2</sub> и гидрокарбоксации алкенов, гидридный комплекс палладия (схема 1)



## РР-II-17

Указанные системы позволяют проводить процессы гидрокарбоксилирования алкенов в гораздо более мягких условиях ( $t=30^{\circ}\text{C}$ ,  $P=1\text{атм}$ ) с высокими скоростями. Однако, селективность образования кислот в этих системах ниже, чем в системах, включающих фосфиновые лиганды. Конкурирующей реакцией является сополимеризация алкенов и оксида углерода (IV).

(Гранты РФФИ № 01-03-32883, 04-03-33014, 05-03-08134).

### Литература:

- 1 Шилов Н.А. О сопряженных реакциях окисления // М., 1905
- 2 Эмануэль Н.М., Кнорре Д. Г. Курс химической кинетики // М., Высшая школа, 1984
- 3 Зудин В.Н., Лихолобов В.А., Ермаков Ю.И. Каталитический синтез перекиси водорода из кислорода и воды в присутствии окиси углерода и фосфиновых комплексов палладия // Кинетика и катализ, Т.20, 1979, с.1599

**ACTION MECHANISM OF CRYSTALLINE HYDRATES  $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  -  
EFFECTIVE CATALYSTS OF THE SYNTHESIS OF 2-PROPYL-3-  
ETHYLQUINOLINE BY THE REACTION OF ANILINE WITH BUTYRALDEHYDE**

**Bulgakov R.G., Kuleshov S.P., Makhmutov A.R., Usmanov S.M., Dzhemilev U.M.**

Institute of Petrochemical Synthesis and Catalysis RAS, Ufa, Russia  
E-mail: ink@anrb.ru

**МЕХАНИЗМ ДЕЙСТВИЯ КРИСТАЛЛОГИДРАТОВ  $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  –  
ЭФФЕКТИВНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ СИНТЕЗА 2-ПРОПИЛ-3-  
ЭТИЛХИНОЛИНА ПО РЕАКЦИИ КОНДЕНСАЦИИ АНИЛИНА С  
МАСЛЯНЫМ АЛЬДЕГИДОМ**

**Булгаков Р. Г., Кулешов С. П., Махмутов А. Р., Усманов С. М., Джемилев У.М.**

Институт нефтехимии и катализа РАН, Уфа  
E-mail: ink@anrb.ru.

Известно, что лантанидные катализаторы на основе кристаллогидратов  $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Ce, Pr, Tb, Eu) (далее **Ln**) и алюминийалкилов  $\text{Et}_3\text{Al}$ ,  $(i\text{-Bu})_3\text{Al}$  эффективны в синтезе замещенных хинолинов по реакции анилина (**1**) с алифатическими альдегидами (условия синтеза: 100 °С, 6 ч., автоклав) [1].

В данной работе обнаружено, что растворы **Ln** в ДМФА эффективно катализируют реакцию конденсации **1** с масляным альдегидом (**2**) с образованием 2-пропил-3-этилхинолина, без использования алюминийорганических соединений, в гораздо более мягких условиях (25 °С, 5 мин, атмосферное давление). Установлено, что реакция между **1** и **2** без и в присутствии **Ln** протекает согласно Схеме 1.

Схема 1

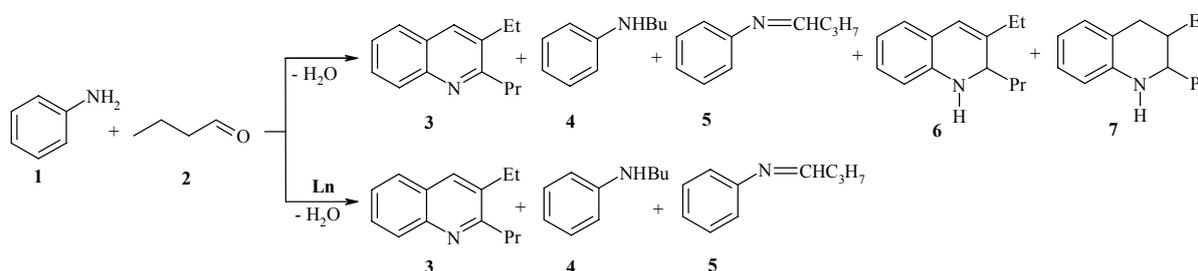


Таблица 1

Влияние природы лантанида на выходы продуктов конденсации **1** с **2**

LnCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Выход продуктов (%)		
	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>
Ce	72	15	13
Pr	88	7	5
Tb	95	5	-
Eu	66	23	11

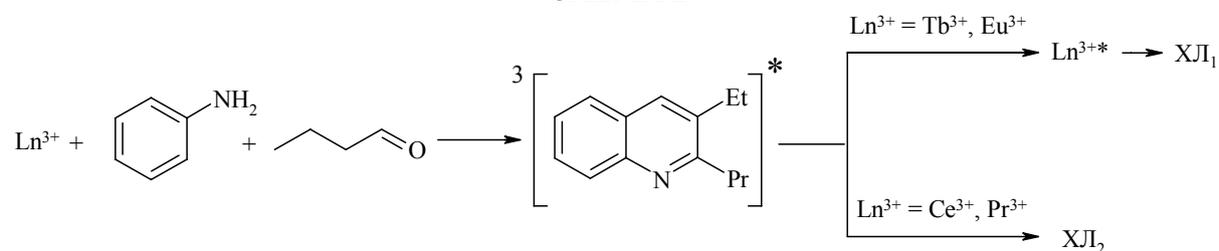
Условия реакции : 25 °С, 5 мин., атмосферное давление, (Ln/1/2/ДМФА = 1/50/110/238)

При смешивании **1** и **2** в ДМФА (1/2/ДМФА = 1/2.2/4.7; 25 °С) образуется смесь продуктов: 2-пропил-3-этилхиолин (**3**) - 8%, N-бутиланилин (**4**) – 5%, основание Шиффа (**5**) – 77%, 2-пропил-3-этил-1,2-дигидрохиолин (**6**) – 7%, 2-пропил-3-этил-1,2,3,4 тетрагидрохиолин (**7**) – 3%. Причем, ~ 40% **2** остается не прореагировавшим. В присутствии Ln целевой продукт **3** образуется в доминирующем количестве. Выход **3** уменьшается в ряду: Tb > Pr > Ce > Eu (табл. 1), а конверсия **1** и **2** составляет 100 %.

Механизм действия Ln в реакции конденсации **1** с **2** изучен с применением люминесцентных методов, а также элементного анализа, ГЖХ, ЯМР-, ИК-, УФ- и хроматомасс-спектрологии. Роль катализатора заключается в образовании комплекса иона Ln<sup>3+</sup> с основанием Шиффа **5**, легко образующегося при взаимодействии **1** с **2**, что облегчает последующее протекание реакции с избытком **2**.

Обнаружено, что каталитическая реакция конденсации сопровождается яркой хемилюминесценцией (ХЛ). В случае TbCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O и EuCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O эмиттерами ХЛ<sub>1</sub> являются электронно-возбужденные состояния ионов Ln<sup>3+\*</sup>, генерируемые в результате переноса энергии от триплетно-возбужденного состояния **3**, т.е. от <sup>3</sup>(C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>N)\* (Схема 2).

СХЕМА 2



В случае CeCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O и PrCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O эмиттером ХЛ<sub>2</sub> является <sup>3</sup>(C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>N)\*, а отсутствие излучения ионов Ce<sup>3+\*</sup> и Pr<sup>3+\*</sup> обусловлено энергетическим дефицитом уровня <sup>3</sup>(C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>N)\*.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 05-03-97906)

Литература:

- [1] [1] Булгаков Р. Г., Кулешов С. П., Махмутов А. Р., Карамзина Д. С., Вафин Р. Р., Усманов С.М., Джемилев У.М.// V Российская конференция «Научные основы приготовления и технологии катализаторов». IV Российская конференция «Проблемы дезактивации катализаторов»: Сборник тезисов докладов. Новосибирск, 2004. с.191.

**ON THE DIFFERENCES IN SELECTIVITY OF HETEROGENEOUS CATALYTIC DEHYDRATION OF 2-BUTANOL IN FLOW AND PULSE REACTORS**

**Burova M.V., Fionov A.V., Tveritina E.A., Kharlanov A.N., Lunin V.V.**

Department of Chemistry, Moscow Lomonosov State University, Moscow, Russia  
E-mail: mvburova@mail.ru

**О РАЗЛИЧИЯХ В СЕЛЕКТИВНОСТИ ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ ДЕГИДРАТАЦИИ БУТАНОЛА-2 В ПРОТОЧНОМ И ИМПУЛЬСНОМ МИКРОКАТАЛИТИЧЕСКОМ РЕАКТОРАХ**

**Бурова М.В., Фионов А.В., Тверитинова Е.А., Харланов А.Н., Лунин В.В.**

Химический Факультет, Московский государственный университет  
им. М.В. Ломоносова, Москва  
E-mail: mvburova@mail.ru

Дегидратация бутанола-2 считается удобной модельной реакцией для тестирования кислотно-основных свойств гетерогенных катализаторов [1, 2]. Обычно эту реакцию проводят в проточном реакторе. Известно, что в этих условиях селективность дегидратации зависит от состава используемого катализатора. Так, при дегидратации бутанола-2 над  $Al_2O_3$  в продуктах преобладает термодинамически более стабильный бутен-2 (с выходом до 80 %), в то время как над  $ThO_2$  и  $ZrO_2$  с высокой селективностью образуется термодинамически менее стабильный бутен-1 (с выходом более 90 %).

Такое различие объясняется разным механизмом дегидратации. В частности, согласно [2], высокая селективность  $ZrO_2$  по отношению к бутену-1 при дегидратации бутанола-2 связана с синергическим действием кислотных и основных центров оксида. При дегидратации вторичных спиртов, в т.ч. бутанола-2, на сильноокислой окиси алюминия сначала образуется катиноподобное промежуточное соединение, а потом большие количества термодинамически более устойчивого бутена-2. При действии кислотного и основного центров диоксида циркония реализуется синхронный механизм и происходит одновременный разрыв связей С-О и С-Н, промежуточное катионное или анионное соединение не образуется, а благодаря удобной пространственной конфигурации происходит отрыв протона от концевго атома углерода.

В данной работе проведено исследование селективности  $Al_2O_3$  и  $ZrO_2$ -содержащих катализаторов в реакции дегидратации бутанола-2, проводимой как в проточном, так и в импульсном микрокаталитическом реакторах. Показано, что для катализаторов на основе диоксида циркония, селективность по бутену-1 в импульсном режиме достигала 15-30 %, тогда как в потоке она составляла – 80-90 %. Полученные данные о

селективности процесса дегидратации в импульсном режиме существенно отличаются от результатов проточного метода.

Известно, что при импульсном методе дегидратация протекает в нестационарном режиме при отсутствии отравления кислотных центров продуктами реакции [3, 4], что может приводить к такому сильному различию в селективности. Мы предполагаем, что в проточном реакторе происходит подавление наиболее сильных кислотных центров, поскольку, при непрерывной подаче субстрата может происходить отравление активных центров поверхности катализатора молекулами воды, образующимися в ходе реакции. При импульсной подаче в промежутке между подачами импульса продукты реакции успевают десорбироваться с поверхности катализатора.

Можно сделать вывод, что используемые методы позволяют оценивать активность (состояние) только определенных центров, а для получения общей картины имеет смысл сочетать реакции в потоке и в импульсном режиме.

Работа выполнена при финансовой поддержке Федерального агентства по науке и инновациям (№ Гос. контракта 02.451.11.7012 от 29 августа 2005 г.) и Государственной программы поддержки ведущих научных школ Российской Федерации, проект РИ-112/001/056.

#### References:

- 1 Knözinger H. The dehydration of alcohols. The chemistry of the hydroxyl groups. Part 2 / Edited by Saul Patai, 1971. P. 641-718.
- 2 Танабе К. Катализаторы и каталитические процессы. М.: Мир, 1993. С. 24.
- 3 Г. Бремер, К.-П. Вендландт. Введение в гетерогенный катализ. М., Мир, 1981. 160 с.
- 4 А. Л. Розенталь. В сб. Проблемы кинетики и катализа XV. Механизм и кинетика гетерогенных реакций. М., Наука, 1973. 163-167.

**$\alpha$ -OLEFINS CARBOXYLATION IN AQUEOUS MEDIA WITH PALLADIUM(II)  
CATALYSTS MODIFIED WITH 1,1'-BIS(PHOSPHINO)FERROCENE**

**Vologdin N.V., Gusev O.V., Kal'sin A.M., Claudio Bianchini<sup>1</sup>, Werner Oberhauser<sup>1</sup>**

A.N. Nesmeynov Institute of Organoelement Compounds RAS, Moscow, Russia

<sup>1</sup>Istituto di Chimica dei Composti Organometallici (ICCOM-CNR), Via J. Nardi 39, 50132  
Firenze, Italy

E-mail: nvologdin@ineos.ac.ru

**КАРБОНИЛИРОВАНИЕ  $\alpha$ -ОЛЕФИНОВ В ВОДНЫХ СРЕДАХ,  
КАТАЛИЗИРУЕМОЕ КОМПЛЕКСАМИ ПАЛЛАДИЯ(II)  
С 1,1'-БИС(ФОСФИНО)ФЕРРОЦЕНАМИ**

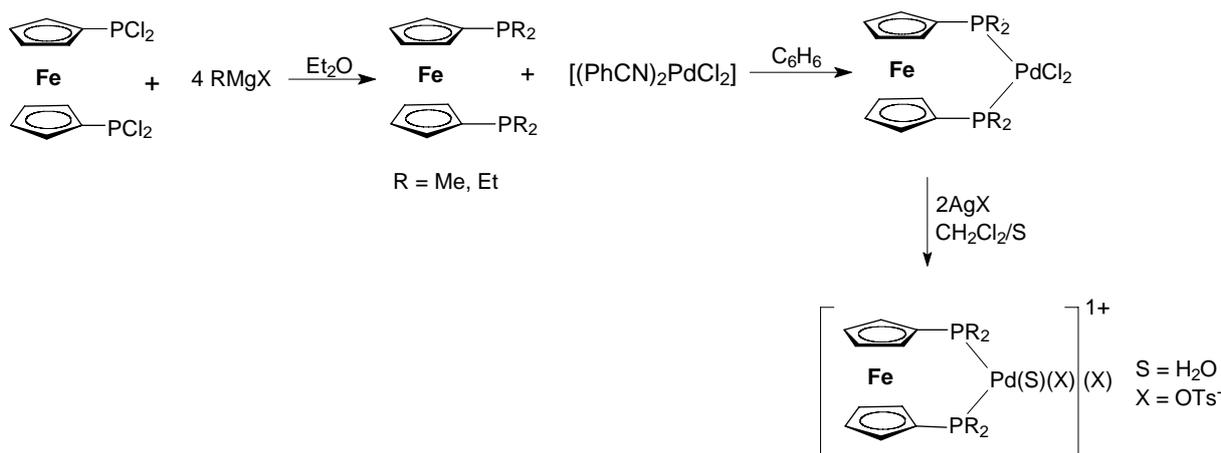
**Вологдин Н.В., Гусев О.В., Кальсин А.М., Клаудио Бианкини<sup>1</sup>, Вернер Оберхаузер<sup>1</sup>**

Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Москва.

<sup>1</sup>Istituto di Chimica dei Composti Organometallici (ICCOM-CNR), Via J. Nardi 39, 50132  
Firenze, Italy

E-mail: nvologdin@ineos.ac.ru

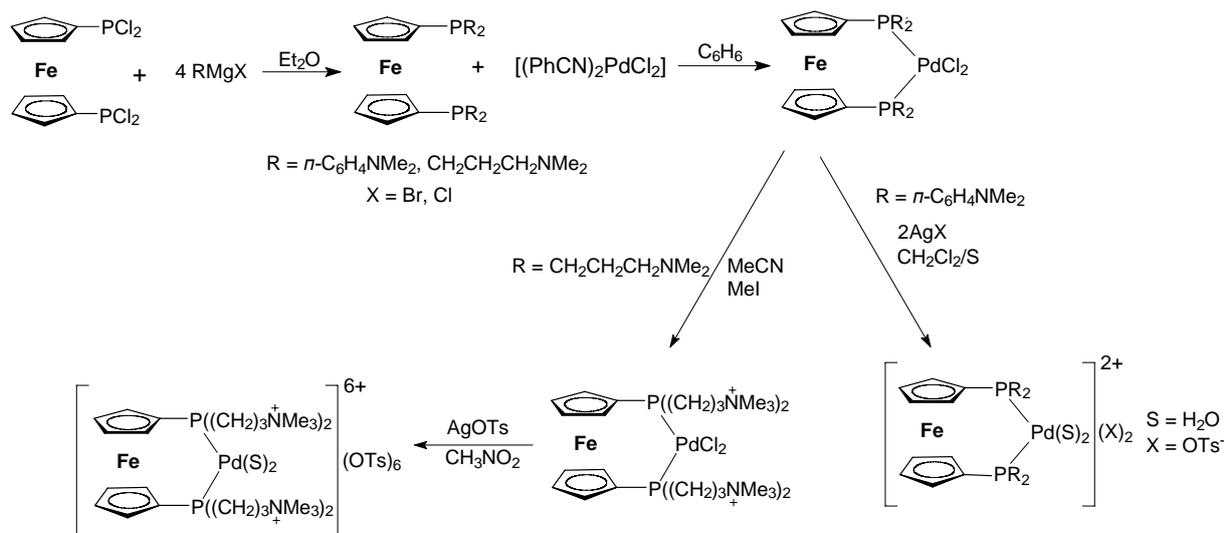
1,1'-Бис(диметилфосфино)ферроцен и 1,1'-бис(диэтилфосфино)ферроцен были синтезированы взаимодействием метилмагниййодида и этилмагнийбромидом с 1,1'-бис(дихлорфосфино)ферроценом. Полученные лиганды легко реагируют с  $(\text{PhCN})_2\text{PdCl}_2$  с образованием дихлоридных комплексов, которые могут быть переведены в соответствующие дикатионные комплексы взаимодействием с солями серебра.



Полученные дикатионные комплексы оказались растворимыми в воде, исследование их каталитической активности показало, что в чистой воде данные комплексы обладают невысокой активностью, на порядок ниже, чем в случае с

комплексами на основе водорастворимых лигандов  $\text{Na}_2\text{DPPPDS}$   $((\text{NaO}_3\text{S}(\text{C}_6\text{H}_4)\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2)$  и  $\text{DPPP}r\text{-S}$   $(1,3\text{-C}_3\text{H}_6(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_4\text{-}m\text{-SO}_3\text{Na})_2)_2)^1$ . Однако, в смеси диоксан/вода (1:1) данные комплексы проявляют более высокую активность, чем полученная для водорастворимых комплексов и сравнимую с активностью в метаноле.

Для повышения растворимости комплексов в воде было интересно ввести аминоксодержащие заместители к атомам фосфора. Подобные лиганды были получены вышеописанным путем, они также легко реагировали с  $(\text{PhCN})_2\text{PdCl}_2$ . Были также получены дикатионные комплексы палладия с данными лигандами.



Для полученных катионных комплексов в настоящее время проводятся исследования каталитической активности в водных средах.

Автор выражает благодарность фонду РФФИ за финансовую поддержку (грант РФФИ № 03-03-32471)

#### Литература:

- [1] Claudio Bianchini, Andrea Meli, Werner Oberhauser, Sebastien Parisel, Elisa Passaglia, Francesco Ciardelli, Oleg V. Gusev, Alexander M. Kal'sin, Vologdin N.V. *Organometallics*, 24, **2005**, 1018-1040.

**PHOSPHITES WITH  $P^*$ -STEREOGENIC CENTRES – A NEW GENERATION OF CHIRAL LIGANDS FOR COORDINATION CATALYSIS**

**Gavrilov K.N., Lyubimov S.E., Benetsky E.B., Konkin S.I., Maksimova M.G., Grichina T.B., Safronov A.S., Vologzhanin P.A., Rastorguev E.I., Davankov V.A.**

S.A. Esenin Ryazan State Pedagogical University, Ryazan, Russia

<sup>1</sup>A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds RAS, Moscow, Russia

E-mail: chem@rspu.ryazan.ru

**ФОСФИТЫ С  $P^*$ -СТЕРЕОГЕННЫМИ ЦЕНТРАМИ - НОВОЕ ПОКОЛЕНИЕ ХИРАЛЬНЫХ ЛИГАНДОВ ДЛЯ КООРДИНАЦИОННОГО КАТАЛИЗА**

**Гаврилов К.Н., Любимов С.Е., Бенецкий Э.Б., Конкин С.И., Максимова М.Г., Гришина Т.Б., Сафронов А.С., Вологжанин П.А., Расторгуев Е.И., Даванков В.А.**

Рязанский государственный педагогический университет им. С. А. Есенина, Рязань, ул.

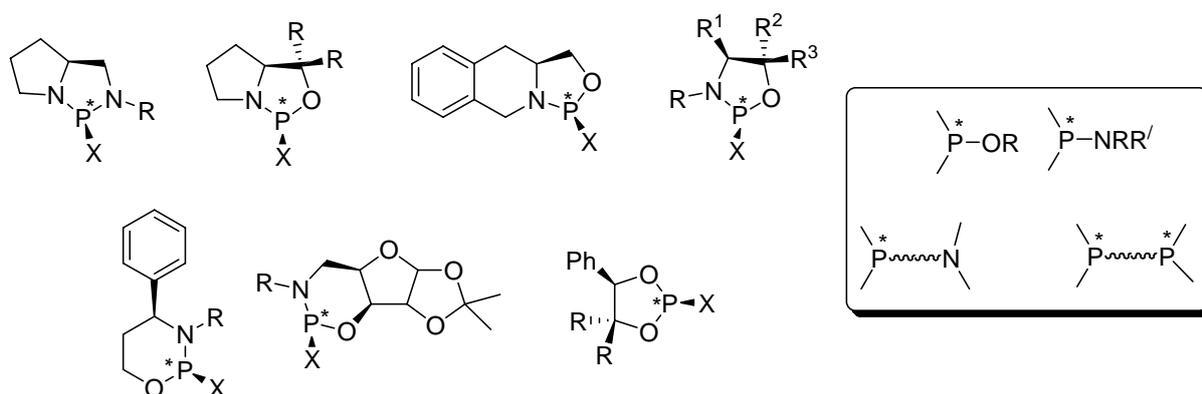
Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова РАН, Москва

E-mail: chem@rspu.ryazan.ru

Металлокомплексный асимметрический катализ относится к числу наиболее быстро развивающихся областей современной химии. Это обусловлено его принципиальной значимостью как для развития фундаментальной химии, так и для прогресса отраслей, связанных с получением гомохиральных соединений – фармацевтической химии, а также производства гербицидов, пищевых добавок и парфюмерных препаратов. Ключевым звеном в создании высокоэффективного металлокомплексного катализатора является правильный выбор лигандного окружения. Особая роль принадлежит здесь оптически активным фосфорсодержащим соединениям, во многом определяющим современный облик каталитического асимметрического синтеза. Хотя доминирующее положение пока занимают хиральные фосфины, все больше исследователей обращаются к использованию соединений фосфитного типа. Принципиально иное строение первой координационной сферы атома фосфора (благодаря наличию в ней атомов кислорода и (или) азота) обуславливает их синтетическую доступность, устойчивость к окислительной деструкции и выраженную  $\pi$ -кислотность (позволяющую координированным фосфитам стабилизировать низкие степени окисления металлов – комплексообразователей и повышать их электрофильность). Следует также учесть, что увеличение  $\pi$ -кислотности хиральных лигандов благоприятно сказывается на конверсии и энантиоселективности в целом ряде каталитических процессов, например,

в аллильном замещении, гидрировании, реакции Паусона – Ханда. Благодаря наличию в структуре фосфитных лигандов переменных фрагментов P-OR и (или) P-NR<sub>2</sub>, становится возможной тонкая регулировка их стерических и электронных требований. Соответственно, хиральные фосфиты успешно применяются в гидрировании C=C связей, гидроформилировании, гидросилилировании C=C и C=O связей, гидроборировании, сопряженном присоединении. Тем не менее, доля фосфитов не превышает 15%-ти от общего количества известных хиральных фосфорсодержащих лигандов и, следовательно, нуждается в увеличении. К этому добавим, что фосфорный донорный центр подавляющего большинства оптически активных фосфитов построен на основе очень ограниченного количества синтонов, главным образом диолов и бис-фенолов (в первую очередь BINOL и TADDOL), а преобладающими элементами хиральности являются оси и C\*-стереоцентры. При этом в литературе описаны лишь единичные и разрозненные примеры лигандов фосфитного типа, располагающих P\*-стереоцентрами и, соответственно, эти соединения пока не составляют единого класса. Это достаточно удивительная ситуация, поскольку хорошо известно, что наличие в составе лиганда стереогенного донорного атома существенно улучшает стереоиндукцию. Так, известные P\*-хиральные фосфины DIPAMP и MiniPhos зарекомендовали себя превосходными стереоселекторами.

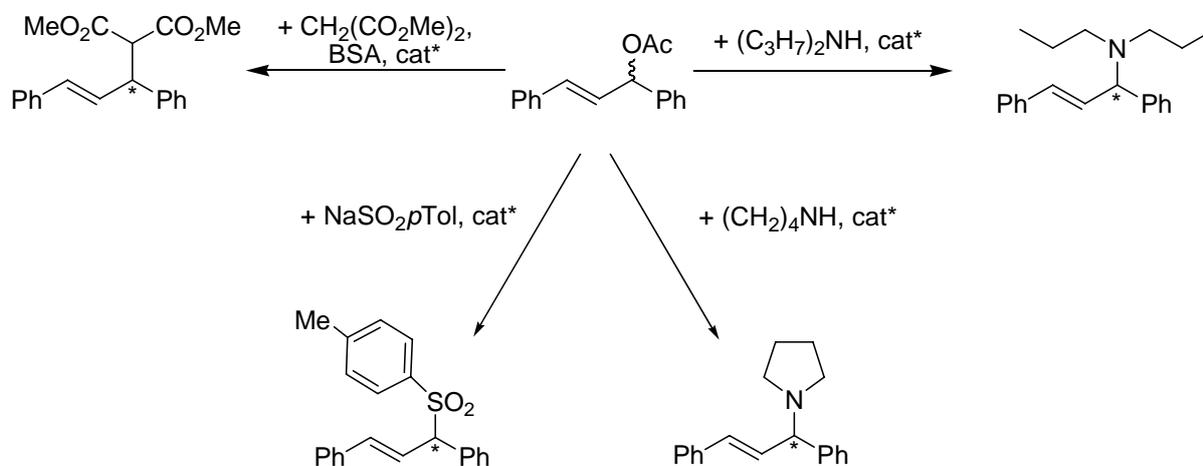
В соответствии со сказанным выше нами получена обширная серия неизвестных ранее P\*-моно-, P\*,N- и P\*,P\*- бидентатных лигандов фосфитного типа P\*X, P\*XN, P\*XP\* (где X – соответствующий органический терминальный или мостиковый фрагмент):



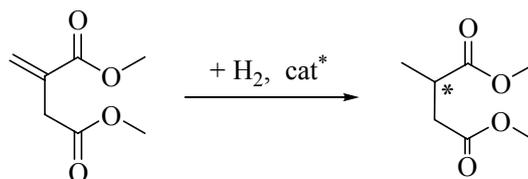
При этом в структуре фрагмента X широко варьировались число, природа и местоположение дополнительных элементов хиральности.

## PP-II-21

Новые  $P^*$ -хиральные фосфиты были протестированы в Pd – катализируемом энантиоселективном аллильном замещении 1,3-дифенилаллилацетата (предкатализатор  $[\text{Pd}(\text{allyl})\text{Cl}]_2$ ):



и в Rh - катализируемом энантиоселективном гидрировании диметилитаконата (предкатализатор  $[\text{Rh}(\text{COD})_2]\text{BF}_4$ ):



При этом в асимметрическом аллилировании достигнуто до 98% оптического выхода, в гидрировании – до 60% ее при практически количественной конверсии исходных субстратов.

ESTIMATION OF  $\beta$ -PINENE REACTIVITY IN THE  $\alpha$ -PINENE ISOMERISATION  
OVER THE CATALYST Ru/C

Gavrilova E.V., Deliy I.V., Simakova I.L.

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia

E-mail: lena.gavrilova@gmail.com

ОЦЕНКА РЕАКЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ  $\beta$ -ПИНЕНА В РЕАКЦИИ  
ИЗОМЕРИЗАЦИИ  $\alpha$ -ПИНЕНА НА КАТАЛИЗАТОРЕ Ru/C

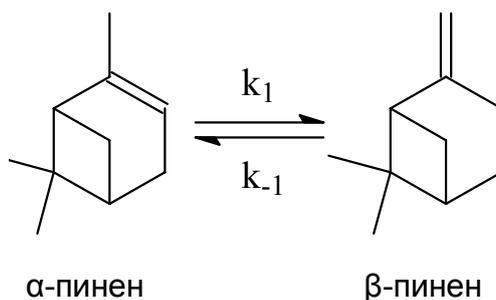
Гаврилова Е.В., Делий И.В., Симакова И.Л.

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

E-mail: lena.gavrilova@gmail.com

Основным компонентом живичного скипидара, многотоннажного побочного продукта в производстве целлюлозы и канифоли, является  $\alpha$ -пинен (>60%), содержание  $\beta$ -пинена не превышает 5,0 %. Изомеры пинена – дешевое и экологически безопасное сырье для получения ряда ценных продуктов – душистых веществ, витаминов и лекарственных препаратов. Несмотря на то, что  $\alpha$ -пинен является более распространенным,  $\beta$ -пинен находит более широкое применение в получении душистых веществ, таких как лираль, анетол, цитраль и ментол [1].

Высокая потребность в  $\beta$ -пинене значительно превосходит количества, которые могут быть получены из живичного скипидара, поэтому большие количества  $\beta$ -пинена производят путем каталитической изомеризации  $\alpha$ -пинена. Существует много способов превращения  $\alpha$ -пинена в  $\beta$ -пинен [2] с использованием как гомогенных кислотных (23% бензойная кислота) и основных (в присутствии диметилсульфоксида и тетрабутилоксида натрия) катализаторов, так и гетерогенных суперосновных и металлических [3] катализаторов. Анализ литературных данных показал, что наиболее перспективным и экологически безопасным способом является изомеризация на металлах VIIIВ группы.



## РР-II-22

Однако, образование  $\beta$ -пинена на металлах VIIIВ группы осложняется протеканием обратной реакции изомеризации  $\beta$ -пинена в  $\alpha$ -пинен. Помимо этого, в присутствии  $H_2$  возможно протекание *цис-транс* изомеризации двойной связи и ее гидрирование. Интенсивность образования побочных продуктов зависит от природы активного металла и условий проведения реакции. Поиск селективной каталитической системы изомеризации  $\alpha$ -пинена в  $\beta$ -пинен является актуальной задачей.

Целью данной работы являлось изучение кинетических закономерностей изомеризации  $\alpha$ -пинена в  $\beta$ -пинен на Ru/C катализаторе и оценка возможного вклада обратной реакции изомеризации в общий выход  $\beta$ -пинена.

Реакцию жидкофазной изомеризации  $\beta$ -пинена проводили в автоклаве из нержавеющей стали (150 мл) при постоянном давлении  $H_2$  6,3 атм в интервале температур 298-353 К. В качестве растворителя использовали *n*-октан. Идентификацию продуктов проводили методом хромато-масс-спектрологии на приборе VG-7070 (кварцевая капиллярная колонка Silicone SE<sup>TM</sup>-30 30м/0,2мм).

В результате проведенной работы было показано, что в присутствии катализатора Ru/C происходит быстрая изомеризация  $\alpha$ -пинена. В интервале температур 298-353 К найдены наблюдаемые скорости реакции изомеризации  $\beta$ -пинена в  $\alpha$ -пинен. Значение кажущейся энергии активации сопоставимо со значением энергии активации для реакции миграции двойной связи в молекуле 2-бутен-1,4-диола на катализаторе Pd/C и составляет  $E_a = 12.11$  ккал/моль [4]. При увеличении температуры процесса растет вклад побочной реакции гидрирования. Содержание пинана в продуктах реакции увеличивается от 0.04% до 0.23%. Процесс протекает весьма интенсивно и может привести к значительному снижению выхода  $\beta$ -пинена. Изучено влияние протонных и апротонных растворителей.

### Литература:

- 1 G. Ohloff/ Springer – Verlag. Berlin – Heidelberg. – 1994. – p.93.
- 2 H.C. Brown, M. Zaidlewcz, K.S. Bhatt, J. Org. Chem. 54 (1989) 1764.
- 3 G.L. Kaiser/ US patent 4 000 208, 1976.
- 4 M.G. Musolino, C.M.S. Cutrupi, A. Donato, D. Pietropaolo, R. Pietropaolo/ *Appl. Catal. A: Gen.* –2003. – v.243. – p.333.

**PHENOMENON OF THE “AROMATIC CATALYSIS” IN Co-Br CATALYTIC  
OXIDATION OF ALKYLAROMATIC HYDROCARBONS**

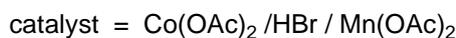
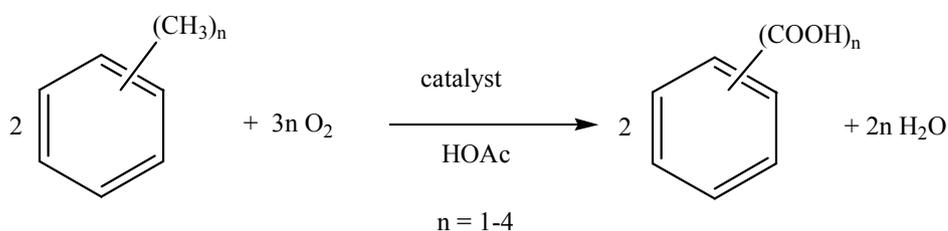
**Gavrichkov A.A., Pashin A.I., Zakharov I.V.**

Moscow Institute of Physics and Technology, Dolgoprudny, Moscow Region, Russia

E-mail: alex@bio.mipt.ru

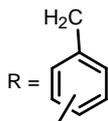
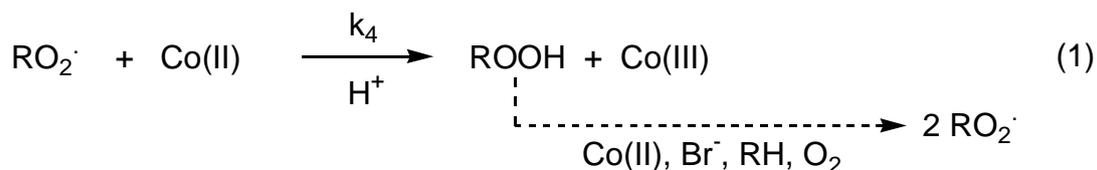
The cobalt-manganese-bromide catalyzed oxidation of alkylaromatic hydrocarbons to the corresponding carboxylic acids (also known as MC-Amoco process) constitutes a basis for several large-scale industrial processes – manufacturing of terephthalic, isophthalic, and trimellitic acids.

**MC Oxidation**

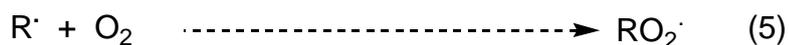
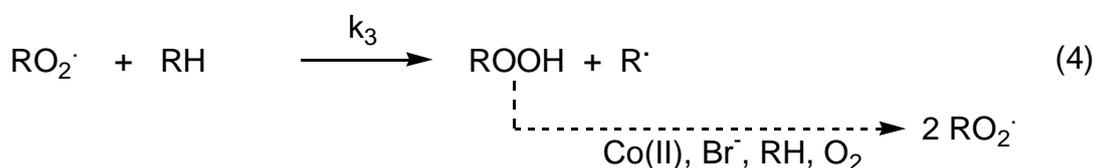


From a mechanistic point of view, the MC catalyst, *i.e.*, Co-Mn-Br system, is essentially a cobalt-bromide catalyst promoted by manganese ions. We have shown earlier that the essence of the Co-Br catalysis is in the branching sequence, reactions (1)-(3), which is initiated by the reaction between alkylperoxy radical, RO<sub>2</sub>·, and Co(II), resulting in the formation of hydroperoxide, ROOH. Subsequent fast reactions involving bromide/bromine radical couple result in generation of three peroxy radicals from each one entering the branching sequence.

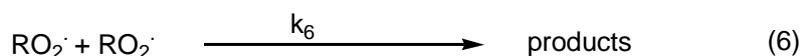
PP-II-23



Reaction between peroxy radical and hydrocarbon also results in the formation of hydroperoxide and subsequent chain branching:



Recombination of peroxy radicals in the termination reaction (6) limits the branching.



Stationary mode (and stationary rate of oxidation) is achieved when the rate of branching becomes equal to the rate of termination. The branching sequence explains the high rates of oxidation achieved with Co-Br catalyst. The rate of oxidation with Co-Br catalyst is determined by the rate constants of the branching and termination reactions:

$$W_{\text{O}_2}^{st} = \frac{2}{k_6} (k_4[\text{Co}^{2+}] + k_3[\text{RH}])^2 \quad (\text{I})$$

The rate constant  $k_3$  for methylbenzenes (toluene, xylene) is small, and the contribution of term  $k_3[\text{RH}]$  in equation (I) is expected to be insignificant. However, experiments show that the rate of oxidation increases with the concentration of RH much faster than one would expect from the known values of  $k_3$ . At the same time, as we have established from the chemiluminescent measurements, the rate of formation of peroxy radicals is in agreement with the branching sequences (1)-(3) and (4)-(5). The experimental dependence of the rate of oxidation on the concentration of hydrocarbon can be described by equation (II).

$$W = A[\text{Co}^{2+}]^2 + B[\text{Co}^{2+}]^2[\text{RH}] \quad (\text{II})$$

This dependence can formally be explained in terms of the existence of a trimolecular reaction (7), in which aromatic hydrocarbon facilitates the reaction of electron transfer



**MECHANISM OF N- C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> ALKANES CONVERSION OVER ZEOLITE  
CONTAINING Ni -Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CATALYST**

**Gazizova A.D., Zakumbaeva G.D., Danilov A.V., Shapovalov A.A.**

D.V. Sokolskii Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry MS&HE RK, Almaty,  
Kazakhstan  
E-mail: Gaizhan@topmail.ru

**МЕХАНИЗМ ПРЕВРАЩЕНИЯ Н-АЛКАНОВ C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> НА  
ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЮЩЕМ Ni-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> КАТАЛИЗАТОРЕ**

**Газизова А.Д., Закумбаева Г.Д., Данилов А.В., Шаповалов А.А.**

Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского МОН РК,  
Алматы, Казахстан  
E-mail: Gaizhan@topmail.ru

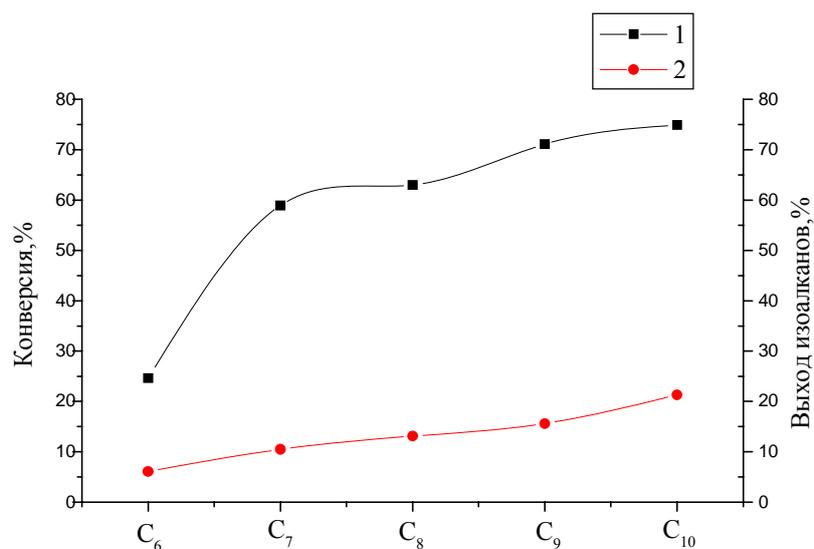
Выяснение механизма реакции превращения н-алканов на цеолитсодержащих катализаторах представляет большой интерес для развития теории катализа. Процесс переработки н-алканов широко исследуется в литературе [1-4]. Интерес к этим реакциям связан с ведущей их ролью в промышленности производства моторного топлива и сырья для нефтехимического синтеза.

В данной работе исследовано превращение н-алканов C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> на цеолитсодержащем Ni-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторе (КТ-24) в проточном реакторе под давлением.

Катализатор КТ-24 готовили пропиткой смеси Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+HZSM водными растворами нитрата никеля, парамолибдата аммония и других добавок. Влажный образец формовали в виде гранул, сушили при температурах 100-250 °С в течение 5 часов и прокачивали при 500 °С (5час). Катализатор перед опытом восстанавливали H<sub>2</sub> и осерняли, отношение сера : катализатор равно 1:10.

Степень конверсии н-алканов C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> и выход изо-алканов на катализаторе КТ-24 представлены на рис. (t=380 °С, P=2МПа, H<sub>2</sub> : сырьё/200:1 V<sub>об</sub>=5час<sup>-1</sup>). Из рис. следует, что с ростом молекулярного веса (М.В) н-алканов степень конверсии изменяется от 24,6 до 74,9%. В продуктах реакции обнаружены C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-углеводороды, изо-алканы C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>, олефины и в малых количествах ароматические углеводороды. Необходимо отметить, что с ростом М.В н-алканов преобладает направление их изомеризации в изо-парафины.

При переходе от гексана к декану наблюдается линейный рост выхода изо-алканов от 6,1 до 21,3% (рис.), а также растет выход олефинов от 1,6 до 14,2%.



**Рис.** Влияние молекулярного веса n-алканов на конверсию и выход изо-алканов  
 Условия:  $t=380^{\circ}\text{C}$ ,  $P=2\text{МПа}$ ,  $\text{H}_2$  : сырье/200:1  $V_{06}=5\text{час}^{-1}$ . 1-конверсия, %  
 2-выход изо-алканов, %

Катализатор КТ-24 проявляет гидро-дегидрирующие, гидроизомеризационные и гидрокрекирующие свойства, что следует из анализа продуктов реакции. В табл. представлен в качестве примера состав продуктов превращения n-октана на катализаторе КТ-24: C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-углеводороды, изо-алканы C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>, n-алканы C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>, олефины и ароматические соединения.

**Таблица** Влияние температуры на степень и направление конверсии

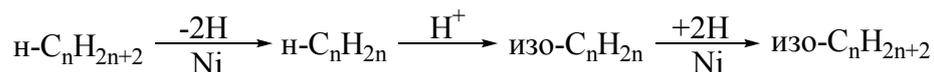
n-октана на КТ -24 при  $P=2\text{МПа}$ ,  $V_{06}=5\text{ час}^{-1}$ ,  $\text{H}_2/\text{сырье}=200\text{м}^3/\text{м}^3$ .

Состав продуктов, %	Температура, °С				
	300	350	380	400	450
C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> -углеводороды	Сл.	23,8	28,0	37,8	40,7
изо-алканы C <sub>5</sub> -C <sub>8</sub>	3,4	11,0	13,1	10,5	15,8
n-алканы C <sub>5</sub> -C <sub>7</sub>	4,3	14,1	14,5	11,7	6,1
олефины C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	-	6,4	7,4	4,4	1,9
ароматические углеводороды	-	-	-	-	5,7
Конверсия n-октана, %	7,7	55,3	63,0	64,4	70,2

Состав продуктов реакции свидетельствует о полифункциональных свойствах катализатора КТ-24. Образование олефинов при превращении n-алканов C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> свидетельствует о высокой дегидрирующей активности катализатора, выход олефинов возрастает от 1,6 до 14,2% с увеличением их М.В ( $t=380^{\circ}\text{C}$ ).

## РР-II-24

Для выяснения механизма гидроизомеризации n-алканов C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> были сняты кривые термопрограммированной десорбции (ТПД) аммиака с катализатора. Кривая ТПД представляет собой два плохо разделенных пика (T<sub>max</sub>=300° и 420 °С) и задержку с T<sub>max</sub>, равным 630 °С. Расчет количества NH<sub>3дес</sub> показал наличие трех типов кислотных центров, количество которых существенно различается. Максимальное число, равное 9,534∇10<sup>-4</sup> моль аммиака/г катализатора, относится к наиболее слабым кислотным центрам (T<sub>max</sub>=300 °С). Число центров со средней силой равно 7,0∇10<sup>-4</sup> моль аммиака/г катализатора (T<sub>max</sub>=420 °С), а количество центров с сильной кислотностью составляет 3,04∇10<sup>-4</sup> моль аммиака/г катализатора (T<sub>max</sub>=630 °С). Разнообразие кислотных центров различной силы определяет механизм реакции превращения n-алканов C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>. Присутствие в катализате олефинов и изо-алканов позволяет предполагать, что на поверхности имеются никелевые центры, связанные со структурой цеолита. Эти центры обладают гидро-дегидрирующими и гидроизомеризующими свойствами. Процесс протекает по следующей схеме [1]:



Присутствие олефинов показывает, что дегидрирующие свойства катализатора значительно превышают изомеризационные, и выход изо-алканов лимитируется природой кислотных центров. В связи с этим скелетная изомеризация поверхностно-активированного состояния олефина является более медленной стадией.

### Литература:

- [1] В.В.Харламов, Нефтехимия, т.38, №6, с.439-457 (1998).
- [2] Е.И.Ахмедов, Нефтехимия, т.40, №1, с.41-43 (2000).
- [3] А.Е.Шалагина, В.А.Ушаков, А.Л.Чувиллин, А.Н.Старцев, З.Р.Исмагилов //В сб. конф. «Молекулярный дизайн катализаторов и катализ в процессах переработки углеводородов и полимеризации», Омск, 2005,с.194.
- [4] О.В.Бельская, Р.Х.Карымова, А.И.Низовский, Т.И.Гуляева, В.К.Дуплякин //В сб. II Российской конф. «Актуальные проблемы нефтехимии», Уфа, 2005, с.77.

**CATALYTIC DEHYDROGENATION OF HIGHER ALKANES  
IN THE PRESENCE OF ALKENES C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>****Goev M.M., Kraev Yu.L., de Vekki A.V.**

All-Union Scientific-Research Institute of Petrochemical Processes,  
St. Petersburg, Russia  
E-mail: kraev3000@mail.ru

**КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ДЕГИДРИРОВАНИЕ ВЫСШИХ АЛКАНОВ  
В ПРИСУТСТВИИ АЛКЕНОВ C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>****Гоев М.М., Краев Ю.Л., де Векки А.В.**

Всероссийский научно-исследовательский институт нефтехимических процессов,  
Санкт-Петербург  
E-mail: kraev3000@mail.ru

Проблема получения высших алкенов дегидрированием высших алканов в первую очередь определяется термодинамическими ограничениями, накладываемыми на протекание данной реакции. Последнее определяется термодинамически невысокой степенью превращения исходных субстратов, и выход целевых продуктов не превышает, как правило, 10-14 % [1]. В то же время дегидрирование *n*-парафинов до соответствующих моноолефинов имеет большое промышленное значение при получении биоразлагаемых детергентов, пластификаторов, полимеров, смазочных масел [2, 3], производство которых определяется сотнями тысяч тонн.

Классически дегидрирование алканов проводят при температуре 450-500 °С и давлении 0.3-0.4 МПа, в среде водорода в присутствии платиносодержащих катализаторов, при этом селективность процесса составляет 90-92 % [2, 4].

Дегидрирование в присутствии акцепторов водорода (низкомолекулярных алкенов) было изучено с двух позиций: для увеличения выхода диенов [5] и увеличения выхода алкенов [6], причем в последнем случае, как мы полагаем, можно было рассчитывать на увеличение равновесного выхода алкенов с одновременным уменьшением расхода тепла, необходимого для подвода к системе.

Предварительно проведенные термодинамические расчеты показали, что увеличение концентрации алкенов C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> в реакционной смеси позволяет в значительной степени сдвигать равновесие реакции C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub> = C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub> + H<sub>2</sub> вправо. Обнаружено, что если водорода в зоне реакции нет или его количества незначительны, степень дегидрирования алкана в присутствии акцептора водорода мало зависит от

## РР-II-25

температуры. Однако в ходе практического изучения описанной реакции показано, что большой эффект обнаруживается при использовании низших алкенов именно в присутствии водорода в мольном соотношении 3:1.

При резком увеличении или уменьшении количества подаваемых газов (алкен/водород) ощутимо уменьшается выход алкенов  $C_{10}$ - $C_{20}$  и снижается селективность процесса. Исходя из кинетических данных, полученных нами, можно полагать, что при различных глубинах конверсии алканов существует оптимум по селективности в зависимости от парциального давления алкенов  $C_2$ - $C_4$ .

При варьировании температурных параметров реакции дегидрирования в обозначенных рамках проведения эксперимента увеличение выхода алкенов  $C_{10}$ - $C_{20}$  (на 5 мас. %) становится ощутимым при 400-450 °С, после чего акцептирующие свойства алкенов  $C_2$ - $C_4$  подавляются. В то же время значение констант равновесия для алканов с числом углеродных атомов более 10 практически не зависит от длины цепи соединения.

Полученные нами экспериментальные данные показывают, что при введении в зону реакции алкенов  $C_2$ - $C_4$  происходит повышение практического, но не максимально возможного, выхода моноолефинов  $C_{10}$ - $C_{20}$ . Кроме того, удается повысить селективность реакции дегидрирования высших алканов на 3-5 мас. % с достижением 95 %-ной селективности по целевым продуктам. Одновременно нивелируется образование таких побочных продуктов как диеновые и ароматические углеводороды, снижается степень коксообразования; при этом основным побочным процессом остается изомеризация алканов. Дегидрирование не осложняется образованием большого количества газообразных продуктов, т.к. они состоят на 98.5 % из водорода. Однако в присутствии алкенов  $C_2$ - $C_4$  наблюдаются их насыщенные производные (67-79 %), а также продукты димеризации, алкилирования и изомеризации, что не отменяет перспективности разработанного в этом направлении исследования.

### Литература:

- [1] Краткий справочник нефтехимика / Под ред. В.А. Рыбакова. СПб: Химия, 1993. С. 77-84.
- [2] Nowakowski L. // Przem. Chem. 1971. No. 9. P. 562.
- [3] Алиев В.С., Казимова А.П., Терсаркизов Б.Г. // Сб. «Нефтехимия и нефтепереработка», 1971. С. 172.
- [4] Broughton D.V., Berg R.C. // Chem. Eng. 1970. V. 70, No. 2. С. 86.
- [5] Лавровский К.П., Розенталь А.Л., Хабибулаева О.К., Верхотина Л.В. // Нефтехимия. 1967. № 2. С. 163.
- [6] Де Векки А.В., Гвоздовский Г.Н., Васильев И.А., Мушенко Д.В. // Ж. прикл. химии. 1979. Т. 52, № 10. С. 2314.

**CATALYTIC HYDROGENATION OF AQUEOUS NITRATE(V) SOLUTIONS OVER PALLADIUM BIMETALLIC SYSTEMS Pd-M (M=Cu, Ag, In)****Goluchowska J., Witońska I., Karski S.**

Institute of General and Ecological Chemistry, Technical University of Lodz,  
ul. Żeromskiego 116, 90-924 Łódź, Poland  
E-mail: karski@mail.p.lodz.pl

Nitrates(V) are among the most widespread pollutants of underground and surface waters. One of the main and difficult to eliminate dangers to the cleanliness of water is connected with agriculture (overuse of fertilizers and plant protection substances in agricultured regions, introduction of industrial waste such as silage into the environment) country and city areas without a sewer system and also air pollution. Moreover, waters are greatly contaminated by plants producing nitrogen compounds, storehouses, sewage treatment plants and transport. For these reasons the fact that the content of nitrates(V) in groundwater used to produce drinking water has increased in the last few years is alarming.

Nitrate ions ( $\text{NO}_3^-$ ) are not directly toxic but they could be transformed to harmful nitrite ions ( $\text{NO}_2^-$ ) in the human body. It has been reported that nitrite ions cause a blue baby syndrome and are a precursor to carcinogenic nitrosoamine [1]. The European Community allows up to  $50 \text{ mg/dm}^3$  of nitrates(V) in drinking water. World Health Organization (WHO) recommends  $25 \text{ mg NO}_3^-/\text{dm}^3$  as an acceptable level for drinking water.

Removal of nitrates from drinking water is an important and constantly developing field of studies. Biological and physicochemical methods allow effective removal of nitrates but have several economical and ecological disadvantages. Therefore, an increasing attention is being focused on catalytic denitrification using solid catalysts as an alternative technology [2, 3]. Advantages of this technology include rapid treatment, safety and economical benefits.

The catalytic hydrogenation of  $\text{NO}_3^-$  ions in water involved the use of noble metal catalysts [4-11]. Among these metals, palladium has proved to be the most active and selective for this reaction. The activity and selectivity can be improved by an addition of a second metal of groups 11, 12, 13 and 14.

This paper presents the study of activity and selectivity of palladium catalysts promoted with Cu, Ag and In.

The catalysts were prepared from water solutions of  $\text{PdNO}_3$ ,  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{In}(\text{NO}_3)_3$  (POCh Gliwice S.A) by aqueous impregnation.

## PP-II-26

The hydrogenation of nitrate solution ( $C_0 \text{ NaNO}_3 = 0.0008; 0.0016 \text{ and } 0.0032 \text{ mol/dm}^3$  ( $\text{NaNO}_3$ , a.q., POCh Gliwice S.A.)) was performed in a thermostated glass reactor equipped with a stirrer, a hydrogen supply system, a burette and a pH electrode. The ammonia formed during the reduction of nitrate was neutralized by an addition of aqueous solution of HCl ( $0.05 \text{ mol/dm}^3$ ) to maintain constant  $\text{pH} = 5.5$  in the reaction medium. The reaction was conducted at 293-313 K. The mixture was stirred at 1300 rpm, and hydrogen was bubbled through at  $0,200 \text{ dm}^3/\text{min}$ . No temperature rise due to the heat of the reaction was observed in any of the runs since the reactor was operated with low nitrate concentrations ( $0.0008\text{-}0.0032 \text{ mol/dm}^3$ ). No pressure control was required since the total operating pressure in the system was equal to atmospheric pressure. As three phases were present in the reactor, the used system is treated as a slurry reactor.

Samples of the reaction medium were taken every 5, 15, 30 and 60 min, filtered and analyzed using a liquid chromatograph LaChrom (Marck Hitachi).

For the liquid samples, concentrations of  $\text{NH}_4^+$  ions were analyzed spectrophotometrically with the use of Amonia-Test ( $2.6\text{-}193 \text{ mg NH}_4^+/\text{dm}^3$ , Merck).

Palladium monometallic catalysts are characterized by low activity in this reaction (<50%). The introduction of small amount of promoters to the system improves activity and selectivity to  $\text{N}_2$ .

With the aim of gaining a deeper understanding of the mechanism of nitrate(V) reduction on bimetallic palladium based catalysts, we studied in this work the kinetics of nitrate(V) hydrogenation over 5%Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , physical mixture of 5%Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  and 1.5%Cu/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  and bimetallic catalyst containing also 5% of palladium and 1.5% of copper.

On the basis of the experimental data we found that the reaction order with respect to  $\text{NO}_3^-$  ions was 1.0 for all studied catalysts. Kinetic studies carried out at three different temperatures allowed to calculate activation energy for each system.  $E_a$  values show significant differences of this parameter determined for monometallic 5%Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  and bimetallic 5%Pd-1.5%Cu/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  system. The differences are almost twenty times. It is reasonable to assume that the reaction of  $\text{NO}_3^-$  ions reduction proceeds on those systems due to two different mechanisms.

### References:

- 1 Schidt J., Vorlop K.D., Proceedings of the Fourth European Congress on Biotechnology, vol.1., Elsevier: Amsterdam, pp 155, **1987**.
- 2 Tacke T., Vorlop K.D., Dechema Biotechnology Conference, Patr B, vol.3., pp 155, **1987**.

- 3 Hörold S., Vorlop K.D., Tacke T., Sell M., Catal. Today, **17**, 21, **1993**.
- 4 Prüsse U., Lein M., Dum J., Vorlop K.D., Catal. Today, **55**, 79, **2000**.
- 5 Prüsse U., Vorlop K.D., J. Mol. Catal., **173**, 313, **2001**.
- 6 Yoshinaga Y., Akita T., Mikami I., Okuhara T., J. Catal., **207**, 37, **2002**.
- 7 Pintar A., Batista J., Levec J., Kajiuchi T., Appl. Catal., **B11**, 81, **1996**.
- 8 Ilinitch O.M., Nosova L., Gorodetskii V.V., Ivanov V.P., Trukhan S.N., Gribov E.N., Bogdanov S.V., Cuperus F.P., J. Mol. Catal., **A158**, 237, **2000**.
- 9 Strukul G., Pinna F., Morella M., Meregalli L., Tomaselli M., Catal. Today, **27**, 209, **1996**.
- 10 Ilinitch O.M., Cuperus F.P., Nosova L.V., Gribov E.N., Catal. Today, **56**, 137, **2000**.
- 11 Mikami I., Sakamoto Y., Yoshinaga Y., Okuhara T., Appl. Catal., **B44**, 79, **2003**.

**INFLUENCE OF *p*-BENZOQUINONE ON METHANOL OXIDATIVE  
CARBONYLATION TO DIMETHYLOXALATE**

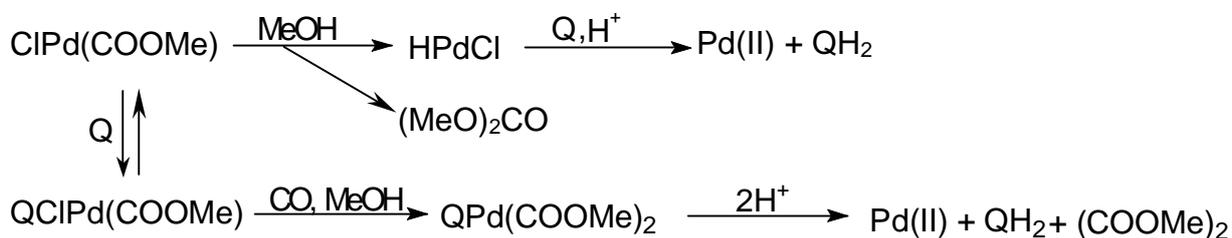
**Gorodsky S.N., Koz'akova O.N., Wu Hong Shon, Bruk L.G.<sup>a</sup>, Temkin O.N.**

M.V. Lomonosov State Academy of Fine Chemical Technology, Moscow, Russia

E-mail: Gorodsky@yandex.ru

The problem of electron transfer mechanism to an oxidant in homogeneous catalysis by palladium complexes is an important question in the theory and practice of homogeneous oxidation processes. Special interest in this area causes reactions with quinones participation as oxidants due to variety of quinone functions in these processes [1]. Except for an oxidant role, quinones can act as ligands and catalysts, changing a direction of catalytic reaction.

Earlier it has been shown [2, 3], that in solutions of Pd (II) and Pd (I) complexes in the presence of *p*-benzoquinones (Q) as oxidant the direction of methanol oxidative carbonylation changed - instead of dimethylcarbonate (DMC) it was formed dimethyloxalate (DMO). For the verification of the proposed mechanism of reaction

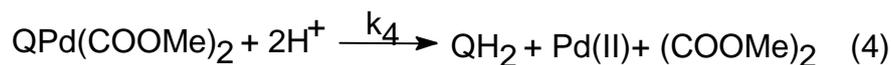
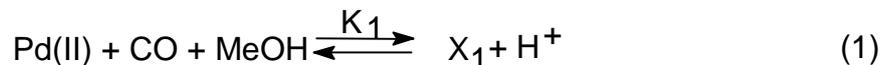


we studied dependences of DMO synthesis reaction rate from [Q] in the system PdCl<sub>2</sub> - LiCl - PhCOONa - PhCOOH - Q - MeOH at 20<sup>0</sup>C in the closed reactor [1, 2].

During process an electric potentials difference (E<sub>Pt</sub>), acidity of solution (pH) and volume of the consumed gas were measured. In the course of experiments the composition of liquid and gas phases - concentration Q, dimethyloxalate (DMO), CO, and CO<sub>2</sub> were determined. It has been shown, that reaction had the first order both on the catalyst, and on an oxidant.

Influence of initial concentration components ratio in buffer solution (sodium benzoate - benzoic acid) at their constant sum on process rate has been investigated. It was shown, that the maximal DMO formation rate (0,7 mmol/l\*min) is reached at concentration of sodium benzoate and benzoic acid equal to 0,05 mol/l. At simultaneous concentration increase of both components DMO formation rate increases up to the concentration equal 0, 05 mol/l, and then

stop to increase, remaining constant. Based on the literature data and experimental dependences the DMO formation mechanism in investigated process is offered:



where  $\text{X}_1 = \text{ClPd}(\text{COOMe})$ , and the stage (3) is rate limiting.

The final equation of DMO formation rate looks like:

$$r_{\text{DMO}} = \frac{K [\text{Q}] * [\text{Pd}]_{\Sigma}}{[\text{H}^+] + K_1 * P_{\text{CO}} * [\text{MeOH}]}$$

This equation satisfactory describes experimental data.

In result it has been shown, that *p*-benzoquinone participates in intermediates transformation before the rate limiting stage. It changes the process direction, so instead of dimethylcarbonate dimethyloxalate with selectivity 82 - 85 % is formed.

Work is fulfilled at financial support of the Russian Foundation for Basic Research (projects № 03-03-32489, 05-03-33151).

#### References:

- [1] Temkin O. N., Bruk L. G., *Kinetic and Catalysis*, 2003, 44, 601.
- [2] Zir-Lebed' L. N., Temkin O. N., et al., *Kinetic and Catalysis*, 1984, 25, 2, 316.
- [3] Zir-Lebed' L. N., Temkin O. N., et al., *Kinetic and Catalysis*, 1984, 25, 2, 325.

## HYDROXYACETONE FORMATION FROM HYDROPEROXIDES AND ACETONE

Grebenshchikov I.N., Dykman A.S., Pinson V.V.

JSC "All-Union Scientific and Research Institute of Petrochemical Processes",  
 St. Petersburg, Russia  
 E-mail: grebil@freemail.ru

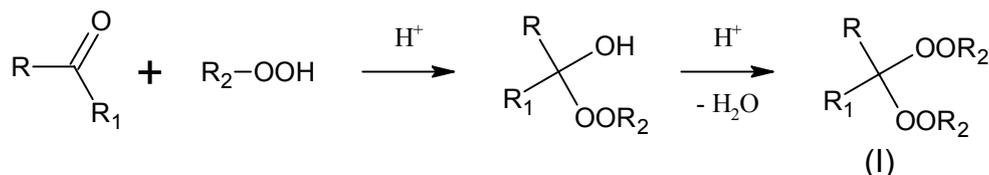
## ОБРАЗОВАНИЕ ГИДРОКСИАЦЕТОНА ИЗ ГИДРОПЕРЕКИСЕЙ И АЦЕТОНА

Гребенщиков И.Н., Дыкман А.С., Пинсон В.В.

ОАО «ВНИИНефтехим», Санкт-Петербург  
 E-mail: grebil@freemail.ru

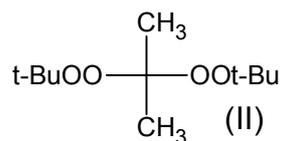
Уже почти 60 лет существует промышленный процесс получения фенола и ацетона кумольным способом. Одной из стадий этого процесса является кислотно-катализируемое разложение гидроперекиси кумола (ГПК) на фенол и ацетон. В настоящий момент установлено, что именно на этой стадии образуется побочный продукт – гидроксиацетон (ГОА), который влияет на качество фенола. Однако, никаких, более менее достоверных доказательств того или иного механизма его образования не существует. Выяснению этого вопроса и посвящена настоящая работа.

Реакции гидроперекисных соединений с карбонильными соединениями в кислой среде имеют много общего с аналогичным взаимодействием спиртов и карбонильных соединений с образованием полуацеталей и ацеталей.

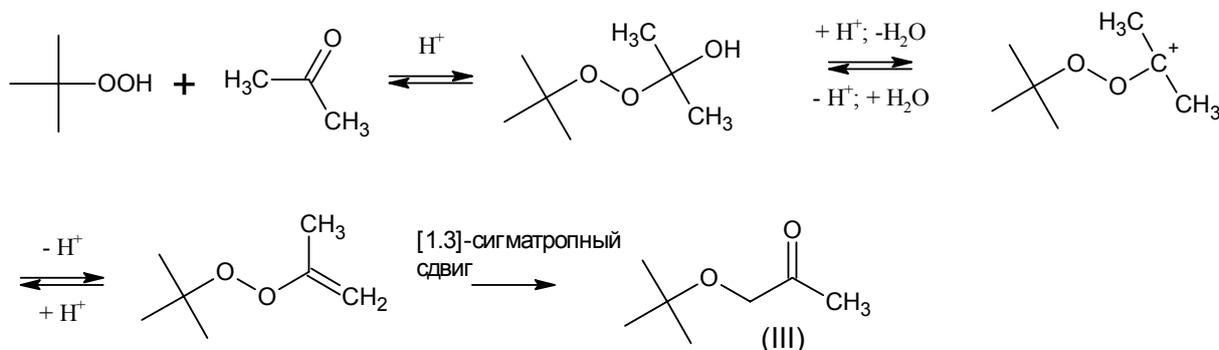


Основным осложнением данной реакции является кислотно-катализируемое разложение гидроперекиси. Для ГПК это направление является основным. На этом основан промышленный процесс получения фенола и ацетона. Поэтому для выяснения механизма образования гидроксиацетона из ацетона и гидроперекиси мы в качестве модели выбрали гидроперекись третбутила, которая достаточно устойчива к действию кислот.

При взаимодействии гидроперекиси третбутила (ГПТБ) с ацетоном была получена гемдиперекись (II):

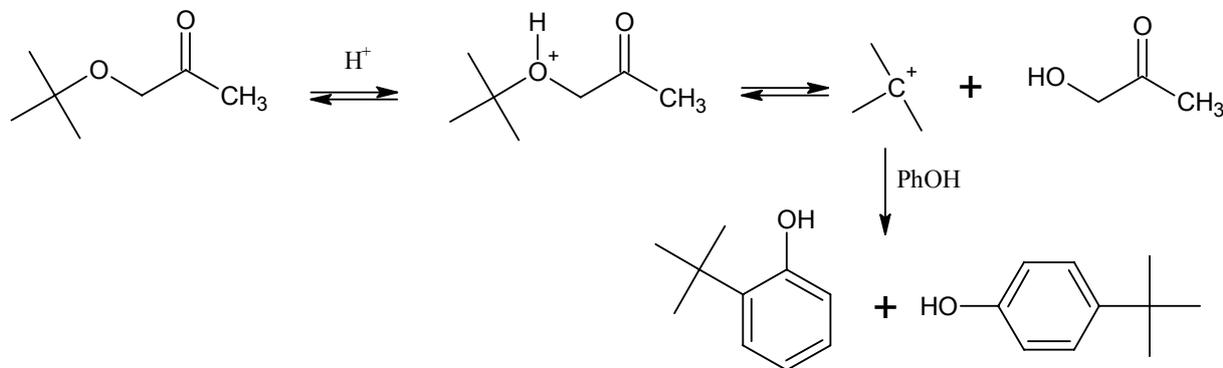


Наряду с (II) нами был получен другой продукт (III) и предложен механизм его образования:



Варьированием температуры и количества катализатора можно направить реакцию в сторону образования одного из продуктов.

Нами также проведено кислотно-катализируемое разложение трет-бутоксиацетона (ТБА) (III) в ацетоне. Было показано, что разложение сильно ускоряется в присутствии фенола. Для объяснения этого факта, нами предложена следующая схема:



Вероятно, роль фенола заключается в сдвиге равновесия, вследствие образования третбутилфенолов.

Таким образом, указанные превращения иллюстрируют один из механизмов образования ГОА в кумольном процессе.

**OLYIODIENYL COMPLEXES OF TRANSITION METALS IN PROCESS OF CO-POLYMERIZATION OF BUTADIENE AND STYRENE**

**Grigor'ev A.Yu., Mushina E.A., Bondarenko G.N., Antipov E.M.,  
Podolsky Yu.Ya., Chinova M.S., Smetannikov O.V.**

A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis RAS, Moscow, Russia  
E-mail: mushina@ips.ac.ru

**ОЛИГОДИЕНИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В ПРОЦЕССЕ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА СО СТИРОЛОМ**

**Григорьев А.Ю., Мушина Е.А., Бондаренко Г.Н., Антипов Е.М.,  
Подольский Ю.Я., Чинова М.С., Сметанников О.В.**

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, г. Москва  
E-mail: mushina@ips.ac.ru

Сополимеризация бутадиена со стиролом на металлокомплексных катализаторах представляется актуальной задачей в связи с возможностью регулировать микроструктуру и состав сополимеров. Цель работы заключалась в создании каталитических систем, позволяющих получать статистический сополимер бутадиена со стиролом с высоким содержанием цис-1,4-звеньев полибутадиена. Нами обнаружена аналогия механизма действия  $\text{CrTiCl}_3$  и олигодиенильного комплекса титана в сочетании с MAO в полимеризации бутадиена, стирола и их сополимеризации. Олигодиенильный комплекс титана (TiOC) синтезировали обменной реакцией между тетрагидрохлоридом титана и триизобутилалюминием (ТИБА) в присутствии изопрена. ИК-спектральные исследования полученных комплексов свидетельствуют о наличии  $\pi$ -аллильной структуры (полосы при 545, 784, 816, 944, 1460, 1544, 1566  $\text{cm}^{-1}$ ). Кроме того, полосы поглощения, зарегистрированные при 1624, 380, 644, 680 и 260-275  $\text{cm}^{-1}$ , характеризуют наличие  $\pi$ -координированной двойной связи олигодиенильного лиганда с титаном, связи Ti-C, связи Al-C и мостиковой связи Ti-Cl с  $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_2\text{Cl}$  соответственно. Полибутадиен, полученный на TiOC + MAO, характеризовался следующей структурой: цис-1,4- 77%, транс-1,4- 3%, 1,2- 20%.

При полимеризации стирола на TiOC + MAO образуется стереорегулярный синдиотактический полистирол. Анализ ИК-спектральных данных показал, что образец в насцентном состоянии дает спектр, соответствующий  $\delta$ -кристаллической модификации (спиральная конформация макромолекулы) s-полистирола. По

рентгенограмме синдиотактический полистирол характеризовался кристалличностью около 62%.

Установлена принципиальная возможность синтеза сополимера бутадиена со стиролом на олигодиенильных комплексах Ni, Co, Zr, Ti в сочетании с титан-магниевым катализатором (ТМК) как электроноакцепторным соединением. Показано, что природа металлов в олигодиенильных комплексах оказывает значительное влияние на микроструктуру звеньев полибутадиена, состав сополимера и распределение стирольных звеньев в цепи сополимера. В случае Ni, Zr, Ti содержание цис-1,4-звеньев в микроструктуре полибутадиена составляет 50-60%, в случае Co – 85%.

Сополимеризация проводилась при температурах 20-50°C, концентрации стирола в мономерной смеси 10-50% мол., концентрации переходного металла  $10^{-3}$ - $10^{-4}$  моль/л. Наиболее эффективной оказалась каталитическая система на основе TiOC в сочетании с ТМК. Оптимальный состав мономерной смеси: 80% мол. бутадиена и 20% мол. стирола. В опытах, где концентрация стирола превышала 20% и доходила до 50%, сополимеризация сопровождалась образованием гомополимерных стирольных последовательностей. Образцы сополимеров были охарактеризованы на основе ИК-спектральных исследований,  $^{13}\text{C}$ -ЯМР, рентгеноструктурного и ДСК-анализов.

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (2005-6 05-03-32535).

**STEREO- AND REGIOSELECTIVITY IN Ni-CATALYSED  
[2+2] AND [2+2+2] CYCLOADDITION OF NORBORNADIENE**

**Dmitriev D.V., Kolesnikova A.A., Manulic O.S., Flid V.R.**

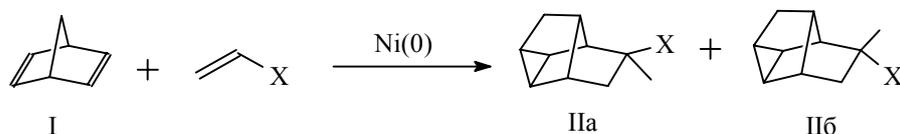
M.V. Lomonosov Moscow State Academy of Fine Chemical Technology, Moscow, Russia  
E-mail: dmitriev.dima@gmail.com, vflid@rol.ru

**СТЕРЕО- И РЕГИОСЕЛЕКТИВНОСТЬ В Ni-КАТАЛИЗИРУЕМЫХ РЕАКЦИЯХ  
[2+2]- И [2+2+2]-ЦИКЛОПРИСОЕДИНЕНИЯ НОРБОРНАДИЕНА**

**Дмитриев Д.В., Колесникова А.А., Манулик О.С., Флид В.Р.**

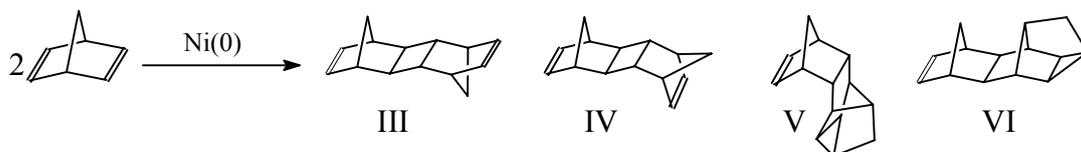
Московская государственная академия тонкой химической технологии  
им. М.В. Ломоносова  
E-mail: dmitriev.dima@gmail.com, vflid@rol.ru

Известно, что нульвалентные комплексы никеля катализируют циклоприсоединение норборнадиена (НБД) (I) и некоторых активированных олефинов. При этом образуются, в основном, [2+2+2]-циклоаддукты *экзо*- (IIa) и *эндо*-(IIб) строения [1,2]:



X=CHO, COOR, COR, CN

Одновременно наблюдается гомодимеризация НБД, приводящая к образованию ряда пента- и гексациклических димеров НБД [3]:



В данной работе представлено обсуждение механизмов каталитической гомодимеризации НБД, а также его циклодимеризации с участием олефинов, содержащих электроноакцепторный заместитель.

В реакции гомодимеризации НБД, в отсутствие олефина, основными продуктами являются пентациклические димеры [2+2] - строения III-IV. Доля димеров гексациклического [2+2+2] – строения не превышает 3-5%. Кинетические исследования показали, что порядки по НБД в кинетических уравнениях для скоростей образования различных димеров НБД отличаются. Скорость образования димера III имеет второй

порядок по НБД, а скорости образования остальных димеров имеют первый порядок по НБД. Балансовые эксперименты, спектральные исследования позволили предложить непротиворечивый механизм реакции, в соответствии с которым Ni практически полностью находится в форме гомолигандных комплексов Ni - Ni(НБД)<sub>n</sub> (n=2-4). Димер II образуется из интермедиатов состава Ni(НБД)<sub>4</sub>, остальные димеры из Ni(НБД)<sub>3</sub>. Данный механизм позволяет объяснить наблюдаемые порядки по НБД и крайне важен при обсуждении вопросов региоселективности гомодимеризации НБД.

Реакция содимеризации НБД с олефинами имеет качественные отличия. Использование бис(η<sup>3</sup>-аллил)никеля в качестве предшественника катализатора приводит к образованию димеров НБД III-VI, а также [2+2+2] циклоаддуктов НБД с олефинами Ia и Ib. В случае использования олефинов с наиболее сильными электроноакцепторными заместителями найдены следы продуктов [2+2]-циклоприсоединения. Соотношение между димерами НБД и циклоаддуктами НБД с олефинами зависит от реакционной способности олефина, природы растворителя, температуры и соотношения начальных концентраций реагентов.

Соотношение между димерами НБД не зависит от соотношения концентраций реагентов и природы олефина. При этом оно существенно отличается от соотношения между димерами, наблюдаемого в отсутствие олефина. Димеры НБД образуются в следующих количествах: III-1-2%, IV-82%, V-14% и VI-3%. Крайне интересным представляется факт, что димер III, являющийся основным продуктом в гомодимеризации НБД, проводимой при отсутствии олефина, в его присутствии практически не образуется.

Соотношение между *экзо*- и *эндо*- циклоаддуктами НБД с олефинами также не зависит от соотношения начальных концентраций реагентов и определяется строением олефина. С ростом электроноакцепторности заместителя и его объема возрастают выходы *экзо*- изомеров по сравнению с *эндо*-.

Стереоселективность гомодимеризации НБД и циклодимеризации НБД и олефина зависит только от полярности растворителя, и, в меньшей степени, от температуры.

Кинетические исследования показали, что скорость образования димеров НБД в присутствии олефинов зависит только от концентрации НБД и описывается уравнением первого порядка по НБД и по катализатору. Скорость образования [2+2+2]-циклоаддуктов описывается уравнением первого порядка по олефину и катализатору и не зависит от концентрации НБД.

## РР-II-30

На основании анализа литературных и экспериментальных данных высказана гипотеза о едином механизме гомодимеризации НБД и содимеризации с его участием.

В рамках данной гипотезы была проанализирована схема, содержащая ряд возможных интермедиатов реакции состава  $Ni(НБД)_n(S)_{4-n}$ , где  $n$  - число координационных мест на атоме никеля. В результате получена единственная непротиворечивая схема, объясняющая наблюдаемое соотношение гомодимеров НБД и содимеров, а также стереоселективность в каждой группе продуктов.

Согласно данной модели, димеры НБД образуются из гомолигандных Ni-норборнадиеновых комплексов  $Ni(НБД)_3$ . Продукты содимеризации образуются из интермедиатов состава  $Ni(НБД)_2S$ .

Использование фосфиновых лигандов в реакции позволяет направленно блокировать координационные места на атоме Ni и исключать из схемы интермедиаты, ответственные за образование димеров НБД. Такой подход позволяет осуществлять [2+2+2]-циклосодимеризацию НБД с олефинами селективно. Выявлены ключевые факторы, влияющие на стерео- и региоселективность [2+2+2]-циклосодимеризации НБД в присутствии третичных фосфинов.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты 05-03-32258 и 05-03-08134 офи-а).

Литература:

- 1 R. Noyori, I.Umeda, H. Kawauchi, H. Takaya. *J. Am. Chem. Soc.*, 1975, **97**, 812.
- 2 M. Lautens, L.G.Edwards, W.Tam, A. J. Lough. *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 10276.
- 3 Дмитриев Д.В., Манулик О.С., Флид В.Р. *Кинетика и катализ*, 2004, **45**, 181.

**THE MECHANISM OF SELECTIVE OXIDATION OF ALDO- AND KETOHEXOSE  
ON METALPOLYMERIC NANOSTRUCTURED CATALYSTS**

**Doluda V., Sulman E., Matveeva V., Sulman M., Lakina N., Ankudinova T.,  
Bronstein L.<sup>2</sup>, Valetsky P.<sup>1</sup>**

Department of Biotechnology and Chemistry, Tver Technical University, Tver, Russia

<sup>1</sup>A.N. Nesmeyanov Institute of Organoelement Compounds RAS, Moscow, Russia

<sup>2</sup>Chemistry Department, Indiana University, Bloomington, IN 47405, USA

E-mail: sulman@online.tver.ru.

The mechanisms of aldo- and ketohexose selective oxidation have been studied taking L-sorbose and D-glucose direct catalytic oxidation on nanostructured metal-containing catalytic systems as an example. The new methods of mono- and bimetal (Pt, Au, Pt-Zn, Pt-Pb, Pt-Sn) catalysts preparation on the base of nanostructured polymeric systems: amphiphilic block copolymer micelles of polyethyleneoxide-poly-2-vinylpyridine (PEO-P2VP), hyper crosslinked polystyrene matrices (HPS) have been developed. These polymers are able to control metal nanoparticles morphology. Physical-chemical methods show that this approach allows synthesizing transition metal nanoparticulates with mean diameter of 1-2 nm and low size distribution [1].

The addition of a modifying metal (Pb, Sn and Zn) in a Pt nanoparticle results in the change of electron properties and the surface geometry. The results of UV, FTIR, XPS, TEM investigations show that after  $H_2PtCl_6$  adsorption from the solution oxidation-reduction reactions in HPS nanopores are supposed to take place. As a result of these reactions the oxidation of HPS and tetrahydrofuran (THF) and the reduction of Pt (IV) to Pt (II) with stable clusters formation are observed. The pores size of 2 nm controls the clusters size of 1,2 nm, that is certified with TEM. While studying the mechanism of oxidation reaction the question of intermediate forms of both oxygen and substrate as well as of their activation mechanism is raised. The investigation of oxygen adsorption over Pt group metals shows that this process always runs on metal and metal oxides nanoparticles. Oxygen can enter the oxide frame or turn the metal into the oxide. In this case the frame can be considered an intermediate form. During the reduction of molecular oxygen  $O_2$  to a regular  $O^{2-}$  ion of frame with EPR and Raman – spectroscopy different forms of oxygen were found ( $O_2^-$ ,  $O^{2-}$ ,  $O^-$ ). These forms are considered to be the catalytic reaction participants [2, 3].

According to kinetic investigations and data of physical and chemical analyses of catalytic systems and substrates one point adsorption of the substrate with surface forms formation on “metal-organic” sites is considered preferable. Metal-organic active site of the

## PP-II-31

catalysts is formed as the result of interaction of Pt, support, substrate and solvent. Metal active sites can be synthesized both in the process of nanostructured catalyst preparation and during the induction period of the oxidation process. Oxygen is adsorbed and activated with activated molecular oxygen formation on “metal” active sites [2, 3].

A number of physical and chemical investigations, of the synthesized catalyst and substrates were carried out during the experiments. The kinetics was studied. The kinetic peculiarities of the oxidation process with different catalyst - substrate ratio, activation energies were determined. Mathematical models of the reactions developed and the hypotheses were put forward.

We sincerely thank to NATO science for peace programme Sfp 981438 for financial support.

### References:

- 1 Matveeva V.G., Sulman E.M., Sulman M.G. Catalytic oxidation of D-glucose and L-sorbose in synthesis of vitamins. *Catalysis in Industry* 2002, 5, 50-60. – *In Russian*.
- 2 Sidorov S., Volkov I., Davankov V., Tsyurupa M., Valetsky P., Bronstein L., Karlinsey R., Zwanziger J., Matveeva V., Sulman E., Lakina N., Wilder E., Spontak R. Platinum-Containing Hypercrosslinked Polystyrene as a Modifier-Free Selective Catalyst for L-Sorbose Oxidation. *J. Amer. Chem. Soc.* 2001, 123 (43), 10502-10510.
- 3 Bronstein, L.M.; Goerigk, G.; Kostylev, M. Pink, M.; Khotina, I.A.; Valetsky, P.M.; Matveeva, V.G.; Sulman, E.M.; Sulman, M.G.; Bykov, A.V.; Lakina, N.V.; Spontak, R.J. Structure and Catalytic Properties of Pt-Modified Hyper-Cross-Linked Polystyrene Exhibiting Hierarchical Porosity. *J. Phys. Chem. B* (2004), 108 (47), 18234-18242.

**CONVERSION OF N-HEXANE ON Ni-CATALYSTS MODIFIED WITH ZEOLITE ZSM-5 AND HETEROPOLYACIDS****Zakarina N.A., Kornaukhova N.A., Komashko L.V.**D.V. Sokolskii Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry MS&HE RK, Almaty,  
Kazakhstan

E-mail: nelly\_zakarina@rambler.ru

**ПРЕВРАЩЕНИЕ Н-ГЕКСАНА НА Ni-КАТАЛИЗАТОРАХ,  
МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТОМ ZSM-5 И ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТАМИ****Закарина Н. А., Корнаухова Н. А., Комашко Л. В.**Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского МОН РК,  
Алматы, Республика Казахстан

E-mail: nelly\_zakarina@rambler.ru

Ранее было показано [1, 2], что нанесенные Ni-катализаторы с использованием гетерополисоединений в качестве модифицирующих добавок имеют высокоразвитую поверхность с равномерным распределением на ней высокодисперсных частиц Ni. Такие катализаторы отличаются повышенной термостабильностью. Кроме того, введение гетерополисоединений дает возможность варьировать соотношение кислотных центров и центров окислительно-восстановительного типа, что имеет решающее значение для регулирования селективности действия бифункциональных катализаторов гидроконверсии n-алканов. В связи с изложенным, настоящее сообщение посвящено изучению гидроконверсии n-гексана на бифункциональных цеолитсодержащих Ni-катализаторах, модифицированных различными гетерополикислотами (ГПК).

Исследована серия Ni-катализаторов, полученных методом пропитки раствором Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> матрицы из активированной глины [3] Нарынокольского месторождения (НК) с добавками цеолита ZSM-5 с модулем 39,5 и различными гетерополикислотами (ГПК) (SiMo<sub>12</sub>, SiW<sub>12</sub>, PW<sub>12</sub> и PV<sub>3</sub>Mo<sub>9</sub>).

Катализаторы формовали, высушивали, прокаливали и восстанавливали при 200 и 450 °С. Содержание никеля - 5%, цеолита - 15% и ГПК - 1 мас. %.

Катализаторы были испытаны в процессе превращения n-гексана при давлении H<sub>2</sub>, равном 1 атм. в интервале температур 250-400 °С, в проточном реакторе на 5 см<sup>3</sup> катализатора, объемной скорости n-гексана 0,82 час<sup>-1</sup> и мольном соотношении H<sub>2</sub>:C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> = 3,5 [4]. Анализ продуктов реакции проводили методом газо-жидкостной

## РР-II-32

хроматографии (хроматограф «модель 3700») с использованием капиллярной колонки, заполненной скваланом. Для определения кислотных центров использовали метод термодесорбции  $\text{NH}_3$  (ТПД  $\text{NH}_3$ ). Катализаторы исследовали электронномикроскопически (ЭМ-125К) методом одноступенчатых реплик с экстракцией с применением микродифракции.

Из данных, представленных в таблице, видно, что конверсия н-гексана с ростом температуры от 250 до 300-350° растет и достигает постоянной величины при 400°. Введение ГПК в состав Ni - ZSM-5-катализаторов повышает активность катализаторов для всех изученных ГПК в интервале температур 250-400°.

Таблица- Влияние температуры на гидроконверсию н-гексана на (Ni, ГПК)/ ZSM-5/  
 $\alpha$  -конверсия, S-селективность

ГПК	250°			300°			350°			400°		
	$\alpha$ , %	S <sub>C6</sub>	S <sub>C4+</sub>	$\alpha$ , %	S <sub>C6</sub>	S <sub>C4+</sub>	$\alpha$ , %	S <sub>C6</sub>	S <sub>C4+</sub>	$\alpha$ , %	S <sub>C6</sub>	S <sub>C4+</sub>
Без ГПК	8,8	17,8	17,8	53,5	-	1,7	65,8	3,6	11,1	74,3	9,5	15,6
SiW <sub>12</sub>	13,2	7,6	24,4	58,8	7,4	13,0	73,3	16,8	28,0	72,3	20,8	28,0
SiMo <sub>12</sub>	43,7	46,8	54,3	82,0	3,45	25,0	86,0	7,4	24,0	87,7	10,6	19,6
PV <sub>3</sub> Mo <sub>9</sub>	59,2	34,3	46,5	76,7	9,4	29,2	83,0	15,9	31,3	83,6	11,2	17,7
PW <sub>12</sub>	31,4	48,7	80,3	64,8	14,7	34,7	84,0	13,3	29,7	88,4	7,4	11,3

По влиянию на конверсию н-гексана при 300-350° ГПК можно расположить в ряд: SiMo<sub>12</sub> > PW<sub>12</sub> > PV<sub>3</sub>Mo<sub>9</sub> > SiW<sub>12</sub>. Максимальная конверсия н-гексана при 250°, равная 59,2%, наблюдалась на Ni- ZSM-5-катализаторе с PV<sub>3</sub>Mo<sub>9</sub>. Селективность по изогексанам составляла 34,3%, в то время как селективность по всем изомерам, начиная с изо-C<sub>4+</sub>, равна 46,5%.

Анализ продуктов реакции показал, что наряду с реакцией гидроизомеризации на изученных Ni-катализаторах н-гексан подвергается гидрокрекингу с образованием C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> – углеводородов нормального и изостроения.

На катализаторе без ГПК наблюдаются наименьшие значения селективности по изомерам при всех изученных температурах. При введении гетерополиоксидов селективность по изомерам при всех температурах резко возрастает. Оптимальной температурой для процесса изомеризации является 250 °С, а ряд ГПК по влиянию на изомеризующую активность Ni-катализаторов имеет вид: PW<sub>12</sub> > SiMo<sub>12</sub> > PV<sub>3</sub>Mo<sub>9</sub> > SiW<sub>12</sub>. С повышением температуры селективность уменьшается на всех Ni-катализаторах, модифицированных гетерополиоксидными кислотами кроме SiW<sub>12</sub>

На Ni+ZSM-5 катализаторах выход газов возрастает с повышением температуры. Так, при 250 °С выход C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> –газов на всех катализаторах не превышает 15%, в то время как с повышением температуры до 400<sup>0</sup> выход C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> газов приближается к 80%. По уменьшению количества образующихся C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> газов Ni-катализаторы с различными ГПК можно расположить в ряд: PW<sub>12</sub> > PV<sub>3</sub>Mo<sub>9</sub> > SiMo<sub>12</sub> > SiW<sub>12</sub>.

Методом термодесорбции NH<sub>3</sub> найдено, что процессы гидрокрекинга н-гексана усиливаются с появлением кислотных центров (КЦ) с температурами десорбции NH<sub>3</sub> > 300 °С, а для процессов изомеризации необходимо наличие слабых и средних кислотных центров.

Методом электронной микроскопии с микродифракцией определено влияние модифицирующих добавок в составе композитных Ni-катализаторов на дисперсность частиц, состояние металлического компонента и степень взаимодействия компонентов катализатора между собой. Показано, что внесение SiMo<sub>12</sub> в Ni-катализатор на НК с последующей прокалкой при 500<sup>0</sup> приводит к разложению ГПК (T<sub>разл</sub> SiMo<sub>12</sub>=350 °С) и взаимодействию Ni с оксидами Mo. Методом микродифракции были идентифицированы наряду с Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub> размером 100-200Å, молибдат никеля - NiMoO<sub>4</sub> (JCPDS, 33-948), оксиды молибдена различного состава Mo<sub>8</sub>O<sub>23</sub>, MoO<sub>3</sub> (JCPDS, 5-339) (JCPDS, 21-569) и интерметаллид Ni<sub>3</sub>Mo (JCPDS, 17-572). Модифицирование Ni/НК+ГПК – катализатора высококремнеземным цеолитом ZSM-5 приводит к диспергированию оксида Ni - Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, разрушению NiMoO<sub>4</sub>, оксидов Mo различного состава и формированию плотных агрегатов размером 100-200Å, идентифицированных как интерметаллид Ni<sub>3</sub>Mo (JCPDS, 17-572).

Таким образом, показано, что добавки ГПК оказывают влияние на формирование кислотных центров и степень взаимодействия компонентов катализатора, а также дисперсность Ni в оксидной и металлической формах. Эти факторы определяют направление превращения н-гексана на изученных катализаторах.

#### Литература:

- 1 Крылов О. В., Навалихина М. Д. / Ж. прикл. химии, 1997. Т. 70. Вып. 8. С. 1300-1318.
- 2 Zakarina N.A., Artukhina G.V., Volkova L.D. //Russian-Korean Seminar on catalysis. Novosibirsk. May 16-19. 1995. P.82-83.
- 3 Баталова Ш.Б. Физико-химические основы получения и применения катализаторов из адсорбентов и бентонитов. Алма-ата: Наука, 1986. 168с.
- 4 Закарина Н. А., Волкова Л. Д., Аутанов А.М., Корнаухова Н.А./ Нефтехимия Т.45. №3. 2005 , с.214-218.

**CATALYTIC AMIDATION OF 4-BROM-1-METHOXYINDAN TO PRODUCE NEW FAMILY OF ANSA-METALLOCENE**

**Izmer V.V., Asachenko A.F., Lebedev A.Yu., Voskoboinikov A.Z.**

Chemistry Department, Moscow Lomonosov State University, Moscow, Russia

E-mail: Izmer\_Slava@mail.ru

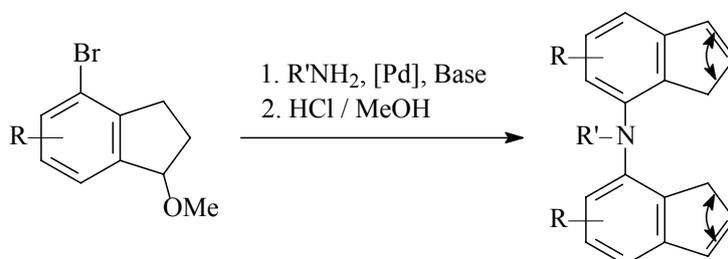
**КАТАЛИТИЧЕСКОЕ АМИНИРОВАНИЕ 4-БРОМ-1-МЕТОКСИИНДАНОВ  
ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ НОВОГО СЕМЕЙСТВА АНСА-МЕТАЛЛОЦЕНОВ**

**Измер В.В., Асаченко А.Ф., Лебедев А.Ю., Воскобойников А.З.**

Химический факультет Московский государственный университет, Москва

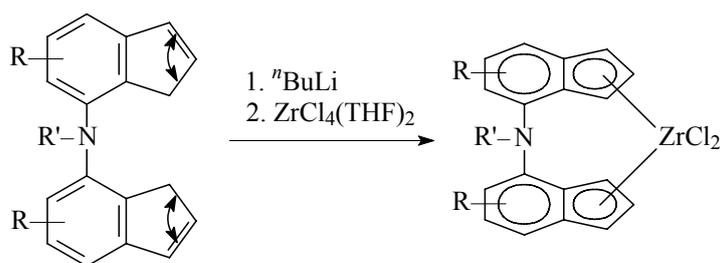
E-mail: Izmer\_Slava@mail.ru

С целью разработки нового семейства катализаторов полимеризации олефинов на основе *анса*-цирконоценов были разработаны препаративные способы синтеза *бис*-инден-4/7-ильных лигандов с NR' мостиками. В качестве ключевых исходных субстратов использовались 4-бром-1-метоксиинданы, которые в результате реакции Бухвальда-Хартвига с различными аминами и анилинами в присутствии палладиевого катализатора и основания с высокими выходами образовывали диметоксиинданы, а затем - мостиковые лиганды в соответствии с нижеприведенной схемой.



В докладе подробно рассмотрено влияние различных факторов (строения субстратов, природы катализатора, основания, растворителя, температуры и пр.) на скорость протекания указанной реакции и ее селективность, в том числе, образование побочных продуктов. На основании этих исследований сделаны выводы о механизме каталитического аминирования арилгалогенидов.

В заключительной части доклада рассмотрен синтез *анса*-циркониевых комплексов, которые были получены с высоким выходом и охарактеризованы комплексом физико-химических методов исследований, включая рентгеноструктурный анализ. Синтез этих соединений осуществлялся в соответствии с нижеприведенной схемой.



Указанные комплексы, активированные метилалюмоксаном (MAO), как оказалось, являются активными катализаторами полимеризации различных олефинов. В докладе рассмотрены основные результаты исследований полимеризации этилена, пропилена, а также сополимеризации олефинов с участием указанных катализаторов, а также результаты исследований строения полученных полиолефинов.

**CONVERSION OF COMPONENTS OF GAS CONDENSATE ON IC-30-BIMF ZEOLITE CATALYST IN A ONE-STAGE PRODUCTION OF GASOLINE WITH A RANGE OF OCTANE NUMBER AND DIESEL FUEL WITH A LOW FREEZING POINT**

**Klimov O.V., Aksenov D.G., Echevsky G.V.**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia

E-mail: klm@catalysis.nsk.su

**ПРЕВРАЩЕНИЕ КОМПОНЕНТОВ ГАЗОВОГО КОНДЕНСАТА НА ЦЕОЛИТНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ ИК-30-БИМТ В ОДНОСТАДИЙНОМ ПРОЦЕССЕ ПОЛУЧЕНИЯ БЕНЗИНОВ С РАЗЛИЧНЫМ ОКТАНОВЫМ ЧИСЛОМ И ДИЗЕЛЬНОГО ТОПЛИВА С НИЗКОЙ ТЕМПЕРАТУРОЙ ЗАСТЫВАНИЯ**

**Климов О.В., Аксенов Д.Г., Ечевский Г.В.**

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

E-mail: klm@catalysis.nsk.su

В последние годы в Институт катализа им. Г.К.Борескова СО РАН разработан новый каталитический процесс – одностадийный процесс получения высокооктановых бензинов и низкозастывающего дизельного топлива из углеводородного сырья широкого фракционного состава - процесс БИМТ (**Б**инарные **М**оторные **Т**оплива) [1].

Технология основана на использовании катализатора ИК-30-БИМТ, содержащего цеолит ZSM-5 с мольным отношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=80$  и проводится при следующих условиях в реакторе: температура 350-450 °С, давление до 25 атм, весовой расход сырья 1,5-4 ч<sup>-1</sup>.

Ранее, на примере превращений дистиллятов нк-360 °С, полученных из нефтей Татарстана и Верх-Тарского месторождения Новосибирской области, было показано, что повышение октанового числа бензина в основном обусловлено превращением n-парафинов, содержащихся в исходном сырье, в ароматические углеводороды [2, 3]. В докладе [4] были рассмотрены превращения циклических углеводородов и n-парафинов, входящих в состав дизельных фракций в условиях процесса БИМТ.

В настоящей работе рассмотрены основные маршруты превращений различных углеводородов, входящих в состав Уренгойского газового конденсата, реализующиеся при его переработке по технологии БИМТ в режимах получения бензинов с различным заданным октановым числом.

Выводы о преобладающих маршрутах превращений углеводородов сделаны на основании сопоставления детальных химических составов исходного сырья и конечных продуктов, определяемых методом газовой хроматографии с использованием хроматографа HP-5880, оснащенного капиллярной колонкой DB-1. Используемая методика анализа позволяла надежно идентифицировать все углеводороды C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, а также выделить более 120 компонентов, входящих в состав бензина, с идентификацией большинства из них. В дизельном топливе выделено около 150 компонентов, при этом надежно идентифицированы все n-парафины, а также некоторое количество бициклических углеводородов и изопарафинов, в том числе и широко используемые в качестве биомаркеров пристан и фитан.

В результате работы показано, что в процессе БИМТ:

1. Конверсия n-парафинов монотонно увеличивается с ростом их молекулярной массы, и для C<sub>11</sub><sup>+</sup> достигает 99%, при этом основными конечными продуктами их превращения являются ароматические углеводороды C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>, изопарафины и газообразные углеводороды C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>.
2. Ароматические углеводороды алкилируются легкими олефинами, являющимися промежуточными продуктами превращения n-парафинов в каналах цеолита. Это обуславливает относительно низкое содержание бензола в получаемых продуктах.
3. Конверсия изопарафинов, независимо от их молекулярной массы, невелика и не превышает 10%.
4. Конверсия полизамещенных нафтенов также не превышает 10%.
5. Нафтены C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> превращаются более чем на 50% по 2 маршрутам – крекинга и изомеризации.

Литература:

- 1 Ечевский Г.В., Климов О.В., Кихтянин О.В. и др. Патент РФ №2181750.
- 2 Климов О.В., Кихтянин О.В., Аксенов Д.Г. и др. Химия и технология топлив и масел, №5 (2005) с.20.
- 3 Климов О.В., Аксенов Д.Г., Ечевский Г.В. и др. XVI Всероссийская конференция по химическим реакторам “ХимРеактор-16”, 17-20 июня 2003 г. Казань, сборник тезисов, с. 299.
- 4 Klimov O.V., Pimonova M.N. and Echevsky G.V. 13<sup>th</sup> international congress on catalysis, Paris 11-16 July 2004, P4-015

**ATTAINMENT OF NONEQUILIBRIUM UPON DEHYDROGENATION OF LIGHT ALKANES MIXTURE****Konuspayev S.R., Kadirbekov K.A., Utelbaeva A.B., Bisengalieva Zh.I.**

A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences, Almaty, Kazakhstan

E-mail: srkonuspayev@mail.ru

**ДОСТИЖЕНИЕ НЕРАВНОВЕСНОСТИ ПРИ ДЕГИДРИРОВАНИИ СМЕСИ ЛЕГКИХ АЛКАНОВ****Конуспаев С.Р., Кадирбеков К.А., Утелбаева А.Б., Бисенгалиева Ж.И.**

Институт химических наук им. А.Б. Бектурова, Алматы, Казахстан

E-mail: srkonuspayev@mail.ru

Одним из перспективных путей объяснения механизма каталитических реакций является координационный подход. Проблемы катализа рассматриваются с точки зрения теории поля лигандов. Так, если проводить процесс дегидрирования смеси легких алканов в присутствии водорода или воды, то можно добиться тонкого модифицирования поверхности этими молекулами, которые не участвуют в самой реакции, но адсорбируясь на поверхности изменяют его свойства по отношению к алканам и алкенам. Исходя из этого, в систему вводили молекулы воды и водорода, которые не участвуют в реакции, но адсорбируются на поверхности, и тем самым существенно изменяют направление процесса. Введение в систему воды активно участвующей в адсорбционном процессе может изменить стационарность системы, вызвать флуктуации и, в конечном счете, вызвать неравновесность системы. Вода может образовать на поверхности диссипативные структуры первого рода в виде однородно адсорбирующихся структур и привести к достижению неравновесности.

Дегидрирование смеси легких алканов проводили в проточном режиме с контролем за составом контактного газа на платиновых металлах, нанесенных на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , в следующих режимах: а) в отсутствие водорода; б) в присутствии водорода; в) в присутствии паров воды; г) при совместном присутствии паров воды и водорода.

Наличие в системе газообразного водорода не приводило к росту выхода олефинов, а введение воды приводит к аномальному росту содержания олефинов. В интервале температур 400 – 600 °С в присутствии воды на родии содержание олефинов проходит через максимум 18,1 % при 560 °С (Табл. 1), при одновременном присутствии воды и

водорода 19,4 % также при 560 °С. На других металлах содержание олефинов в контактном газе меньше чем на родии, на платине растет с ростом температуры, на

Таблица 1 – Дегидрирование смеси легких алканов на 1,0 % платиновых металлах нанесенные на  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, скорость подачи газа 120 час<sup>-1</sup>, воды 622 час<sup>-1</sup>, водорода 29 час<sup>-1</sup> (Газ : H<sub>2</sub>O = 1:5; Газ : H<sub>2</sub>O:H<sub>2</sub> = 4:20:1).

t, °C	Суммарный выход олефинов, %							
	Rh		Pt		Ru		Pd	
	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> O	H <sub>2</sub> +H <sub>2</sub> O
400	14,3	12,4	2,5	0,1	3,5	2,9	2,0	1,5
450	15,6	18,7	2,7	0,1	4,0	3,8	3,0	1,7
480	16,2	18,3	3,2	0,6	5,8	4,7	3,3	1,7
500	16,3	18,9	5,6	0,7	7,0	6,8	1,9	1,8
520	17,1	18,5	6,3	2,8	7,3	7,0	1,1	1,5
540	17,7	19,2	8,0	8,9	8,8	7,2	1,7	1,5
560	18,1	19,4	9,2	10,4	5,5	4,4	2,1	2,0
580	14,5	17,9	16,0	10,0	5,4	4,3	2,6	3,2
600	2,6	16,5	15,0	9,0	4,6	3,9	1,5	2,5

рутении проходит через небольшой максимум при 540 °С, на палладии не наблюдается увеличения содержания олефинов и его количества, как в отсутствие воды. Если на родии в присутствии воды и водорода содержание олефинов несколько выше, чем в отсутствие водорода, то на платине наблюдается обратная картина, а на рутении содержание олефинов одинаковое при обоих режимах.

Металлы по способности дегидрирования смеси легких алканов в изученных условиях располагаются в ряд Rh > Pt > Ru > Pd. По выходу олефинов оптимальным оказался родий. В таблице 2 приведены результаты дегидрирования на 1,0% Rh/ $\gamma$ - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при 560 °С, скорости подачи газа 120 час<sup>-1</sup> в четырех режимах.

Характерной особенностью родия для всех случаев является прохождение крекинга относительно больших молекул бутана, изобутана и пропана в метан, водород и наверное углерод. Причем степень их превращения зависит от температуры и наличия в системе воды и водорода.

РР-II-35

Таблица 2 - Дегидрирование ПБС на 1,0 % Rh/γ- Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при 560 °С , скорости подачи газа 120 час<sup>-1</sup>; воды 622 час<sup>-1</sup> и водорода 29 час<sup>-1</sup>.

υ, час <sup>-1</sup>		∑ олефинов, % по Br <sub>2</sub>	Состав контактного газа, ГЖХ, %							
H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O		H <sub>2</sub>	CH <sub>4</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	i- C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	n- C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>
–	–	5,2	9,5	41,8	8,0	4,8	35,4	0,5	–	–
29	–	2,3	24,0	66,1	0,5	сл.	6,7	2,2	сл.	сл.
29	622	19,4	39,4	35,0	сл.	6,2	7,4	12,0	–	–
–	622	18,1	16,6	64,3	0,4	15,3	2,7	0,8	–	–

При отсутствии в системе воды и водорода бутан и изобутан разлагаются практически нацело и в контактных газах не обнаруживаются, а количество пропана снижается от 46,2% в исходном газе до 35,4%. Количество этана снижается от 20,7% до 8,0%, при этом образуются 4,8% этилена и 0,5% пропилена. Проведение процесса в атмосфере водорода, вопреки ожидаемому результату, увеличивает степень крекинга и снижает степень дегидрирования, практически весь газ превращается в метан.

Введение в систему воды вместе с водородом приводит к тому, что в составе контактного газа увеличивается содержание олефинов, определенное по бромной воде на газоанализаторе, до 19,4%. По данным хроматографического анализа 6,2 % олефинов приходится на этилен и 12,0 % на пропилен. Во всех случаях бутилена и изобутилена в продуктах реакции не обнаруживаются. Проведение опыта в присутствии воды без водорода приводит к тому, что 18,1 % олефинов состоят из 15,3 % этилена и 0,8 % пропилена. Если в присутствии воды и водорода преимущественно образуется пропилен, то в отсутствие водорода преимущественно образуется этилен.

Таким образом, вода, не входя в состав продуктов реакции превращения легких алканов, о чем свидетельствует отсутствие в продуктах реакции кислородсодержащих соединений, активно участвует в адсорбционном процессе, и может привести к достижению нестационарности и неравновесности процесса. Достижение неравновесия приводит к аномальному выходу олефинов в восстановительной среде до 19,4 % за один проход. В составе контактного газа обнаруживается эквивалентное олефинам количество водорода.

**RESEARCH OF CATALYTIC TRANSFORMATIONS OF TERPENES WHILE INTERACTION WITH METHACRYLIC ACID****Kuzina M.V., Kobyakova N.K., Beloded L.N.**FSUE "SRI Polymer", Dzerzhinsk, Nizhegorodsk region, Russia  
E-mail: niip@kis.ru**ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ТЕРПЕНОВ ПРИ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ С МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТОЙ****Кузина М. В., Кобякова Н. К., Белодед Л. Н.**ФГУП «НИИ полимеров», Дзержинск Нижегородской обл.  
E-mail: niip@kis.ru

(Мет)акриловые мономеры, содержащие в молекуле циклические фрагменты, придают полимерным материалам на их основе дополнительные потребительские свойства [1]. Особый интерес для многих отраслей промышленности представляют материалы с низкой гигроскопичностью. К ним относятся, в частности, сополимеры метилметакрилата и изоборнил(мет)акрилата (ИБ(М)А) [2]. При этом последний не должен содержать примесей, ухудшающих физико-механические характеристики полимерного материала.

ИБ(М)А может быть получен каталитическим взаимодействием терпенов - камфена (КФ) и  $\alpha$ -пинена ( $\alpha$ -П) с акриловой (АК) и метакриловой (МАК) кислотами. Ацилирование протекает в присутствии кислых катализаторов (КТ), роль которых заключается в протонировании молекулы терпена с образованием соответствующего катиона, участвующего в дальнейших превращениях.

Терпеновые углеводороды являются привлекательным сырьём для органического синтеза ввиду их доступности и относительной дешевизны. Однако реакции терпенов сопровождаются различными побочными процессами, специфическими перегруппировками, механизмы которых до сих пор остаются невыясненными [3]. Вместе с тем, эмпирический подбор КТ для конкретных реакций терпенов позволяет снизить возможность протекания побочных процессов и образования примесей.

Целью настоящей работы является изучение влияния природы КТ на селективность взаимодействия КФ и  $\alpha$ -П с МАК для последующего выбора оптимальных условий синтеза ИБМА.

В качестве КТ были рассмотрены: минеральные кислоты ( $H_3PO_4$  и  $H_2SO_4$  различной концентрации), гетерополикислоты (ГПК) (кремниймолибденовая (КМК), фосформолибденовая (ФМК) и фосфорвольфрамовая (ФВК)), органические бензол-

### РР-II-36

(БСК) и п-толуолсульфокислоты (ТСК), кислоты Льюиса ( $ZnCl_2$  и  $BF_3$ ), кислая соль  $NaHSO_4$  и макропористая катионообменная смола Amberlist-15. Синтез проводили как без растворителя, так и в среде метилэтилкетона в диапазоне температур от 0 до 80 °С. Конечный продукт выделяли щелочной промывкой реакционной массы с последующим вакуумным фракционированием. Количественный состав и структуру полученных соединений исследовали методами газожидкостной хроматографии (ГЖХ), ИК- и ЯМР-спектроскопии.

В таблице представлены некоторые экспериментальные данные, характеризующие конверсию исходных веществ и выход конечного продукта. Показано, что ацилирование КФ в ИБМА наиболее селективно и с высоким выходом протекает под действием концентрированной  $H_2SO_4$  в отсутствие растворителя при температуре реакционной массы 20 °С.

Таблица

Влияние КТ на выход и качество ИБМА при взаимодействии КФ и  $\alpha$ -П с МАК, температура 20 °С

№	КТ и количество КТ, % масс.	КФ					$\alpha$ -П				
		ИБ-МА, %	КФ %	МАК, %	$\omega$ -МК, %	выход ИБМА, %	ИБ-МА, %	$\alpha$ -П %	МАК, %	$\omega$ -МК, %	выход ИБМА, %
1	бисульфат натрия 10%	78,1	17	2,3	2,1	9	-	-	-	-	-
2	БСК 15 %	80,5	3,8	1,1	4,8	63	50,2	38	1,2	3,9	16
3	$BF_3$ 6,5 %	85,0	2,7	0,2	9,3	71,4	22,6	24	2,3	6,1	10
4	ФМК 2,5 %	88,2	0,7	0,1	6,8	42	-	-	-	-	-
5	ФВК 2 %	92,4	2,3	1,1	6,8	48	78,5	18	-	5,2	9
6	$ZnCl_2$ 50 %	96,1	0,5	0,1	2,3	52,3	-	-	-	-	-
7	$H_2SO_4$ 5 %	98,2	0,5	0,1	1,0	72	62,9	10	-	3,1	25

Количество примесей, образующихся в разных условиях синтеза, колеблется в интервале 1-23%. В индивидуальном виде выделить примеси не удалось, поэтому анализ проводили для смеси веществ. Установлено, что наряду с основным процессом имеет место также атака ацилий-катионом нейтральной молекулы терпена с образованием кетона –  $\omega$ -метакрилоилкамфена ( $\omega$ -МК). Избирательную каталитическую активность в отношении данной реакции в наибольшей степени проявляют  $\text{VF}_3$  и ГПК.

Кроме того, под действием сильноокислых КТ двойные связи монотерпенов участвуют в полимеризационных процессах с образованием димеров [4]. Этому способствует повышенная температура реакции. Зависимость количества образующегося димера от природы КТ не наблюдается.

При взаимодействии  $\alpha$ -П с МАК образуются те же примеси, что и в случае использования КФ. Однако вследствие высокой полимеризационной способности  $\alpha$ -П, в качестве основных продуктов образуются димеры и олигомеры. Это приводит к существенному снижению выхода и качества синтезируемого ИБМА.

Таким образом, установлено, что наиболее селективным катализатором взаимодействия КФ с МАК с образованием целевого продукта ИБМА является концентрированная серная кислота. Использование  $\alpha$ -П в качестве исходного реагента не позволяет получить в аналогичных условиях ИБМА требуемого качества и с удовлетворительным выходом.

#### Литература:

- 1 Сыромятников В. Г., Паскаль Л. П., Савченко И. А. Арил(мет)акрилаты и полимеры на их основе // Успехи химии. 1999. 68(9). С 861-880.
- 2 Кузина М. К., Куприхина Е. В., Бешенова Е. П., Кобякова Н. К., Шалагинова И. А., Горелов Ю. П. // Тез. докл. II Междунар. научно-технич. конф. «Полимерные композиционные материалы и покрытия». Ярославль, 17-19 мая 2005г.; Ярославль, 2005г. С 40-42.
- 3 Smiht W. B. // J. Org. Chem. 1999. V. 64. N1. P. 60-64.
- 4 Вишнякова Е. В., Утсаль В. А., Пономарёв Д. А. Каталитические превращения борнилхлорида под действием  $\text{AlCl}_3$  // ЖПХ. 2004. Т. 77. Вып. 2. С 338-339.

**STRUCTURE OF ACTIVE SITES OF Ga-Pt-ZEOLITE CATALYSTS FOR AROMATIZATION OF LOW ALKANES**

**Lapidus A.L., Dergachev A.A., Mikhailov M.N., Mishin I.V.**

N.D. Zelinskii Institute of Organic Chemistry RAS, Moscow, Russia  
E-mail: mik@ioc.ac.ru

**СТРУКТУРА АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ ГАЛЛИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ АРОМАТИЗАЦИИ НИЗШИХ УГЛЕВОДОРОДОВ**

**Лапидус А.Л., Дергачев А.А., Михайлов М.Н., Мишин И.В.**

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, РАН, Москва  
E-mail: mik@ioc.ac.ru

Модифицирование галлиевых цеолитов семейства пентасилов (GaZSM-5) платиной существенно повышает их активность и селективность в ароматизации низших алканов[1,2]. Однако роль платины как модифицирующей добавки остается неясной. Представляло существенный интерес оценить эффективность каталитического действия платины, определить строение катализаторов и разработать модель активного центра реакции дегидрирования – ключевой стадии ароматизации низших алканов.

В таблице приведены данные по ароматизации этана на цеолите GaZSM-5 и том же катализаторе, промотированном платиной. Немодифицированный галлиевый катализатор проявляет невысокую активность в превращении этана в ароматические углеводороды (АрУ). Введение платины в Ga-содержащий пентасил значительно увеличивает активность цеолита, улучшает селективность в отношении образования АрУ и снижает вклад нежелательных реакций образования метана и этилена.

Таблица. Ароматизация этана на пентасилах при 600°C и  $V_{C_2H_6}=450 \text{ ч}^{-1}$

КАТАЛИЗАТОР	$K_{C_2H_6}, \%$	$B_{APY}, \%$	$S_{APY}, \%$	$S_{CH_4}, \%$	$S_{C_2H_4}, \%$
<b>2%GA ZSM-5</b>	<b>29</b>	<b>17</b>	<b>58</b>	<b>24</b>	<b>8</b>
<b>0.3%PT/ 2%GAZSM-5</b>	<b>48</b>	<b>30</b>	<b>63</b>	<b>20</b>	<b>8</b>

В исходном непрогретом образце GaZSM-5 оксид галлия присутствует в виде крупных кристаллов размером  $>600 \text{ \AA}$ . При обработке водородом при  $T > 500^\circ\text{C}$  концентрация кристаллической фазы резко снижается и после повышения температуры до  $650^\circ\text{C}$  она не превышает 0.5 мас.%  $Ga_2O_3$ . Разрушение фазы  $Ga_2O_{3\text{крист}}$  при высокотемпературной обработке Ga-содержащих пентасилов иллюстрирует процесс перехода крупных кристаллов оксида галлия в мелкодиспергированное рентгеноаморфное состояние. Кристаллическая фаза оксида галлия в условиях высокотемпературной обработки разрушается, атомы галлия мигрируют в глубь каналов цеолита и стабилизируются в виде катионов  $Ga^+$ . На рентгенограммах в области  $2\theta=40.2$  появляется рефлекс, который можно отнести к фазе  $Ga_{5.4}Pt_{10.6}$  или  $Ga_3Pt_5$ .

Для моделирования активного центра выбран кластер, имеющий стехиометрию  $Ga_2Pt_4Al_2Si_4O_6H_{12}$  (рис. 1). Расчеты проведены методом DFT(B3LYP) в базе SBKJС\*\*. Расстояние Al-Al в таком кластере составляет 6.68 Å. Атомы Ga

монокоординированы по атомам кислорода решетки с расстояниями Ga-O 2.03 и 2.18 Å и имеют заряды 1.15, в то время, как общий заряд частицы Ga<sub>2</sub>Pt<sub>4</sub> равен 1.05. Имеет место сильная поляризация металлического кластера Ga<sub>2</sub>Pt<sub>4</sub>, в котором атомы Ga имеют сильно положительный заряд, а атомы Pt – отрицательный.

Многочисленные расчеты процесса дегидрирования этана в системе GaZSM-5, выполненные с применением различных модельных центров, предсказывают довольно высокие активационные барьеры (~50-60 ккал/моль)[3]. Предварительные расчеты различных вариантов активации метана с разрывом C-H связи показали, что наиболее энергетически благоприятным является процесс окислительного присоединения по атомам Pt3 и Pt4 (рис. 1).

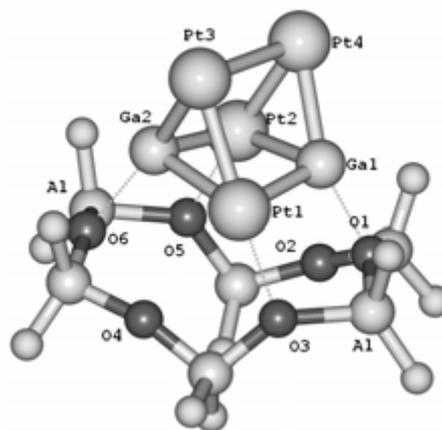


Рис. 1. Кластер, моделирующий активный центр катализатора Pt/GaZSM-5.

Энергетический профиль для реакции дегидрирования этана в системе Pt/GaZSM-5 приведен на рис. 2. Активация связи C-H этана (стадии I→II→III) на смешанной Ga-Pt системе протекает с энергией активации всего 10-15 ккал/моль, хотя для чистых Ga-систем E<sub>акт</sub> существенно выше (50-60 ккал/моль). Кроме того, изменяется механизм десорбции водорода. Добавляется промежуточная стадия образования неклассического дигидридного комплекса (V). В результате чего энергия десорбции водорода разбивается на две части: процесс IV→V (8 ккал/моль) и процесс V→I (12 ккал/моль).

Таким образом, экспериментальные и теоретические исследования показали, что введение платины в галлиевые пентасилы приводит к повышению активности и селективности в ароматизации этана. Присутствие платины приводит к формированию локализованных в катионных позициях смешанных Ga-Pt частиц, которые способствуют появлению нового низкоэнергетического маршрута дегидрирования этана.

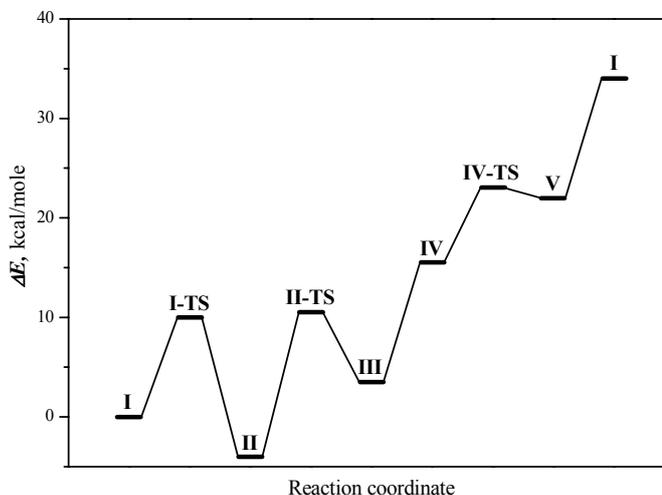


Рис. 2. Сечение поверхности потенциальной энергии дегидрирования этана на катализаторе Pt/GaZSM-5.

#### Литература:

- [1] Х.М. Миначев, А.А. Дергачев, Изв. АН Сер. хим., №6, 1998, 1071.
- [2] Kh.M. Minachev, A.J. Лапидус, А.А. Dergachev, Proc. DGMK-Conference, Hamburg, 2001, 189.
- [3] Y.V. Joshi, K. T. Thomson, Catal. Today, 105, 2005, 106.

**CATALYTIC REDUCTION OF NITRATE IONS IN WATER IN THE PRESENCE OF FORMIC ACID**

**Lozovsky A.V., Prihod'ko R.V., Sychev M.V., Goncharuk V.V.**

A.V. Dumanskii Institute of Colloid Chemistry and Water Chemistry NAS Ukraine, Kiev,  
Ukraine

E-mail: m.v.sychev@icccw.kiev.ua

**КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ НИТРАТ ИОНОВ В ВОДЕ В ПРИСУТСТВИИ МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТЫ**

**Лозовский А. В., Приходько Р.В., Сычев М.В., Гончарук В.В.**

Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского НАН Украины, Киев,  
Украина

E-mail: m.v.sychev@icccw.kiev.ua

Нитрат ионы и продукты их метаболизма являются чрезвычайно токсичными для организма человека. Стандарты ВОЗ допускают максимальное содержание в питьевой воде: нитратов -  $10 \text{ мг л}^{-1}$ , нитритов -  $0.03 \text{ мг л}^{-1}$  и аммиака -  $0.4 \text{ мг л}^{-1}$  [1]. По этой причине разработка новых методов деструкции данных ионов, среди которых одним из наиболее перспективных является их каталитическое восстановление до азота, составляет предмет значительного числа научных исследований. Природа носителя (обычно  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ , керамические мембраны), состав активной фазы (чаще всего Pd-Cu), условия активации существенно влияют на свойства катализаторов этой реакции. Нами было показано, что [Pd-Cu]/Zn-Al слоистые двойные гидроксиды (СДГ) в присутствии муравьиной кислоты, выполняющей функцию источника атомарного  $\text{H}_2$  и буфера, являются эффективными катализаторами восстановления  $\text{NO}_3^-$  [2]. Эта система позволяет исключить необходимость предварительной активации катализатора при повышенной температуре в атмосфере  $\text{H}_2$ , а также использование водорода как восстановителя. Аналогичным преимуществом обладает и фотокаталитическое восстановление  $\text{NO}_3^-$  в воде с использованием в качестве катализатора модифицированного диоксида титана [1]. Как и в предыдущем случае,  $\text{HCOOH}$  играет промотирующую роль, значительно повышая скорость фотокаталитической реакции.

В данном сообщении обобщены результаты сравнения каталитического действия обеих систем, на основе чего предпринята попытка объяснения механизма гетерогенного каталитического восстановления нитрат ионов в присутствии муравьиной кислоты.

Образцы СДГ с составом  $(Zn^{2+}+Cu^{2+})/Al^{3+} = 5.0$  были получены методом соосаждения и высушены при 383 К, 18 ч. Затем их прокаливали при 773 К, 16 ч, пропитывали раствором  $Pd(NO_3)_2$ , в количестве, необходимом для достижения отношения  $Pd^{2+}/Cu^{2+} = 4.6$ , после чего вновь прокаливали при 773 К, 3 ч. Перед проведением реакции катализаторы ( $1.0 \text{ г л}^{-1}$ ) активировали раствором  $NaCOOH$  ( $1.0 \text{ г л}^{-1}$ ) при 353 К, 3 ч. Затем температуру реактора понижали до 303–323 К, вносили раствор  $NaNO_3$  ( $1.0 \text{ г л}^{-1}$ ) и постепенно ( $1.3\text{-}3.6 \text{ ммоль ч}^{-1}$ ) прибавляли  $10.0 \text{ г л}^{-1}$   $HCOOH$ . Отбор проб производили через равные интервалы времени и анализировали на ионном хроматографе “Цвет–3006“. Фотокатализатор  $Ag/TiO_2$  ( $TiO_2$ , P25, Degussa), содержащий 0.38 масс. %  $Ag^+$ , был приготовлен с использованием комплекса  $[Ag(NH_3)_2]^+$  по методике [3]. Катализатор ( $1.0 \text{ г л}^{-1}$ ) активировали 1 ч видимым светом. Каталитические тесты проводили при 298 К в кварцевом реакторе, погружная Hg лампа среднего давления, 125 В. Состав реакционной смеси:  $NO_3^-$  -  $1.0 \text{ г л}^{-1}$ ,  $HCOOH$  -  $2.2 \text{ г л}^{-1}$ , концентрация катализатора -  $1.0 \text{ г л}^{-1}$ . Продукты реакции определяли ионной хроматографией (“Цвет–3006“).

Показано, что катализаторы  $[Pd-Cu]/Zn-Al$  СДГ обладают высокой активностью ( $2.5 - 4.04 \text{ ммоль } NO_3^- \text{ гPd}^{-1} \text{ мин}^{-1}$ ) и селективностью ( $N_2 = 90\text{-}95 \%$ ). Эффективность их действия зависит от атомного отношения  $Pd^{2+}/Cu^{2+}$ , температуры реакции и pH реакционной среды. При этом скорость введения  $HCOOH$  в реакционную среду имеет решающее значение. В качестве объяснения участия  $HCOOH$  в активации катализатора и в реакции восстановления ионов  $NO_3^-$  предложен следующий механизм. В первом процессе (Рис. 1) взаимодействие  $HCOOH$  с кластерами  $PdO$  (I) приводит к восстановлению  $Pd^{2+}$  (стадия II) и образованию комплекса  $Pd^0$ -формиат (стадия III) [4]. Водород этого комплекса затем мигрирует на соседний кластер  $CuO$ , вызывая восстановление меди (стадия IV). Поскольку структурные катионы  $Zn^{2+}$  затрудняют этот процесс [5], медь может иметь смешанную степень окисления ( $Cu^+ - Cu^0$ ).

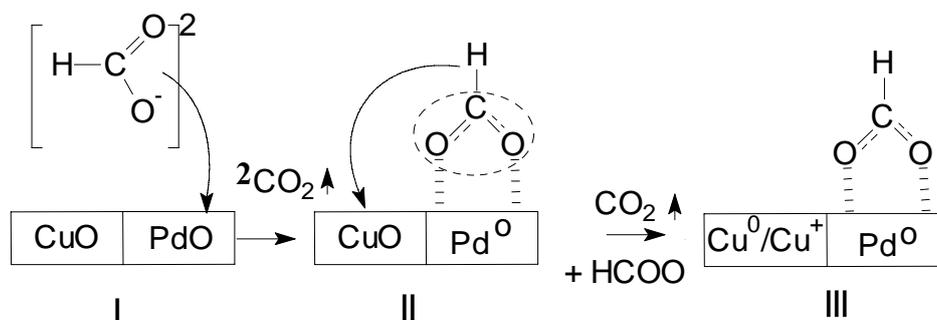


Рисунок 1. Активация катализатора  $[Pd-Cu]/Zn-Al$  СДГ в присутствии  $HCOOH$ .

## РР-II-38

Нитрат ионы практически не сорбируются на  $\text{Pd}^0$  [4], поэтому  $\text{Cu}^+$  выступает в роли центра хемосорбции  $\text{NO}_3^-$ . Атом водорода формиатного комплекса, образованного кластерами  $\text{Pd}^0$  (I), реагирует с кислородом нитрата с образованием  $\text{OH}^-$ ,  $\text{CO}_2$  и  $\text{NO}_2$ , который затем взаимодействует с протоном этого же комплекса (стадия II, Рис. 2). В результате образуется  $\text{NO}$ , взаимодействие которого с протонами формиатного комплекса Pd приводит к появлению  $\text{OH}^-$  и  $\text{N}_2$  (стадия III). При недостатке  $\text{HCOOH}$  в растворе возможно образование  $\text{N}_2\text{O}$ , тогда как  $\text{NH}_3$  образуется при значительном избытке формиат анионов, как это найдено экспериментально.

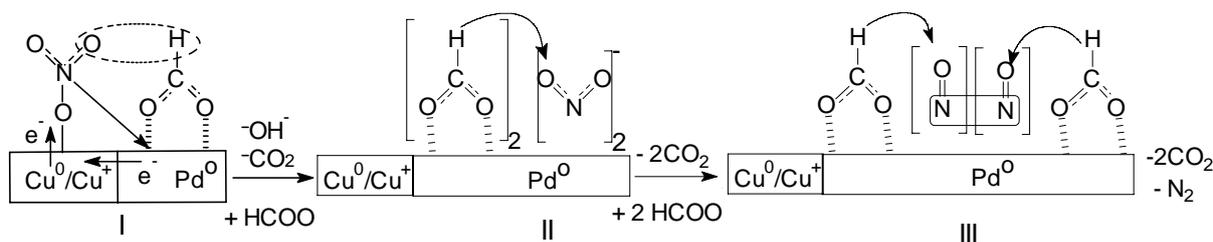


Рисунок 2. Восстановление  $\text{NO}_3^-$  в присутствии  $\text{HCOOH}$  с использованием катализатора [Pd-Cu]/Zn-Al СДГ.

Фотокатализатор  $\text{Ag}/\text{TiO}_2$  обладает значительно большей активностью (60-62 ммоль  $\text{NO}_3^-/\text{г Ag}^{-1} \text{ мин}^{-1}$ , селективность по  $\text{N}_2 = 99\%$ ) чем [Pd-Cu]/Zn-Al СДГ. Как и в предыдущем случае,  $\text{HCOOH}$  играет важную роль, значительно повышая скорость фотокаталитической реакции. Муравьиная кислота выполняет функцию поглотителя электронных вакансий (дырок), возникающих при УФ-облучении катализатора, источника атомарного водорода и буфера.

### Литература:

- [1] F. Zhang, R. Jin, J. Chen, C. Shao, W. Gao, L. Li, N. Guan, J Catal. 232 (2005) 424.
- [2] А.В.Лозовский, М.В. Сычев, В.В. Гончарук, Материалы конф. “Фундаментальная наука в интересах развития критических технологий”, 12-14 сентября 2005 Владимир, Россия, С. 339.
- [3] L. Zhang, J. C. Yu, Catal. Commun. 6 (2005) 684.
- [4] U. Prüsse, K.-D. Vorlop, J Molec. Catal. A: Chemical 173 (2001) 313–328
- [5] V.Z. Fridman, A.A. Davydov, J. Catal. 195 (2000) 20.

## PHOTOCATALYTIC OXIDATION OF NATURAL AND SYNTHETIC ESTROGENS IN AQUEOUS SOLUTIONS

**Malygina T., Preis S., Kallas J.**

Lappeenranta University of Technology, Lappeenranta, Finland

E-mail: Tatjana.Malygina@lut.fi

The increased concern has been showed recently to the pollution of aquatic environment with endocrine-disrupting compounds (EDCs). Among these, estrogenic compounds gained much attention, as they are believed to be most potent EDCs even in nanogram concentrations, persistent in waters and have high accumulation in the body [1]. These compounds have been continuously detected in the effluents of wastewater treatment plants (WTPs) in many countries.

The substances of concern are natural estrogens, excreted mainly by female organisms and synthetic steroids, presented in contraceptive pills, hormonal growth promotion compounds, used in farming. Conventional WTPs can hardly remove EDCs by traditional primary and secondary treatment [2]. The releases lead to the penetration of steroids into the rivers, ground waters and soil. An effective treatment method is needed to remove these pollutants from waters without simple redistribution into another carrier.

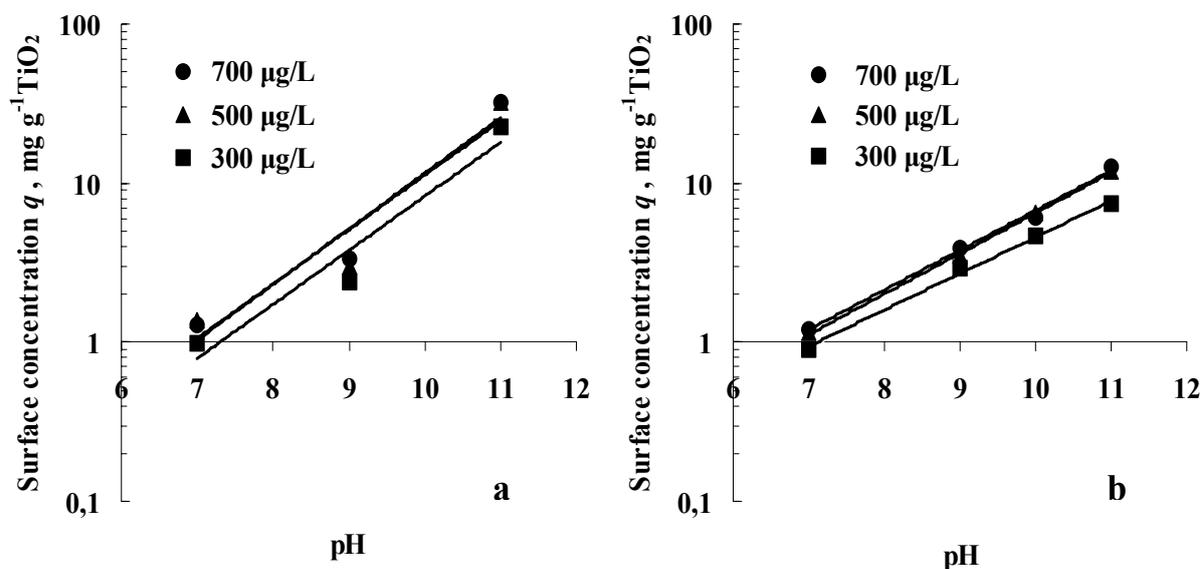
Photocatalytic oxidation (PCO) was confirmed to be an efficient method for elimination of the target compounds. However, there is a lack of information concerning the mechanism of EDCs elimination.

Photocatalytic oxidation (PCO) was studied for the removal of the estrogens from aqueous medium.  $\beta$ -Estradiol and  $17\alpha$ -ethynylestradiol were chosen as objects for the experiments with synthetic solutions:  $\beta$ -estradiol is a natural and  $17\alpha$ -ethynylestradiol a synthetic estrogen. The experiments were performed in a thermostatted batch glass reactor, supplied with a magnetic mixer. The target compounds' concentrations varied from 300 to 700  $\mu\text{g L}^{-1}$ . The estrogens' concentration was evaluated by the means of high performance liquid chromatograph (HPLC) with UV-detector. UV-irradiated at 365 nm Degussa P25  $\text{TiO}_2$  slurry was used as a photocatalyst.

Initial observations showed that the commonly used concentration of  $\text{TiO}_2$  of 1  $\text{g L}^{-1}$  was excessive for the microgram concentration of studied compound since estrogens readily adsorbed at  $\text{TiO}_2$  surface and PCO was complete in about two minutes. Further PCO

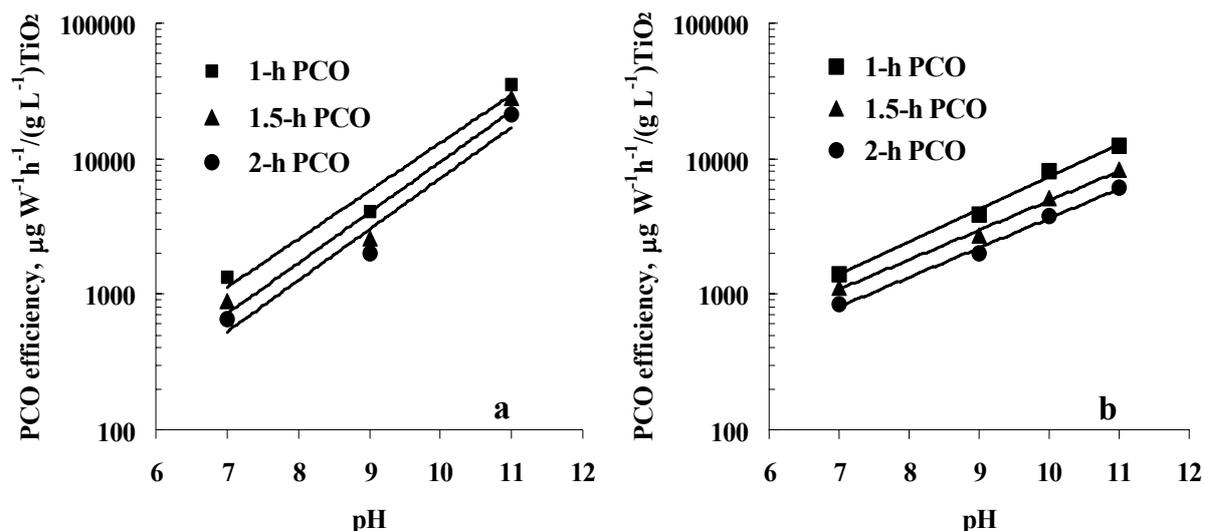
## PP-II-39

experiments were carried out with carefully selected  $\text{TiO}_2$  concentrations, the choice of which was attributed to the adsorption behaviour of estrogens. For this reason the 24-h experiments were carried out to monitor the adsorption properties of  $\beta$ -estradiol and  $17\alpha$ -ethynylestradiol on the catalyst. The target pollutants were found to adsorb better under alkaline media conditions and much less catalyst was needed to obtain the same adsorption conditions than in neutral medium. The adsorption was very poor in acidic media and no sufficient catalyst concentration was found. Figure 1 illustrates a linear dependence of the compounds adsorption on the concentration of OH-ions in the solution.



**Figure 1.** Estrogen surface concentration on  $\text{TiO}_2$  vs. pH at different estrogen initial concentrations: a)  $\beta$ -estradiol and b)  $17\alpha$ -ethynylestradiol

The catalyst amounts obtained during the adsorption experiments for each media were then used in the PCO experiments. Following the adsorption, the 2-h PCO experiments were conducted with different pH values. The performance of PCO was characterized by the process efficiency relative to the catalyst concentration, which was calculated as the decrease in the concentration of the target compound divided by the amount of energy reaching the surface of the sample and by the concentration of the catalyst used. The PCO process showed the highest efficiency at pH 11, the same medium where the highest adsorption occurred (Fig.2). Thus, the PCO efficiency is determined by the adsorption properties of the estrogens.



**Figure 2.** Dependence of PCO efficiency  $E$  on pH of  $\beta$ -estradiol solution at different treatment times

The efficiency is decreasing in treatment time possibly due to the decreasing adsorption and, thus, the reaction rate with the decreasing concentration of the target compounds. The obtained data indicated the minor role of OH-radicals in the PCO of natural and synthetic estrogens and predominant role of direct oxidation with positively charged holes in described oxidative system.

Experimental studies of aqueous PCO of  $\beta$ -estradiol and  $17\alpha$ -ethynylestradiol in  $\text{TiO}_2$  suspensions showed preferable character of alkaline media. Both compounds exhibited similar pattern in the adsorption and the PCO experiments. The obtained data revealed that the adsorption plays an important role in the PCO of estrogens. The predominant role of direct compounds' oxidation with positively charged holes was indirectly confirmed: both adsorption and PCO efficiency increased with increasing pH.

#### References:

- [1] S. Tanabe, Marine Pollution Bulletin 45 (2002), 69.
- [2] M. Carballa, F. Omil, J. Lema, M. Llompert, C. Garcia-Jares, I. Rodriguez, M. Gomez, and T. Ternes, Wat. Res. 38 (2004), 2918.

**MECHANISM OF CATIONIC CATALYSIS UPON ELECTROREDUCTION OF  
TUNGSTATE-ION IN THE MELT OF SODIUM TUNGSTATE OF VARIOUS  
CATIONIC COMPOSITION**

**Malyshev V.<sup>1,2</sup>, Gab A.<sup>1,2</sup>, Soloviev V.<sup>3</sup>, Kushkhov H.<sup>4</sup>**

<sup>1</sup>National Ukraine Technical University “Kiev Polytechnic Institute”, Kiev, Ukraine

<sup>2</sup>University “Ukraine”, Kiev, Ukraine

<sup>3</sup>Poltava State Technical University, Poltava, Ukraine

<sup>4</sup>Chemistry Department, Kabardino-Balkaria State University, Kabardino-Balkaria,  
Nalchik, Russia

E-mail: malyshev@vmurol.com.ua

**МЕХАНИЗМ КАТИОННОГО КАТАЛИЗА  
ПРИ ЭЛЕКТРОВОССТАНОВЛЕНИИ ВОЛЬФРАМАТ-ИОНА  
В РАСПЛАВЕ ВОЛЬФРАМАТА НАТРИЯ  
РАЗЛИЧНОГО КАТИОННОГО СОСТАВА**

**Малышев В.В.<sup>1,2</sup>, Габ А.И.<sup>1,2</sup>, Соловьев В.В.<sup>3</sup>, Кушхов Х.Б.<sup>4</sup>**

<sup>1</sup> Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический  
институт», Киев, Украина

<sup>2</sup> Университет «Украина», Киев, Украина

<sup>3</sup> Полтавский государственный технический университет, г. Полтава, Украина,

<sup>4</sup> Кабардино-Балкарский государственный университет, химический факультет,  
Нальчик, Кабардино-Балкария

E-mail: malyshev@vmurol.com.ua

При описании электродных процессов в расплаве  $\text{Na}_2\text{WO}_4$  авторы [1, 2] исходили из предположения, что введение  $\text{Li}_2\text{WO}_4$  или  $\text{ZnWO}_4$ , так же как и  $\text{WO}_3$ , приводит к снижению активности ионов кислорода и усложнению вольфрам-кислородных группировок с образованием дивольфрамат-ионов.

На наш взгляд, как и в оксихлоридных расплавах [3, 4], катионный состав должен существенно влиять и на форму существования аниона в расплаве, и на состав электрохимически активных частиц, а следовательно, на параметры электродного процесса. При применении концепции [1,2] к расплавленным смесям, содержащим вольфраматы сильнополяризующих катионов, возникают некоторые экспериментальные противоречия. Электровосстановление вольфрамат-иона изучали на фоне вольфрамата натрия при 900 °С, содержащем катионы  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ .

Добавки вольфраматов сильнополяризующих катионов сдвигают потенциал кислородного электрода в область более положительных значений, т.е.

уменьшают активность ионов кислорода. С увеличением удельного заряда катиона в ряду  $Ba^{2+}$ ,  $Sr^{2+}$ ,  $Li^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Al^{3+}$  наблюдается более значительное смещение. В случае добавления вольфрамата алюминия и триоксида вольфрама концентрационные зависимости потенциала кислородного электрода имеют близкие значения. На этом основании можно предположить, что при содержании в расплаве сильнополяризующего катиона возможна кислотно-основная диссоциация вольфрамат-иона.

Добавление  $Li_2WO_4$  не приводит к появлению волн восстановления, остальных вольфраматов – приводит, но при различных потенциалах. Потенциостатический электролиз при потенциалах волн восстановления обнаруживает осадок металлического вольфрама. Наблюдаемые волны электровосстановления характеризуются следующими особенностями:

- при увеличении удельного заряда катиона волна электровосстановления смещается в положительную область потенциала (при переходе от катионов  $Ba^{2+}$  и  $Sr^{2+}$  к  $Al^{3+}$  и  $Zn^{2+}$  смещение составляет порядка 1.0 В);
- нижнее граничное значение концентрации вольфрамата, при которой обнаруживается волна восстановления, зависит от удельного заряда катиона;
- с увеличением удельного заряда катиона наблюдается трансформация волны восстановления из S в Г-образную.

Эти особенности нельзя объяснить, исходя из концепции [1,2]. Результаты вольтамперметрических измерений также не подтверждают предположения, что в расплавах одинаковой кислотности электродный процесс должен характеризоваться одинаковыми параметрами. В расплавах одинаковой кислотности удельный заряд катиона оказывает существенное влияние на потенциал электровосстановления. Так, потенциал электровосстановления вольфраматов бария и стронция составляет  $-(1.9-2.0)$ В, магния, алюминия, цинка  $-(1.5-1.7)$ ;  $-(1.1-1.2)$  и  $-(1.0-1.1)$  В соответственно. Столь большое различие потенциалов электровосстановления вольфрамат-иона свидетельствует о том, что форма и состав электрохимически активных частиц зависит от катионного состава расплава.

С позиций концепции [1,2] трудно объяснить появление волн электровосстановления вольфрамат-ионов при одновременном содержании в расплаве вольфрамата натрия различных вольфраматов сильнополяризующих катионов.

## РР-II-40

Удельный заряд катиона влияет не только на потенциал, но и на характер электродного процесса. В расплавах, содержащих вольфрамат магния, выделение вольфрама протекает с заметным перенапряжением, однако с увеличением концентрации происходит уменьшение его значения. В расплавах, содержащих вольфрамат алюминия, выделение вольфрама происходит практически без перенапряжения и в сочетании с прямо пропорциональной зависимостью предельного тока от концентрации  $Al_2(WO_4)_3$  свидетельствует об обратимом протекании процесса электровосстановления.

Таким образом, катионный состав оксидного расплава существенно влияет на форму электрохимически активных частиц, а также характер электровосстановления вольфрамат-иона в расплаве вольфрамата натрия.

Настоящая работа частично финансирована Министерством образования и науки Украины в рамках украинско-французской программы совместных действий «Днипро» (проект №М/84-2005)

### Литература:

- [1] Барабошкин А.Н., Калиев Н.А., Захарьяш С.М. // Химия и технология молибдена и вольфрама.- Нальчик, 1978. – Вып. 4.- С. 180-182.
- [2] Захарьяш С.М., Калиев Н.А., Бутримов В.В. // Физическая химия и электрохимия расплавленных и твердых электролитов. – Свердловск: Урал. Науч. центр АН СССР, 1979.- С.4-5.
- [3] Кушхов Х.Б. // Автореф. дис.... канд. хим. наук.- Киев, 1979.- .24 с.
- [4] Шаповал В.И., Делимарский Ю.К., Кушхов Х.Б.// Электрохимия.- 1978.- т.14.- «8.- С.1141-1145

**ROLE OF WATER IN REACTIONS OF LIQUID-PHASE CATALYTIC  
HYDROCHLORINATION OF OLEFINES. CHARGE TRANSFER STATES**

**Malkov A.A., Vorontsova I.K., Korsunov V.A., Abronin I.A., Romm I.P.**

L.Ya. Karpov Institute of Physical Chemistry RAS, Moscow, Russia

E-mail: son@cc.nifhi.ac.ru

**РОЛЬ ВОДЫ В РЕАКЦИЯХ ЖИДКОФАЗНОГО КАТАЛИТИЧЕСКОГО  
ГИДРОХЛОРИРОВАНИЯ ОЛЕФИНОВ. СОСТОЯНИЯ С ПЕРЕНОСОМ ЗАРЯДА**

**Мальков А.А., Воронцова И.К., Корсунов В.А., Абронин И.А., Ромм И.П.**

НИФХИ им. Л.Я. Карпова РАН, Москва

E-mail: son@cc.nifhi.ac.ru

Одним из дискуссионных вопросов современной теоретической химии является роль воды в реакциях жидкофазного каталитического гидрохлорирования олефинов. В качестве катализаторов этих реакций обычно используют кислоты Льюиса. Установлен факт двойственного влияния воды: в малых количествах вода катализирует реакцию, а в больших – ингибирует из-за гидролиза кислоты Льюиса, при этом продукты гидролиза не проявляют каталитической активности.

Ранее было показано, что вода образует с галогенидами алюминия и галлия прочные, высокополярные молекулярные комплексы  $H_2O \cdot M_2X_6$  (1:2),  $H_2O \cdot MX_3$  (1:1) и  $2H_2O \cdot MX_3$  (2:1) [1]. В случае  $AlGal_3$  ( $Gal = Cl, Br$ ) каталитическую активность проявляет только комплекс состава 1:2, тогда как в случае  $GaCl_3$  комплекс состава 1:2 проявляет высокую каталитическую активность, а 1:1 – низкую. Кроме того, известно, что комплексы состава 2:1 не катализируют реакцию гидрохлорирования [2].

Характерной особенностью реакций жидкофазного каталитического гидрохлорирования является наличие окраски реакционной массы. Причем окраска наблюдается только при наличии в растворителе одновременно всех трех компонентов: олефина,  $HCl$ , комплекса воды с галогенидом алюминия (галлия). В отсутствие хотя бы одного из этих компонентов раствор бесцветен. Показано, что продукт реакции образуется только после возникновения окраски реакционной массы. Интенсивность окраски зависит от природы галогенида и характера растворителя.

Обычно появление окраски реакционной массы связывают с наличием в ней радикалов или комплексов с переносом заряда. Предельным случаем последних являются бирадикальные системы, исследование которых экспериментальными

## РР-II-41

методами в рассматриваемом случае затруднено в связи с использованием хлорорганических растворителей. Поэтому представляется целесообразным применение теоретических, а именно квантово-химических подходов, для выявления упомянутых бирадикальных состояний.

Таким образом, целью настоящей работы является исследование поведения ОХФ-решений для систем, моделирующих реакцию гидрохлорирования олефинов, в рамках метода спиновых волн (SDW подхода), поскольку ранее было показано, что в рамках этого подхода могут быть локализованы состояния с переносом заряда [3].

Были рассмотрены следующие реакционные системы:



где олефин = этилен, транс-1,2-диметилэтилен, транс-1,2-дихлорэтилен, транс-1,2-дифенилэтилен.

Расчеты проводились полуэмпирическим методом ССП МО ЛКАО в валентном приближении INDO в варианте ОХФ с анализом триплетной нестабильности полученного решения.

Показано, что энергетически более стабильными являются структуры типа (4) для всех рассмотренных производных этилена. Отмечено, что для структур типа (4) характерно бирадикальное распределение спиновой плотности между атомами атакующей молекулы HCl. Выдвинуто предположение о том, что механизм дальнейших превращений (ионный или радикальный) состояния с переносом заряда зависит от условий проведения реакции, свойств олефина, катализатора и растворителя. Полученные результаты находятся в качественном соответствии с экспериментальными данными, в частности они позволяют объяснить появление окраски реакционной массы.

### Литература:

- 1 А.А. Мальков, I.P. Romm, E.N. Guryanova et al. Polyhedron (1997) V.16 N23 P.4081.
- 2 А.А. Мальков, И.П. Ромм, И.А. Абронин. Изв. АН Сер. хим. (1998) N2 С.248.
- 3 Г.М. Жидомиров, А.А. Багатурьянц, И.А. Абронин. Прикладная квантовая химия. Расчеты реакционной способности и механизмов химических реакций. М.: Химия. 1979.

**STUDY OF MECHANISM OF CATALYTIC HYDROGENATION OF  
4,4'-DINITROSTILBENE-2,2'-DISULFONIC ACID**

**Masenova A.T., Shlygina I.A.**

D.V. Sokolskii Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry MS&HE, Almaty,  
Kazakhstan

E-mail: amasenova@nursat.kz

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА КАТАЛИТИЧЕСКОГО ГИДРИРОВАНИЯ  
4,4'-ДИНИТРОСТИЛЬБЕН-2,2'-ДИСУЛЬФОКИСЛОТЫ**

**Масенова А.Т., Шлыгина И.А.**

Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского  
Министерства образования и науки Республики Казахстан, Алматы, Республика Казахстан

E-mail: amasenova@nursat.kz

Гидрирование нитросоединений используется в промышленности для производства ароматических аминов, находящихся широкое применение как полупродукты красителей, лекарственных препаратов и др. Важным и интересным процессом является гидрирование 4,4'-динитростильбен-2,2'-дисульфокислоты (ДНС, транс-) до 4,4'-диаминостильбен-2,2'-дисульфокислоты (ДАС), которая используется для производства фосфоресцентных отбеливателей для волокон и бумаги. ДНС гидрируется неселективно по параллельно-последовательным маршрутам по схеме (рис.1).

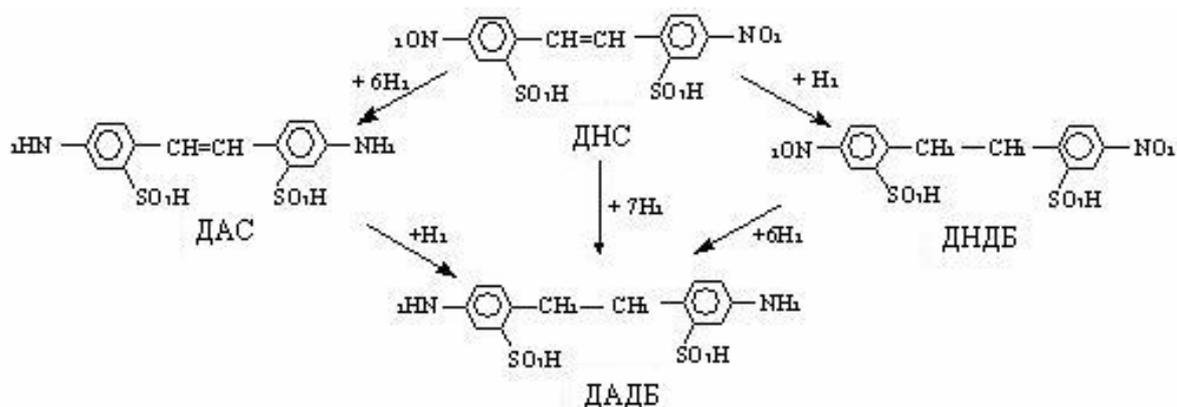


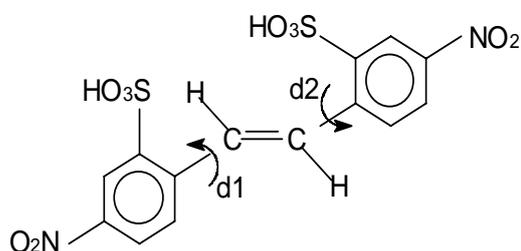
Рис.1 Схема гидрирования ДНС

В ДНС могут гидрироваться как две нитрогруппы с образованием ДАС, так и стильбеновая двойная связь до динитродибензилдисульфокислоты (ДНДБ) и диаминодибензилдисульфокислоты (ДАДБ). Очень важно провести процесс селективно по нитрогруппам, т.к. продукт гидрирования двойной связи значительно снижает

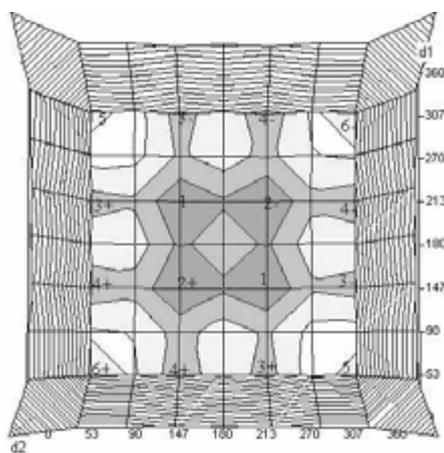
## РР-II-42

отбеливающие свойства ДАС. На катализаторе Pd-Cu/сибунит [1] селективно гидрируются нитрогруппы с выходом ДАС до 93%. Целью настоящей работы является выяснение механизма реакции.

Для установления механизма процесса необходима информация о геометрической структуре молекулы ДНС и адсорбции ее на поверхности катализатора. Геометрическая структура стильбенов [2] определяется двумя конкурирующими эффектами: сопряжением в

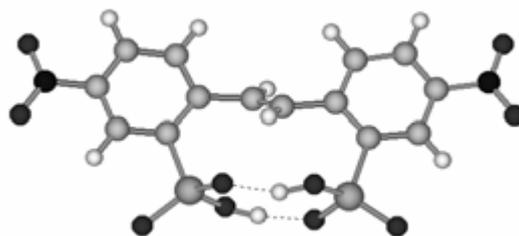


$\pi$ -системе и стерическими взаимодействиями. Согласно литературным данным, в цис-стильбене за счет стерического взаимодействия угол разворота колец составляет 30-40°. По данным рентгено-структурного анализа в кристаллическом состоянии транс-



стильбен имеет практически плоскую структуру. Однако для свободных молекул транс-стильбена в литературе существуют противоречивые экспериментальные данные [2]. Исследование конформационного состава ДНС проведено в рамках полуэмпирического метода AM1 с помощью стандартной процедуры поиска конформаций (пакет программ HYPERCHEM-6). При этом варьировались диэдральные углы d1 и d2 в стильбене с двумя объемными электроотрицательными заместителями

без их внутреннего вращения, построена карта потенциальной поверхности в координатах d1-d2, на которой обнаруживается 16 локальных минимумов, что и может приводить к разногласиям в интерпретации экспериментальных данных. Однако в ДНС в наиболее стабильной конформации возникает пара водородных связей, характерная для кислот. Оценка энергии водородной связи между сульфокси-группами, проведенная для димера  $\text{CH}_3\text{-SO}_3\text{H}$ , дала величину около 12,6 ккал/моль. (Для сравнения – экспериментальное значение теплоты димеризации муравьиной кислоты составляет 14,1 ккал/моль). Этот эффект значительно превосходит конформационные эффекты в стильбенах. Образование кольцевой водородной связи приводит к тому, что сульфогруппы располагаются по одну сторону от бензольных колец. Для наиболее устойчивой конформации мы провели квантово-химический расчет неэмпирическим методом ХФ в базе 6-31G\*\* с полной оптимизацией геометрии.



В полученной структуре плоскости бензольных колец развернуты относительно плоскости этиленовой группы на углы, близкие к  $60^\circ$ , что подтверждает результаты, полученные полуэмпирическим методом AM1. Вместо лабильного поведения, характерного для стильбенов, молекула ДНС с двумя сульфогруппами в орто-положениях бензольных колец приобретает значительную жесткость. Такая форма молекулы ДНС с развернутыми бензольными кольцами и экранированной стильбеновой связью затрудняет ее плоскостную адсорбцию. В результате этого молекула может адсорбироваться только за счет одной или другой нитрогруппы.

ИК-спектры индивидуального и адсорбированного ДНС на поверхности катализатора (таблица 1) показывают, что адсорбция молекулы ДНС происходит посредством нитрогрупп (полоса поглощения  $1520-1360\text{ см}^{-1}$ ). Частота симметричных и несимметричных валентных колебаний  $\text{NO}_2$ -групп при адсорбции смещается в низкочастотную область на незначительную величину. При этом полоса поглощения бензольного кольца ( $1640-1580\text{ см}^{-1}$ ) остается неизменной, но происходит перераспре-

Таблица 1. ИК-спектры групп и связей ДНС и ДАС ( $\nu, \text{см}^{-1}$ )

Соединение	-CH=CH-	C=C (аром)	C-H (аром)	$\text{NO}_2$	$\text{NH}_2$
ДНС	1620	1620	950	1360	-
	1640	1640	1050	1520	
			1150		
ДАС	1620	1580	970	-	1620
	1640	1620	1040		3400
			1130		
ДНС/ катализатор	1640	1640	1030	1350	-
			1080	1520	

деление интенсивности  $\text{C}=\text{C}$ -колебаний, что также связано с адсорбцией нитрогруппы. С учетом геометрии молекулы ДНС нитрогруппы адсорбируются не одновременно, вследствие чего гидрируются последовательно. Это подтверждается результатами анализа: в катализате по ходу реакции обнаруживаются нитроамино-промежуточные продукты. В спектрах ДНС и ДАС в области  $1640-1620\text{ см}^{-1}$  наблюдаются интенсивная полоса поглощения, обусловленная колебаниями стильбеновой связи  $\text{C}=\text{C}$ , т.е. она не гидрируется. ИК-спектры катализата после восстановления ДНС показывают присутствие полос валентных ( $3400\text{ см}^{-1}$ ) и деформационных ( $1620\text{ см}^{-1}$ ) колебаний  $\text{NH}_2$ -групп. Полосы в области  $1360\text{ см}^{-1}$ , относящиеся к колебаниям нитрогруппы, практически исчезают, т.е. нитрогруппа полностью превратилась в аминогруппу (ДАС).

## Литература:

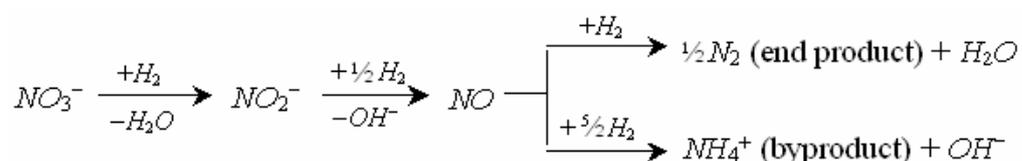
- 1 Масенова А.Т., Досумова Б.Т., Бижанов Ф.Б. А.С. № 1818810 СССР. Способ получения 4,4'-диаминостильбен-2,2'-дисульфокислоты //Опубл. 11.10.92.
- 2 Верещагин А.Н. Конформационный анализ углеводородов и их производных. М. Наука, 1990, 296с.

**EFFECT OF COPPER ON THE SURFACE COMPOSITION AND CATALYTIC PROPERTIES OF Pd-Cu/ACC CATALYSTS FOR LIQUID-PHASE NITRATE HYDROGENATION**

**Matatov-Meytal Uri I.**

Dept. Chemical Engineering, Technion-Israel Institute of Technology, Haifa, Israel 32000  
E-mail: ceuri@techunix.technion.ac.il

Among the reductive catalytic processes proposed for water purification [1], the hydrogenation of nitrates over bimetallic catalysts [2] is viewed as a promising emerging technology that enable the nitrates removal from polluted water; high concentrations of nitrate usually results from over-fertilization. The process can approximately be described as:



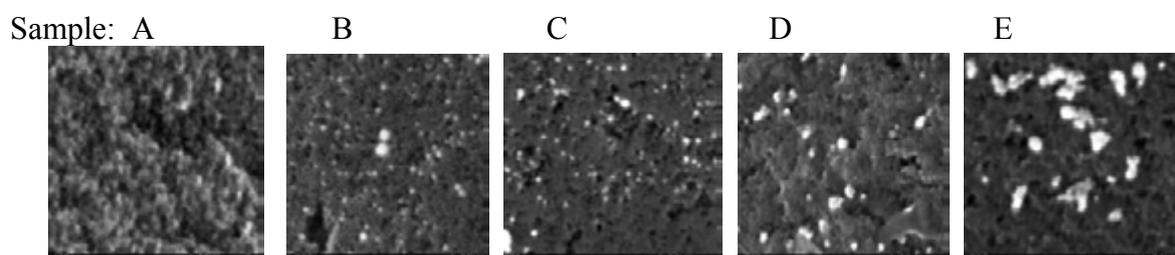
Catalytic water denitrification is still in the research stage and there are important inherent problems that remain challenging. Thus, while significant effort has been devoted in the past decade for the preparation and optimisation of Pd-based catalyst's activity and selectivity toward nitrogen formation, the role of the noble metal-promoter interaction are still not fully understood and not well established.

In this work, a series of Pd-Cu bimetallic catalysts supported on activated carbon cloth (ACC) were prepared by selective deposition of Cu on a parent monometallic Pd/ACC and have been examined for the liquid-phase hydrogenation of nitrates in flow reactor system described previously [3]. The main objective of this work is to determine the surface composition of supported Pd-Cu nanoparticles to establish relationships between their surface composition and catalytic behaviour in nitrate hydrogenation.

The surface composition of the Cu-Pd nanoparticles was determined by combination of the high resolution scanning electron microscopy (HRSEM LEO 982, Zeiss-Leica) and CO-chemisorption measurements (ASAP 2010 Chemi Micromeritics). CO-chemisorption allows us to selectively determine the concentration of Pd atoms exposed to the metal particle surface providing differentiation between the Pd and Cu atoms on the surface of bimetallic particles because CO can adsorb on Pd while adsorption of CO on Cu atoms is largely physical in nature [4]. CO-chemisorption measurements were performed after evacuation and additional reduction of samples at 100 °C (to avoid the formation of  $\beta$ -PdH). Under these conditions adsorption CO uptake for sample Cu/ACC was not detected.

The concentrations of nitrate and nitrite ions were monitored by ion chromatography (761 Compact IC, Methrom instrument) using conductivity detection. Ammonium ions concentrations were measured spectrophotometrically with Nessler reagent at  $\lambda_{\max}=500$  nm.

As can be seen from obtained results given in Table 1, the increase of the initial Cu:Pd atomic ratio is found to be responsible for increasing of average sizes  $d$  of supported metal particles (Figure 1) and, in turn, to decline in specific surface area of supported metal particles ( $S_M$ ) and accompanied by sharply declining the Pd surface atoms ( $S_{Pd}^{Pd-Cu/ACC} < S_{Pd}^{Pd/ACC}$ ) acceptable for CO. Values obtained through these methods show a very marked enrichment of the particle surface with Cu atoms as expected, as well as the presence of surface Pd atoms even at high Cu coverage.



**Figure 1.** HRSEM pictures of the 2 wt %Pd/ACC (A) and Cu -2 wt%Pd /ACC samples with Cu/Pd atomic ratio of 0.23 (B), 0.5 (C), 1.0 (D) and 1.5 (E).

The surface composition that is molar fraction of Pd ( $\chi_{Pds}$ ) and Cu atoms ( $\chi_{Cus}$ ) at the surface of supported metallic particles can be determined using information coming from HRSEM, CO-chemisorption and bulk composition of particles given in Table 1:

$\chi_{Pds}$  (atom/atom) =  $n_{Pds} / (n_{Pds} + n_{Cus})$  and  $\chi_{Cus}$  (atom/atom) =  $n_{Cus} / (n_{Pds} + n_{Cus}) = 1 - \chi_{Pds}$  where  $n_{Pds}$  is the number of Pd atoms lying on the surface of particles, and  $n_{Cus}$  is the corresponding number of Cu atoms.

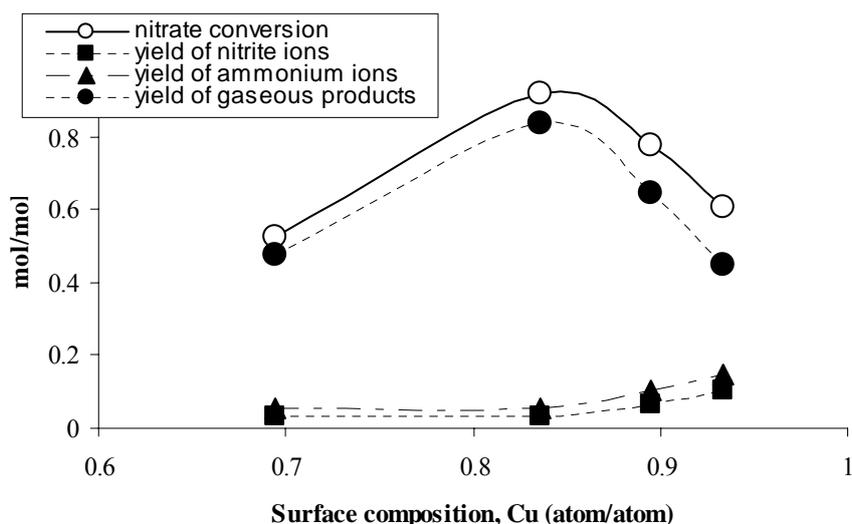
$$\chi_{Pds} = \frac{n_{Pds}}{n_{Pd}} \times \frac{n_{Pd}}{(n_{Pd} + n_{Cu})} \times \frac{(n_{Pd} + n_{Cu})}{(n_{Pds} + n_{Cus})} = D_{Pd} \times P_d (1 / D_{Cu-Pd})$$

where  $n_{Pd}$  and  $n_{Cu}$  refer to the number of Pd and Cu atoms in the Cu-Pd particles. The first factor,  $(n_{Pds} / n_{Pd})$ , is the palladium dispersion  $D_{Pd}$ , determined from CO-chemisorption. The second factor,  $(n_{Pd} / (n_{Pd} + n_{Cu}))$ , corresponds to the bulk atomic composition of particles (Table 1). Third factor,  $\{(n_{Pd} + n_{Cu}) / (n_{Pds} + n_{Cus})\}$ , is the inverse of the overall metal dispersion,  $D_{Cu-Pd}$ , of the bimetallic particles, that is the ratio between the number of surface atoms to the total numbers of atoms with no distinction between Pd and Cu.

**Table 1.** Characteristics of Cu -2%Pd /ACC catalysts.

Sample	A	B	C	D	E
Cu/Pd atomic ratio	0	0.23	0.5	1.0	1.5
Average particle size (nm)	2.5	3.1	5.7	10.2	18.9
Metal surface (m <sup>2</sup> /g cat)	2.0	1.9	1.2	0.9	0.6
Pd surface (m <sup>2</sup> /g cat)	2.0	1.0	0.4	0.2	0.1

If we refer the nitrate conversion and yields of products of nitrate hydrogenation to the surface composition (Figure 2), we can see that the conversion to nitrates over these catalysts was greatly enhanced by the selective coating of Pd/ACC with metallic copper, indicating that active Cu-Pd sites are indispensable to activate nitrate ions. The increase of Cu on surface of the catalyst leads to an important increase both yields of nitrite and ammonium ions while nitrate conversion and formation of gaseous products pass through a maximum at the Cu/Pd atomic ratio of about 0.5. Based on experimental results described in this work, the roles of Pd-Cu and Pd on ACC are mainly discussed.



**Figure 2.** Nitrate conversion, yields of nitrite, gaseous products (nitrogen) and ammonium ions vs surface composition. Conditions: 25 °C, 1.8 mmol/l nitrate from NaNO<sub>3</sub> in distilled water; pressure of H<sub>2</sub> 6 bars, catalyst amount 9.5 g.

#### References:

- 1 Matatov-Meytal Yu. and Sheintuch, M. *Catal. Today*, 75 (2002) 63.
- 2 Horold, S. Vorlop, K.D. *Catal. Today*, 17 (1993) 21.
- 3 Matatov-Meytal U. Sheintuch, M. Proc. 1 Inter.Symp. CarboCat, Lausanne, Switzerland, July 18-20, 2004.
- 4 J. R. Anderson and K. C. Pratt, Introduction to Characterization and Testing of Catalysts, Academic Press, Sydney, 1985.

**MEASURING THE RATE OF ALKYLATION OF BENZENE WITH ETHYLENE BY FLOW-CIRCULATION METHOD****Matrosova M.M., Bobrov N.N., Parmon V.N.**

Boraskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia

E-mail: mashamatr@ngs.ru

**ИЗМЕРЕНИЕ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ АЛКИЛИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА ПРОТОЧНО-ЦИРКУЛЯЦИОННЫМ МЕТОДОМ****Матросова М.М., Бобров Н.Н., Пармон В.Н.**

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

E-mail: mashamatr@ngs.ru

В настоящее время для изучения кинетики и механизма важной промышленной реакции алкилирования бензола этиленом в подавляющем большинстве случаев используется проточные методы. Методики исследования реакции алкилирования бензола этиленом, описанные в литературе, позволяют определить используемые методы как приближенные интегральные методы, либо, в случае низких степеней превращения реагентов, как приближенные дифференциальные методы. Достоинствами приближенного интегрального метода являются простота организации эксперимента и высокая производительность. Однако, существенным недостатком метода является невозможность непосредственного измерения скорости реакции, поскольку экспериментальные данные дают только такие характеристики, как степень превращения реагентов при определенном времени контакта, выход целевых продуктов и т. п. [1] Приближенный дифференциальный метод позволяет рассчитывать скорость реакции по алгебраическому уравнению материального баланса, однако, малая степень превращения реагентов приводит к большой погрешности в измерении скорости. Значительно более точно скорость реакции можно определить в проточно-циркуляционном реакторе (ПЦР). В [2] подробно описан проточно-циркуляционный метод, позволяющий реализовать в лаборатории режим идеального смешения, который обеспечивает изотермичность слоя катализатора, и одинаковый состав контактной реакционной смеси над слоем катализатора. Кроме того, проточно-циркуляционный метод позволяет непосредственно измерять скорость каталитической реакции, что очень важно для изучения кинетики и механизма реакции алкилирования бензола этиленом.

## РР-II-44

В данной работе для изучения реакции алкилирования бензола этиленом впервые был использован проточно-циркуляционный метод. С этой целью создана современная проточно-циркуляционная установка. Было показано, что степени превращения этилена и бензола возрастают с увеличением температуры проведения реакции от 150 до 350 °С, дальнейшее увеличение температуры приводит к уменьшению конверсий этилена и бензола. Изменение селективности реакции алкилирования по этилбензолу с ростом температуры так же носит экстремальный характер, и максимальная селективность достигается при температуре 400 °С. Данные, полученные с использованием проточно-циркуляционного метода, подтверждают имеющиеся в литературе [3].

Для определения скорости реакции алкилирования бензола этиленом была предложена простая и эффективная методика. Скорость реакции при любой концентрации ЭБ в реакционной смеси можно определить интерполяцией, как показано на рисунке. Разработанную методику предполагается использовать для дальнейшего всестороннего изучения кинетики и механизма процесса алкилирования бензола этиленом.

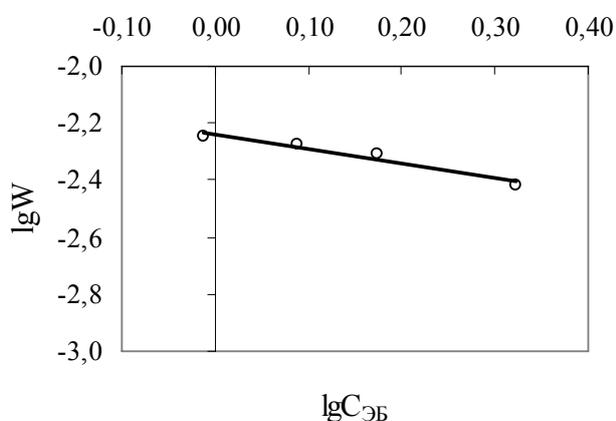


Рисунок 1. Зависимость скорости реакции алкилирования бензола этиленом от концентрации ЭБ в КРС.

### Литература:

- 1 Боресков Г. К.//Кинетика и катализ. 1962. Т.3. №4. С.470
- 2 Bobrov N.N., Parmon V.N. Principles and Methods for Accelerated Catalyst Design and Testing./Eds.E.G.Derouane/Kluwer Academic Publishers, 2002. P.197
- 3 Smirniotis P.G., Ruckenstein E.// Ind. Eng. Chem. Res. 1995. V.34. P.1517

THE INFLUENCE OF INORGANIC SALTS AND MEDIUM'S ACIDITY ON RATE OF AZO COUPLING REACTION FOR ENAMINOAMIDES OF 1,2,3,4-TETRAHYDROISOQUINOLINIUM SERIES WITH DIAZONIUM SALTS

Mikhailovskii A.G.

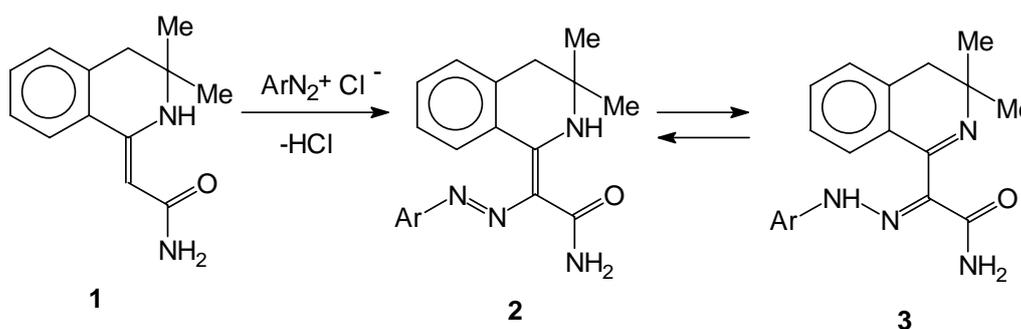
Perm State Pharmaceutical Academy, Perm, Russia  
E-mail: perm@pfa.ru

ВЛИЯНИЕ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЛЕЙ И КИСЛОТНОСТИ СРЕДЫ НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ АЗОСОЧЕТАНИЯ ЕНАМИНОАМИДОВ РЯДА 1,2,3,4-ТЕТРАГИДРОИЗОХИНОЛИНА С СОЛЯМИ ДИАЗОНИЯ

Михайловский А.Г.

Пермская государственная фармацевтическая академия, Пермь  
E-mail: perm@pfa.ru

Исследования кинетики и катализа реакции азосочетания актуальны, т.к. она имеет широкое практическое значение. Классическими в этой области являются работы под руководством Г. Цоллингера. В ходе дальнейшего развития синтетической химии были открыты новые азосоставляющие, в частности, СН-кислоты - производные азотсодержащих гетероциклов, такие как ангидрооснования и циклические енамины. Нами изучена реакция азосочетания некоторых енаминоамидов, например, соединения **1**, с солями диазония (Ar = o-, m- NO<sub>2</sub>, Hal, Ac, CO<sub>2</sub>Et, Me, MeO и др.).



Продуктами реакции являются азокрасители **2**, существующие в растворе, по данным спектров ЯМР-<sup>1</sup>H, в равновесной смеси с гидразо-формой **3**.

Целью кинетических исследований явилось выяснение типа основного катализа и возможного влияния на скорость реакции ионной силы раствора и природы неорганических солей.

Кинетические исследования осуществлены спектрофотометрически в 25% (по весу) водно-спиртовом растворе, являющемся цитратным буфером (pH 1,73). Величина рКа

## PP-II-45

азосоставляющей в этих условиях составляет 4,97 (молекула полностью ионизирована). Константы скорости определены как константы псевдопервого порядка по азосоставляющей, при этом истинный суммарный порядок реакции равен двум.

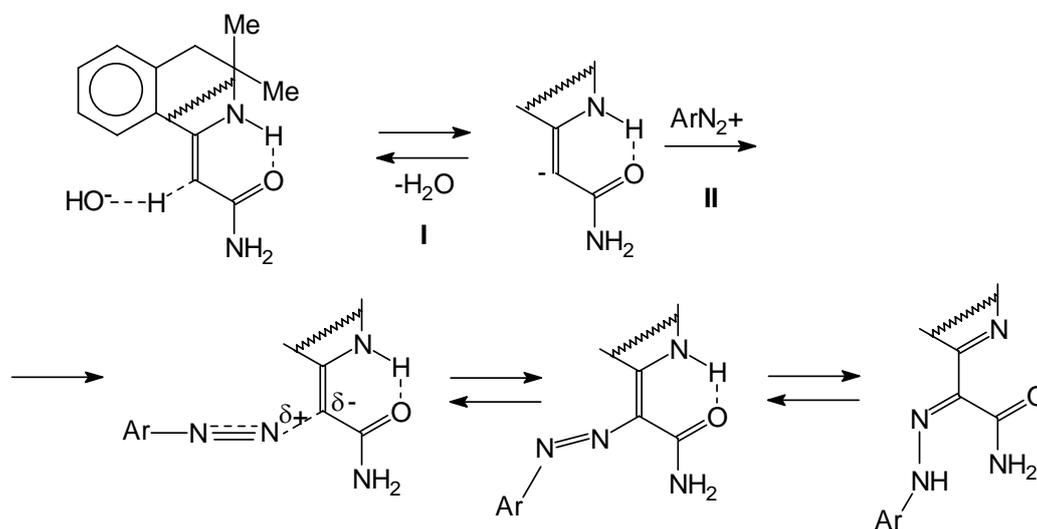
Для изучения влияния на скорость реакции ионной силы раствора и природы солей использовали NaCl, KCl, LiCl и CaCl<sub>2</sub>. Исследования показали, что в интервале значения  $I = 0,05 - 0,3$  величина последней не оказывает влияния на скорость реакции. Влияния природы соли также не отмечено.

Скорость исследуемой реакции существенно зависит от кислотности среды. Данная зависимость была исследована в узком интервале pH (1,73 – 4,20), т.к. в более широком интервале становится заметным разложение соли диазония. В названном интервале кислотности при Ar = Ph выполняется уравнение Бренстеда:

$$\lg k = 0,935\text{pH} - 4,78 \quad (r = 0,993; s = 0,03; n = 12)$$

При разбавлении раствора в соотношении 9:10 – 7:10 уменьшается концентрация анионов буфера. При этом константа скорости не меняется, поэтому можно предположить, что катализ осуществляется только ионом гидроксила.

Величина наклона прямой, равная 0,935, свидетельствует о том, что в этой области pH имеет место специфический основной катализ, осуществляемый обычно по типу «присоединение-отщепление»:



Как видно из приведенной схемы, стадией, лимитирующей скорость, здесь является стадия II, тогда как стадия I при таком механизме протекает быстро. Тот факт, что в стадии II участвует соль диазония, находит свое подтверждение в уравнении Юкава-Цуно (pH 1,73, t = 20°C, r = 0,995, s = 0,08, n = 15):

$$\lg k = -3,40 + 2,10[\sigma^0 + 0,64(\sigma^+ - \sigma^0)],$$

где 0,64 – коэффициент Юкава-Цуно, характеризующий величину сопряжения для данной реакционной серии.

Анализ параметров активации показал, что данная реакционная серия является приближенно изоэнтропийной ( $-\Delta S = 84 - 92$  Дж/моль), что свидетельствует о малом изменении заряда в исходном и переходном состояниях.

**STUDY OF HYDROXYL SURFACE OF NICKEL CATALYSTS MODIFIED BY HETEROPOLYCOMPOUNDS, ITS INFLUENCE ON ACTIVITY AND SELECTIVITY REGULATION IN HYDROGENATION REACTIONS**

**Navalikhina M.D., Kagan D.N., Chuvaev V.F., Popova N.N.**

High-Temperature Institute RAS, Moscow, Russia  
Institute of Physical Chemistry RAS, Moscow, Russia  
E-mail: d.n.kagan@mtu-net.ru

**ИССЛЕДОВАНИЕ ГИДРОКСИЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГЕТЕРОПОЛИСОЕДИНЕНИЯМИ, ЕЕ ВЛИЯНИЯ НА РЕГУЛИРОВАНИЕ АКТИВНОСТИ И СЕЛЕКТИВНОСТИ В РЕАКЦИЯХ ГИДРИРОВАНИЯ**

**Навалихина М.Д., Каган Д.Н., Чуваев В.Ф., Попова Н.Н.**

Институт высоких температур РАН, Институт физической химии РАН, Москва  
E-mail: d.n.kagan@mtu-net.ru

На протяжении ряда лет было показано [1-4], что путем модифицирования низкопроцентных никелевых катализаторов (2-8 % масс.) на носителях ( $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, С<sub>акт</sub>) гетерополисоединениями (ГПС) вольфрама могут быть приготовлены селективные катализаторы гидрирования ненасыщенных углеводородов (олефины, ароматика) и карбонильных соединений. При этом активность полученных катализаторов (на IrNi) превосходит на порядок активность промышленных Ni-Cr образцов, содержащих до 50% масс. Ni, а в некоторых случаях приближается к гидрирующей активности палладиевых катализаторов.

Активная поверхность Ni в новых катализаторах достигает 100-300 м<sup>2</sup>/г, хотя для Ni-Cr катализатора она равна 25-35 м<sup>2</sup>/г. Однако, возможно, что имеется и другая причина аномальной активности этих катализаторов в реакциях гидрирования.

С помощью физико-химических методов [1-4] ранее установлено, что модифицирование  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ГПС (W) и изменение природы ГПС эффективно меняет поверхностные и каталитические свойства никелевых катализаторов, распределение и формирование наночастиц металла, расположенных во вторичной структуре контакта, образующейся на поверхности носителя с участием ГПС. В работе [3], например, были впервые исследованы особенности формирования и адсорбционные свойства указанных никелевых катализаторов с помощью дифференциального термического анализа (ДТА) и термогравиметрии (ДТГ) и показано, что наиболее активный

катализатор гидрирования этого типа обладает повышенной адсорбционной емкостью по воде, для него характерно наличие прочно связанных ОН-групп, удаляющихся только в области 500-675 °С, т.е. гидроксильная поверхность такого катализатора заметно отличается от рядовых образцов.

В работе [5] убедительно показано, что в обмене водорода между металлической базой и носителем при гидрировании бутадиена на Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> участвуют кислотные центры носителя. В соответствии с этим исследование гидроксильной поверхности нового класса никелевых катализаторов, модифицированных ГПС, представляется очень актуальным.

Очевидно, что большое значение исследование особенностей гидроксильной поверхности модифицированных никелевых катализаторов приобретает в случае изучения механизма их действия в ряде реакций гидрирования, поскольку, как уже установлено, незначительные изменения в составе ГПС (переход от простых ГПС (W) к смешанным ГПС (Mo, W) и т.д.), варьирование соотношения Ni/ГПС, а также пористой структуры носителя приводят к существенным изменениям гидрирующей активности и селективности катализаторов.

В настоящей работе изучена гидрирующая активность ряда никелевых катализаторов, модифицированных простыми и смешанными ГПС, а также образцов, промотированных добавками Pd (< 0,03 % масс.) в реакциях гидрирования олефинов и ароматических углеводородов.

Показано, что, благодаря различному механизму действия, для оптимизации никелевых катализаторов гидрирования олефинов (гептен-I, изобутилен) промотирование Pd не требуется, однако, смешанные ГПС (Mo, W) более эффективны в составе никелевых катализаторов, чем ГПС (W).

В случае же гидрирования ароматических углеводородов (бензол, толуол) применение столь малых добавок Pd весьма эффективно для повышения активности и модификатор ГПС (W) часто оказывается предпочтительным по сравнению со смешанными ГПС (Mo, W), которые были приготовлены специальным синтезом с различным соотношением Mo:W.

С помощью физико-химических методов (ДТГ, ДТА, ИКС, ПМР) низкого разрешения на спектрометре WL-112 (Varian) были изучены все виды использования ГПС, а также модельные образцы на носителях и никелевые катализаторы, модифицированные ГПС в восстановленной форме. Найдено, что активность указанных катализаторов при содержании Ni 406 % мас. Зависит от состава аниона

## РР-II-46

модификатора, типа и количества внешнесферных катионов, соотношения Ni/ГПС и структуры носителя. Модифицирующее катализатор соединение (ГПС), термическая устойчивость которого составляет 400-600°C, взаимодействуя с поверхностью  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, усиливает или подавляет кислотные центры носителя и изменяет структуру поверхности, что было показано ранее [4]. По данным ПМР, состояние воды в высокозамещенных анионах отличается от аналогичного состояния для анионов с малым количеством внешнесферных катионов. В первом случае структура аниона и общая структура гидратов ГПС изменены в направлении дестабилизации, т.е. возможно усиление кислотности поверхности, а, следовательно, - изменение гидрирующей активности катализатора. Благодаря такому эффекту можно регулировать активность модифицированных никелевых катализаторов, сознательно подбирая состав и структуру ГПС, при одинаковом содержании металла в составе контакта на одном и том же носителе.

### Литература:

- 1 М.Д.Навалихина, И.Л.Малкина, В.И.Гаранин, Нефтехимия, 1990, т.30, № 1, с.26.
- 2 Э.И.Евко, М.Д.Навалихина, А.Е.Чалых, М.П.Глазунов, Изв. АН СССР, Сер. Хим., 1990, с.2705.
- 3 М.Д.Навалихина, Г.В.Гребенщикова, Н.В.Глущенко, Химия твердого топлива, 1986, № 2, с.94.
- 4 М.Д.Навалихина, О.В.Крылов, Успехи химии, 1998, т.67 (7), с. 656.
- 5 A.Sarkany, G.Steflar, J.W.Hightower, Appl. Cat., 1995, A127, p.77/

**STUDY OF INFLUENCE OF SUPPORT AND ACTIVE PHASE ON CATALYTIC ISOMERISATION OF n-HEXANE****Napalkov A.S., Tomina N.N., Pimerzin A.A.**

Samara State Technical University, Samara, Russia

E-mail: napalych83@mail.ru

**ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ НОСИТЕЛЯ И АКТИВНОЙ ФАЗЫ НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ ИЗОМЕРИЗАЦИЮ Н-ГЕКСАНА****Напалков А.С., Томина Н.Н., Пимерзин А.А.**

Самарский государственный технический университет, Самара

E-mail: napalych83@mail.ru

В 2000 году в Европе были введены новые Технические условия на автобензин и установлены более жесткие стандарты по некоторым нормируемым Техническими условиями показателям, которые будут действовать в России с 2005 года. В соответствии с ними в бензинах ограничивается содержание серы до 150 ppm, бензола до 1% об., ароматических углеводородов до 42% об., олефиновых углеводородов до 18% об. Это требует внесения изменений в технологию производства автобензина. Одним из процессов, которые позволяют решить поставленные перед нефтепереработкой задачи является изомеризация, поскольку этот технологический процесс представляет собой высокоэффективный и рентабельный способ производства экологически чистого компонента смешения бензина с относительно высоким октановым числом, в котором отсутствуют бензол и ароматические углеводороды, а также сера и олефины.

Среди промышленных процессов можно выделить процессы изомеризации, которые реализованы с использованием катализаторов на основе цеолитов, так называемая среднетемпературная изомеризация, и процессы с применением высокохлорированных катализаторов – низкотемпературная изомеризация. Низкотемпературная изомеризация протекает в термодинамически выгодных условиях, глубина изомеризации и выход изомеров максимальны. Катализаторы этого типа используются в настоящее время. Однако они очень требовательны к условиям эксплуатации и, как правило, не регенерируемы. Эти обстоятельства ограничивают их применение.

## РР-II-47

Катализаторы среднетемпературной изомеризации более устойчивы к действию примесей, однако они уступают по своей активности катализаторам низкотемпературных процессов. В связи с этим возникает необходимость в синтезе катализаторов, которые бы по своей активности приближались к катализаторам низкотемпературной изомеризации и обладали бы устойчивостью катализаторов на основе цеолитов.

Известно, что высокой изомеризирующей активностью отличаются цеолиты типа ZSM, MSN, цеолит  $\beta$  и др. В данной работе выполнены исследования влияния модификации цеолита  $\beta$  и ЦВМ, а также активной фазы на каталитическую изомеризацию н-гексана.

С этой целью была синтезирована серия катализаторов, представляющих собой цеолитсодержащий оксидноалюминиевый носитель, пропитанный раствором соединения платины. Состав образцов приведён в таблице 1.

Таблица 5.1

Состав синтезированных катализаторов

№ образца	Описание образца	Содержание цеолита, %	Содержание Pt, %
1	С применением цеолита ЦВМ, Pt из $H_2PtCl_6$	40	0,6
2	С применением цеолита $\beta$ , Pt из $H_2PtCl_6$	40	0,6
3	С применением цеолита $\beta$ , Pt из $[(NH_3)_4Pt]Cl_2$	40	0,6
4	С применением цеолита $\beta$ , подвергнутого деалюминированию, Pt из $H_2PtCl_6$	40	0,6

Каталитическая активность синтезированных образцов определялась на импульсной микрокаталитической установке при атмосферном давлении в реакции изомеризации н-гексана.

Показано, что на образце 2 выход изомеров во всем диапазоне температур выше, как дизамещенных (2,2- и 2,3-диметилбутан), так и монозамещенных (2- и 3-метилпентан), причем на катализаторе на основе цеолита  $\beta$  максимум дизамещенных углеводородов достигает 17,7%, в то время как катализатор на основе цеолита ЦВМ

дает не более 2,3%. Кроме того необходимо отметить, что на образце 2 крекинг ниже во всем диапазоне температур.

Обнаружено, что введение платины из аммиаката не приводит к дополнительному увеличению каталитической активности. Поэтому введение активного компонента рассмотренным способом экономически нецелесообразно.

При сравнении образцов 2 и 4 можно сделать следующие выводы:

- Деалюминирование цеолита позволяет снизить температуру максимального выхода изомеров примерно на 40°C;
- При деалюминировании цеолита наблюдается увеличение выхода диметилбутанов;
- Деалюминирование цеолита вызывает повышение его активности в побочных реакциях крекинга.

Из проведенных исследований следует, что синтезированные образцы могут конкурировать с используемыми в промышленности катализаторами (Си-1 и HYSOPAR). Из достоинств синтезированных катализаторов следует отметить то, что образец 2 обладает пониженной крекирующей активностью в процессе изомеризации, а образец 4 – наибольшими активностью и выходом диметилбутанов. Несмотря на то, что на образце 4 максимальный выход всех изомеров ниже на 3,9%, чем на Си-1, температура, при которой наблюдался этот выход, на 40°C ниже. Также можно проследить, что состав продуктов изомеризации более приближен к равновесному на синтезированных образцах, чем на катализаторах HYSOPAR и Си-1 при одних и тех же температурах.

**MECHANISM OF ANTIOXIDANT ACTION OF BIFUNCTIONAL  
COBALTCONTAINING CATALYTIC DITHIOSYSTEMS IN THE THERMO- AND  
PHOTO-OXIDATIVE AGEING OF POLYBUTADIENE**

**Nasirov F.A., Novruzova F.M., Azizov A.H., Janibekov N.F.**

Institute of Petrochemical Processes NAS Azerbaijan, Baku, Azerbaijan  
E-mail: fizulin52@rambler.ru

**МЕХАНИЗМ АНТИОКИСЛИТЕЛЬНОГО ДЕЙСТВИЯ БИФУНКЦИО-  
НАЛЬНЫХ КОБАЛЬТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ ДИТИО-СИСТЕМ  
В ПРОЦЕССАХ ТЕРМО- И ФОТООКИСЛИТЕЛЬНОГО СТАРЕНИЯ  
ПОЛИБУТАДИЕНА**

**Насиров Ф.А., Новрузова Ф.М., Азизов А.Г., Джанибеков Н.Ф.**

Институт нефтехимических процессов национальной академии наук Азербайджана,  
Баку, Азербайджан  
E-mail: fizulin52@rambler.ru

В ИНХП НАН Азербайджана на базе органических дитиопроизводных (дитиофосфатов) металлов разработаны высокоэффективные многофункциональные стабилизаторы для полимерных материалов, а нами установлено, что эти же дитиопроизводные в сочетании с алюминийорганическими соединениями (АОС) являются высокоактивными катализирующими системами для полимеризации бутадиена. Это явилось научной предпосылкой для создания на базе органических дитиопроизводных (ДТП) никеля и кобальта не имеющих аналогов бифункциональных катализаторов-стабилизаторов для процессов получения и одновременной стабилизации конечного полимера.

Нами изучена зависимость эффективности стабилизирующего действия при различных температурах каталитической системы ДТП-Со+ДЭАХ от химического строения комплекса с использованием дитиофосфатов, имеющих в молекуле ароматические и алифатические фрагменты, различные алкильные заместители в бензольном кольце, дополнительные сульфидные группы и экранированные гидроксильные группы. Были исследованы полибутадиеновые композиции: а) с индивидуальными дитиопроизводными  $\text{Co}^{2+}$  (ДТП-Со); б) с каталитической системой ДТП-Со + ДЭАХ; в) со смесью каталитическая система + Агидол (НГ-2246); г) с чистым промышленным стабилизатором Агидол (НГ-2246).

В случае исследования полибутадиеновых композиций с индивидуальными ДТП-Со последние добавлялись в полимер в тех же концентрациях, что и при использовании каталитической системы в процессе полимеризации (обычно  $[Co] \approx 1,0-2,0 \cdot 10^{-6}$  моль/г полимера, что соответствует 0,05-0,1 % масс.), а концентрация Агидола (НГ-2246) была 4-8 раз выше (промышленная рецептура – 0,4 % масс.).

Эффективность стабилизирующего действия дитиофосфатов определялась методами ингибирования процесса термоокислительного старения полибутадиена при температурах 80 и 140 °С, давлении кислорода 200 мм.рт.ст. и фотоокислительного старения его в тонких пленках при комнатной температуре.

Анализ хода кинетических кривых показывает, что как продолжительность индукционного периода и скорость поглощения на стационарном участке, так и максимальное количество поглощенного кислорода зависят от природы дитиокомпонентов в композиции: чем больше индукционный период на кинетической кривой, тем меньше значение скорости поглощения и максимальное количество поглощенного кислорода. Нестабилизированный полибутадиен окисляется с наибольшими скоростью и количеством поглощенного кислорода.

Ряд стабилизирующего действия дитиосистем фактически совпадает с рядом их каталитического действия в процессе полимеризации бутадиена, что однозначно свидетельствует о существенной роли дитиофосфатного лиганда в проявлениях как высокой каталитической, так и высокой стабилизирующей эффективности дитиосистем.

Продукты превращения каталитических систем, также, как и самих дитиофосфатов, являются более эффективными ингибиторами окисления, чем исходные компоненты. Затрудненные фенолы при окислении под действием синглетного кислорода превращаются в различные стабильные продукты, которые способны легко улавливать свободные радикалы, и являются более эффективными ингибиторами окисления, чем исходные фенолы. Дитиофосфаты при окислении под действием гидропероксидов также превращаются в неактивные продукты и дисульфиды дитиофосфорной кислоты (дитиофосфондисульфиды), которые являются более эффективными антиоксидантами.

О структуре продуктов окислительного превращения каталитических дитиосистем в настоящее время судить трудно. Но можно полагать, что нечто аналогичное происходит и в случае дитиосистем, в результате чего продукты окисления оказываются более эффективными ингибиторами, чем исходные дитиосоединения.

## РР-II-48

При сравнении кинетических кривых фотоокислительного старения, проводимого экспозицией в атмосферных условиях, обнаруживается, что после небольшого окисления (протекающего в течение 5–7 суток), приводящего к появлению в ИК-спектре полос поглощения кислородсодержащих функциональных групп, процесс окисления полностью останавливается. Следовательно, продукты окисления каталитической дитиосистемы являются более эффективными стабилизаторами не только термо-, но и фотоокислительного старения ПБД. С другой стороны, полная остановка процессов окисления свидетельствует о существовании эффекта каталитического ингибирования под действием первичных продуктов окисления компонентов катализатора-стабилизатора (кобальтсодержащих каталитических дитиосистем).

Эффект каталитического ингибирования, в принципе, известен для случаев стабилизации полимерных материалов сульфидными стабилизаторами (такими, как дитиокарбаматы, гидроксифениленсульфиды, фениленсульфидные олигомеры и др.). Обычно считают, что при окислении этих серосодержащих антиоксидантов образуются такие продукты окисления серы, как ди- и триоксиды серы, сульфеновые, тиосульфоксидные, сульфиновые и сульфоновые производные, которые и ведут процесс каталитического разложения гидропероксидов с образованием нерадикальных продуктов. Такое сочетание актов каталитического и свободнорадикального ингибирования и обеспечивает высокую эффективность стабилизирующего действия дитиосистемы.

Протекание этих процессов облегчается в присутствии соединений переходного металла, и особенно, АОС соединения. При взаимодействии дитиопроизводных кобальта с алкилалюминийгалогенидами происходит образование комплексов, содержащих мостичносвязанную дитиогруппу. В этих комплексах фосфотионная сера оказывается более доступной для взаимодействия с гидропероксидами и пероксидными радикалами, в результате чего резко усиливается эффективность стабилизирующего действия дитиосистемы, а сами комплексы являются эффективными квенчерами.

На основе полученных результатов нами высказано предположение о механизме стабилизирующего действия каталитических дитиосистем, заключающееся в том, что эти соединения участвуют как в реакциях разрушения перекисей и гидроперекисей, активно тормозят образование свободных радикалов, так и ингибируют электронно-возбужденное состояние кислорода и полимера.

Таким образом, в результате проведенных исследований нами однозначно было установлено, что разработанные каталитические дитиосистемы обладают бифункциональностью – являются высокоактивными катализаторами процесса полимеризации бутадиена и высокоэффективными стабилизаторами полученного полимера (бифункциональные “катализаторы-стабилизаторы”).

**RADICAL POLYMERIZATION OF METHYLMETHACRYLATE  
IN THE PRESENCE OF PORPHYRIN AND ITS METALLOCOMPLEXES**

**Nasretdinova R.N., Islamova R.M., Puzin Yu.I., Monakov Yu.B.**

Institute of Organic Chemistry Ufa Scientific Center RAS, Ufa, Russia

E-mail: [gip@anrb.ru](mailto:gip@anrb.ru)

**РАДИКАЛЬНАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛМЕТАКРИЛАТА  
В ПРИСУТСТВИИ ПОРФИРИНА И ЕГО МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ**

**Насретдинова Р.Н., Исламова Р.М., Пузин Ю.И., Монаков Ю.Б.**

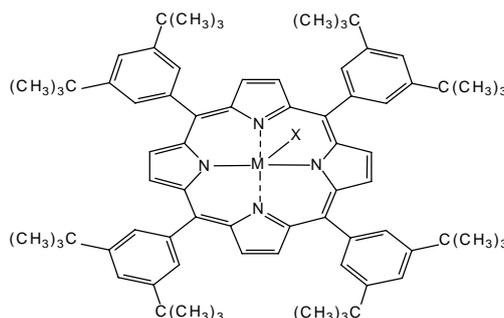
Институт органической химии Уфимского научного центра РАН, Уфа

E-mail: [gip@anrb.ru](mailto:gip@anrb.ru)

Координационные соединения порфиринов, содержащие атомы переходных металлов, представляют существенный интерес для исследователей в области полимеров. Он вызван, во-первых, тем, что порфириновые циклы, имея природное происхождение, выступают катализаторами процессов обмена веществ в растительных и животных организмах. Особое внимание уделяется получению новых каталитически и биологически активных материалов, лекарственных препаратов, синтезу порфиринполимеров и их применению в качестве материалов для нелинейной оптики.

Долгое время исследования комплексов порфиринов в радикальной полимеризации ограничивались их низкой растворимостью в мономерах. Однако в настоящее время эта проблема практически решена благодаря синтезу порфиринов, содержащих функциональные группы, придающие им растворимость. В связи с этим, исследование поведения таких соединений в полимеризации виниловых мономеров представляет существенный интерес.

В настоящей работе рассматривается влияние различных порфиринов на радикальную полимеризацию метилметакрилата, инициированную пероксидом бензоила.



## РР-II-49

В качестве порфириновой добавки были использованы тетраакис(3,5-ди-*трет*-бутилфенил)порфирина (I) и его металлокомплексы. Металлами в координационной сфере порфирина выступили Ti (II) и Zr (III). Было исследовано влияние данных порфиринов на кинетические параметры процесса и среднюю степень полимеризации.

Было показано, что полимеризация в присутствии порфиринов протекает с большей скоростью, чем полимеризация, инициированная только пероксидом бензоила. Причем, влияние порфирина на скорость полимеризации зависит от его природы, т.е. центральный атом в порфириновом кольце оказывает существенное влияние на скорость и степень полимеризации.

Таким образом, порфирины принимают непосредственное участие в процессе инициирования полимеризации, т.е. возможно в их присутствии происходит формирование новых, более эффективных инициирующих систем.

Средняя степень полимеризации полимера, полученного в присутствии порфиринов, снижается по сравнению с полимерами, синтезированными в присутствии только ПБ (табл. 1).

Таблица 1. Значения начальной скорости полимеризации MMA при 60°C и средневязкостной степени полимеризации полученного ПММА в присутствии порфиринов.

Порфирин	[Порфирин], $\times 10^3$ моль/л	$W_0, \times 10^3$ моль/л $\times$ мин	$P_n \times 10^{-3}$
Без добавки	-	3,8	17,1
I	0,25	6,7	3,3
	0,5	7,8	3,0
	1,0	10,2	2,6
II	0,25	16,6	2,4
	0,5	19,1	2,1
	1,0	20,6	2,0
III	0,25	10,0	2,8
	0,5	9,1	3,9
	1,0	6,2	5,3

Связь между скоростью и степенью полимеризации проявляется довольно четко, так, для соединений I или II скорость процесса растет, а степень полимеризации падает. Такое сочетание роста скорости процесса с уменьшением степени полимеризации характерно для инициирующих систем, в составе которых находятся соединения, обладающие каталитическими функциями по отношению к соединению-инициатору. Видимо, изучаемые порфирины в этих случаях образуют системы, в которых они

исполняют каталитические функции по отношению к реакции распада пероксида бензоила.

Для системы III с падением скорости наблюдается рост  $R_p$ . Это говорит о том, что с увеличением концентрации порфирина образуются неактивные комплексы со свободными радикалами, которые таким образом выводятся из процесса полимеризации, что ведет к уменьшению количества активных центров роста цепи.

Таким образом, металлопорфирины, содержащие атомы переходных металлов, участвуют в формировании иницирующих систем с пероксидом бензоила. Поведение исследуемых соединений в полимеризации во многом сходно с безметальным порфирином, что свидетельствует о значительном вкладе порфириновой составляющей в формировании иницирующих систем. Наличие атомов металлов в комплексах порфиринов заметно усиливает влияние соединений на процесс полимеризации и на свойства полимера.

**THE APPLICATION OF IONIC LIQUIDS IN EXTRACTION AND  
ELECTROCATALYTIC REMOVAL OF S-CONTAINING COMPOUNDS FROM  
HYDROCARBONS**

**Nefedieva M.V., Lebedeva O.K., Kultin D.Yu., Kustov L.M.**

Chemistry Department, Laboratory of Ecological Chemistry,  
Moscow Lomonosov State University, Moscow, Russia  
E-mail: masha-name@yandex.ru

**ПРИМЕНЕНИЕ ИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ ДЛЯ ЭКСТРАКЦИОННОГО И  
ЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ИЗВЛЕЧЕНИЯ СЕРОСОДЕРЖАЩИХ  
АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ИЗ УГЛЕВОДОРОДОВ**

**Нефедьева М.В., Лебедева О.К., Культин Д.Ю., Кустов Л.М.**

Химический факультет, лаборатория экологической химии,  
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва  
E-mail: masha-name@yandex.ru

В последнее время все более актуальными становятся проблемы экологии и безопасности химического производства. Особенно остро этот вопрос стоит для таких важных химических процессов, как переработка нефтепродуктов, в частности, гидроочистка. В связи с постоянным ужесточением норм по содержанию серы в бензине и дизельном топливе, традиционный метод гидроочистки уже не справляется с поставленными задачами. Альтернативным методом классической гидроочистке является методика удаления серосодержащих органических соединений с применением ионных жидкостей (ИЖ) в качестве экстрагентов, но неизбежно возникает вопрос о регенерации ионной жидкости после экстракции и утилизация растворенных серосодержащих соединений. Испытанные [1, 2] ИЖ устойчивы к кислороду и влаге воздуха и не вызывают коррозии аппаратуры, поэтому они могут быть многократно использованы. Ионная жидкость не переходит в бензин даже в следовых количествах. Абсорбционная ёмкость ИЖ для серосодержащих соединений зависит от состава аниона и катиона; экстракция протекает тем лучше, чем больше анион ионной жидкости [3].

В настоящей работе в качестве модельных веществ были выбраны бензо- (БТ) и дибензотиофен (ДБТ), как наиболее трудноудаляемые из нефтепродуктов серосодержащие соединения. Кроме того, в современной литературе полностью отсутствуют данные по электрохимическим свойствам систем бензо- и дибензотиофен – ионная жидкость. В работе исследовали экстракционную активность ИЖ тетрафторбората 1-метил-3-бутилимидазолия (МВIm) и 1-метил-3-октилимидазолия (МОIm) по отношению к модельным веществам и возможность регенерации экстрагента электрокаталитическими методами.

Была изучена экстракция БТ и ДБТ из гептана. Было обнаружено, что в исследованных ИЖ степень извлечения (R) для БТ выше, чем в случае ДБТ. Исходная концентрация БТ и ДБТ  $c = 500$  ppm. Анализ остаточного содержания ДБТ и БТ в гептане проводили на спектрофотометре SPECORD UV-Vis в УФ-диапазоне по градуировочному графику. Спектр ДБТ характеризуется максимумами поглощения при  $\lambda=312$  нм и  $\lambda=327$  нм. Для БТ максимум поглощения находится при  $\lambda=322$  нм. В MOIm степень извлечения обоих веществ выше, чем в MBIm, однако, значения степени извлечения не превышают 70%. Увеличение степени извлечения можно достичь проведением многократной последовательной экстракции или введением в экстрагент компонентов, химически связывающих экстрагируемое вещество. Было изучено влияние добавок различных комплексных соединений кобальта на степень извлечения БТ и ДБТ. По данным [4] к числу основных примесей в ИЖ относят хлориды и воду. Даже 1-3% воды могут сильно отразиться на свойствах ИЖ. По этим причинам для повышения степени извлечения ароматических серосодержащих соединений из углеводородной фазы в ИЖ были выбраны комплексные соединения кобальта с органическими лигандами, которые лучше растворяются в ионной жидкости: двуводный ацетилацетонат кобальта [I], комплекс кобальта с ацетоуксусным эфиром [II], безводный ацетилацетонат [III], пиволат [IV] кобальта, 4,5-карбоксифталоцианин кобальта – натриевую соль [V] и N,N-бис(салицилиден)этилендиамин кобальта [VI]. Максимальное увеличение степени извлечения происходит в случае добавления стерически плоского фталоцианинового комплекса ( $R>80\%$ ).

Результаты исследования приведены в табл. 1. и 2.

Недостатками многократной последовательной экстракции является увеличение объёма экстрагента (пока ещё дорогостоящей ИЖ). При использовании же комплексных соединений встаёт проблема дополнительной очистки от соединений  $Co^{2+}$

Для определения возможности регенерации ионной жидкости электрокаталитическими методами были определены границы электрохимической устойчивости ионной жидкости, и изучено электрохимическое поведение БТ и ДБТ в ионной жидкости. Катализатором является платиновый электрод. Окно электрохимической стабильности для MBImBF<sub>4</sub>, составляет 4,3 В (-2, ÷ +2,3 В), что согласуется с литературными данными [5], а для MOImBF<sub>4</sub> 4,9 В (-2,2, ÷ +2,7 В). Методом циклической вольтамперометрии (ЦВА) было установлено, что в изученном интервале потенциалов БТ окисляется, а ДБТ восстанавливается. Твёрдый продукт электрокаталитического окисления БТ, образующийся на электроде, по данным ИК-спектроскопии представляет собой полибензотиофен. Наиболее интересен третий подход для очистки модельной системы от БТ – сочетание экстракции с одновременной электрохимической конверсией экстрагирующегося соединения в фазе ИЖ, т.е. экстракция с «уводом» экстрагированного вещества из системы и соответствующим смещением равновесия. При помощи этого подхода удалось резко увеличить

## РР-II-50

извлечение целевых соединений, а в сочетании с многоступенчатой экстракцией – и достичь высоких степеней очистки модельных растворов от соединений серы. На основании полученных результатов может быть предложен новый способ очистки продуктов нефтепереработки от бензотиофена.

Таблица 1.

Экстракция ДБТ из гептана в  $\text{MOImBF}_4$  в присутствии комплексных соединений кобальта. (Начальная концентрация ДБТ 500 ppm)

Комплекс	$C_b(\text{ppm})$	D	R, %
I	360±10	0,40 ±0,05	28±3
II	320±10	0,56±0,05	35±3
III	420±10	0,19±0,05	16±3
IV	>450	<0,11	<10
V	200±10	1,5±0,1	60±3
VI	160±10	2,2±0,1	68±3

Таблица 2.

Экстракция БТ из гептана в  $\text{MOImBF}_4$  в присутствии комплексных соединений кобальта. (Начальная концентрация БТ 500 ppm)

Комплекс	$C_b(\text{ppm})$	D	R, %
I	345±10	0,45±0,05	31±3
III	>450	<0,11	<10
V	85±5	4,9±0,1	83±4

### Литература:

- 1 Chauhan S. M. S., Kumar A., Srinivas K. A. //Chem. Commun. 2003. P. 2348-2349.
- 2 Lo W.-H., Yang H.-Y., Wei G.-T. //Green Chemistry. V. 5. P. 639-642.
- 3 Zhang S., Zhang Z. C. //Green Chemistry. 2002. V. 4. P. 376-379.
- 4 Davis J. H., Gordon C. M., Hilgers C., Wasserschied P., in book Ionic Liquids in Synthesis, Ed. by Wasserscheid P., Welton T. 2002 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. Germany. P. 7-20.
- 5 Лебедева О. К., Культин Д. Ю., Кустов Л. М. и др. //Рос. Хим. Журнал. 2004. Т. 6. С.59-73.

**APPLICATION OF SOME HETEROPOLYCOMPOUNDS OF ANDERSON  
STRUCTURE AS PRECURSORS OF THE ACTIVE PHASE OF HYDROTREATING  
CATALYSTS**

**Nikul'shin P.A., Eremina Y.V., Tomina N.N., Pimerzin A.A.**

Samara State Technical University, Samara, Russia  
E-mail: pavel\_nikulshin@mail.ru

One of the priority directions of using heteropolycompounds (HPC) in catalysis is their application for creation of catalysts with desired structure of an active phase. HPC can be the precursors of active phases of catalysts of various chemical transformations, which are used in refining processes and petrochemistry. The advantage of these compounds consists in their unique physical and chemical properties, which are achieved by a simultaneous combination of high meanings of acidity and oxidation-reduction potential. HPC differ by the strictly ordered structure of heteropolyanion, therefore there is an opportunity, using HPC, at a molecular level to control the character of chemical combinations in an active phase of the catalyst. Besides their use as the precursors of active components enables to simplify the technology of preparation of catalysts. Application of HPC allows to achieve progress in the decision of some fundamental problems of catalysis, and also in synthesis of active and selective catalysts.

This article is devoted to the development of catalysts for process of hydrotreating of petroleum fractions. As the precursors of an active phase for this purpose we used HPC of Anderson structures  $((\text{NH}_4)_4[\text{Ni}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]$  and  $(\text{NH}_4)_3[\text{Co}(\text{OH})_6\text{Mo}_6\text{O}_{18}]$ , designated Ni-Mo<sub>6</sub>-HPC and Co-Mo<sub>6</sub>-HPC accordingly), which were synthesized in laboratory conditions by known techniques. The structures of the synthesized connections were confirmed by a FTIR method on the device Avatar 360. Due to the use of HPC molybdenum oxide (II) was structured definitely on a surface of the catalyst. As a sample of comparison the catalyst with application of  $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O})$  was prepared. Nickel oxide (II), added in the catalyst at a stage of joint impregnation from nickel nitrate hexahydrate  $(\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O})$ , was the promoter in all catalysts. For the stabilization of a joint solution of nickel nitrate (II) and precursor molybdenum oxide (II) various complexing agents were used.

The content of molybdenum and nickel in the prepared catalysts was controlled by spectrophotometric analysis. Catalytic activity of the synthesized samples was determined on pulse microcatalytic plant under superfluous pressure 0,25 atm in the reaction of hydrogenolysis of thiophene under a temperature range 300-400 °C, with a step 20 °C.

## PP-II-51

Catalysts with the sizes of particles of 0,5-0,25 mm previously were sulfided in separate reactor. Bitert-butylpolysulfide was used as a sulfiding agent (contents of sulfur - 54 % mas.), which in a current into hydrogen turned in hydrogen sulfide. Sulfidation was carried out within two hours at temperature 350 °C. Sample of the catalyst was 25 mg, volume of thiophene - 0,2 µl. The division of reaction products was carried out on quartz capillary chromatographic column with grafted phase OV - 101. The software UniChrom was applied for realization of test and processing received chromatogram.

The synthesized catalysts were also tested on flowing laboratory installation during hydrotreating real of raw material: mixes 50 %vol. of easy gasoil catalysts cracking and 50 %vol. of straight-run diesel fraction. The content of sulfur in raw material was 1,09 % mas. not limiting hydrocarbons 10,0 % mas., aromatic hydrocarbons 44,83 % mas. The tests were carried out under the following conditions: temperatures 320, 340, 360, 380 °C, pressure 40 atm, volumetric speed of submission of raw material 2,0 h<sup>-1</sup>, ratio hydrogen: raw material 600 nl/l, volume of the catalyst 10 cm<sup>3</sup>. Fractional content structure of the catalyst was the same as well as in case of test on micropulse plant. The content of sulfur in catalysts directly after hydrosulfurisation, and also after test under the flowing conditions was determined.

The test of the synthesized catalysts in micropulse installation has allowed to carry out a comparative estimation of hydrodesulfurization (HDS) activity of the received samples. The catalysts prepared using HPC, have shown substantial increase of catalytic activity than the sample of comparison. The catalyst synthesized with Ni-Mo<sub>6</sub>-HPC, has shown the best activity under temperature area above 370 °C. The catalyst received with application of Co-Mo<sub>6</sub>-HPC, has shown higher activity at low temperatures, than a sample with Ni-Mo<sub>6</sub>-HPC. The activity of catalysts on flowing installation in the reaction of hydrodesulfurization differs from the activity at test in a micropulse mode. Under the flowing conditions in the whole temperature interval the catalyst synthesized with application of Ni-Mo<sub>6</sub>-HPC has shown itself better, the maximal degree of HDS was 96,5 % (at 400 °C) and 89 % (at 320 °C). The degree of HDS on the catalyst prepared with the use of Co-Mo<sub>6</sub>-HPC, and the sample of comparison did not differ and was about - 92 % (at 400 °C) and 73 % (at 320 °C).

Thus, the efficiency of application of Ni-Mo<sub>6</sub>-HPC in the synthesis of catalysts of hydrotreating is shown, as for Co-Mo<sub>6</sub>-HPC the unequivocal answer of its using have not been received. Further the study of joint action of HPC, and also the finding - out of mechanisms of their catalytic action is planned.

**ENANTIOSELECTIVE REDUCTION ON RHODIUM(I) COMPLEXES WITH  
OPTICALLY ACTIVE N,N-LIGANDS**

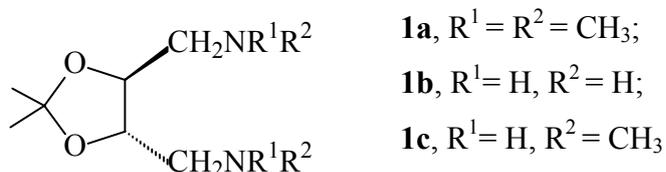
**Nindakova L.O., Zamazei A.Yu., Lebed F.M., Shainyan B.A.**

A.E. Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry SB RAS, Irkutsk, Russia

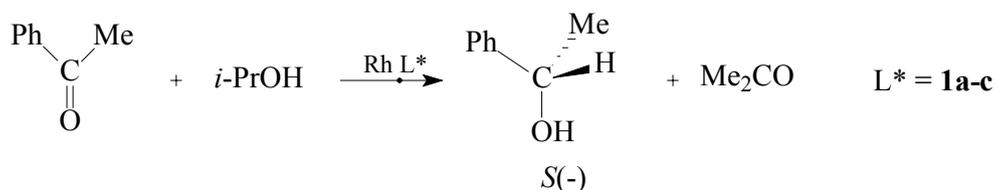
E-mail: lidiya@irioch.irk.ru

Hydrogen transfer reduction represents an alternative to borohydride reduction or hydrogenation with molecular hydrogen which require special precautions when handling.

Rhodium(I) complexes with optically active diamine ligands **1** are shown to be active in hydrogen transfer from isopropanol to acetophenone.



Here we present the results of asymmetric hydrogenation of acetophenone to *S*(-)-2-phenylethanol by hydrogen transfer from *i*-PrOH (Table) on rhodium(I) complexes [Rh(**1a**)<sub>2</sub>]TfO<sup>-</sup> and [Rh(**1b**)(cod)]TfO<sup>-</sup> (cod = 1,5-cyclooctadiene) or on the complexes formed *in situ* by the reaction of covalent dimeric complex [Rh(COD)Cl]<sub>2</sub> with two equivalents of ligands **1a-c**. The reaction was performed at 80°C in the presence of KOH or *t*-BuOK as cocatalysts.



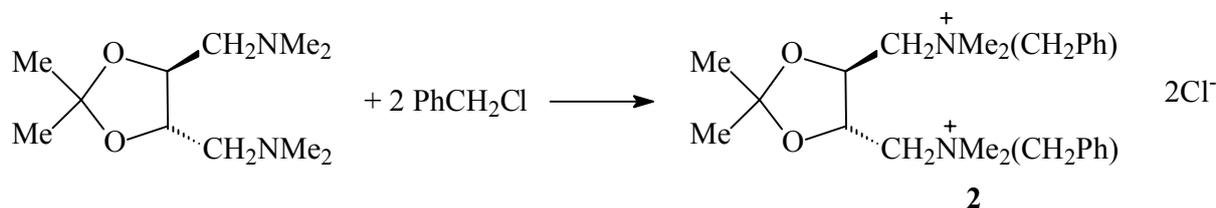
On complex [Rh(**1a**)<sub>2</sub>]TfO<sup>-</sup> the optical yields reach 67%. Turnover number (TON) increases with the substrate concentration and the ligand/Rh ratio. During the process the solution turns dark-brown and black precipitate is gradually formed. According to the X-Ray diffraction pattern it represents elemental rhodium of nanosize particles ~45Å that is indicative of Rh(1+) to Rh(0) reduction. Formation of rhodium black in a similar reaction on rhodium complexes with diamines was mentioned in [1] though its role in the hydrogenation process was not addressed.

*Enantioselective transfer hydrogenation of acetophenone on rhodium(I) complexes in 2-propanole (KOH/Rh=3-5, 80°C)*

Run	Catalyst	Substrate/Rh ( $C_{\text{sub.}}$ , $M$ )	Conversion, %	Optical yield, %, (configuration)	TON
1	$[\text{Rh}(\mathbf{1a})_2]^+\text{TfO}^-$	60 (0.2)	18	23 $S(-)$	11
2	$[\text{Rh}(\mathbf{1a})_2]^+\text{TfO}^-$	400 (0.4)	6	6 $S(-)$	26
3	$[\text{Rh}(\mathbf{1a})_2]^+\text{TfO}^- + \text{toluene}$	100 (0.1)	16	11 $S(-)$	16
4	$[\text{Rh}(\mathbf{1a})_2]^+\text{TfO}^- + 2 \mathbf{1a}$	80 (0.4)	18	67 $S(-)$	15
5	$[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2 + 4 \mathbf{1b}$	80 (0.2)	5	55 $S(-)$	4
6	$[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2 + 4 \mathbf{1a} + \text{toluene}$	80 (0.1)	9	54 $S(-)$	8
7	$[\text{Rh}(\text{cod})_2]^+\text{TfO}^- + \mathbf{1b}$	96 (0.11)	11	2 $R(+)$	11
8	$[\text{Rh}(\mathbf{1b})(\text{cod})]^+\text{TfO}^-$	80 (0.4)	7	6 $R(+)$	6
9	$[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2 + 4 \mathbf{1b}$	80 (0.2)	23	2 $S(-)$	19
10	$[\text{Rh}(\text{cod})(\mathbf{1c})\text{Cl}]$	90 (0.11)	40	8 $S(-)$	36
11	$[\text{Rh}(\text{cod})_2]^+\text{TfO}^- + 2 \mathbf{2}$	80 (0.1)	7	16 $S(-)$	6

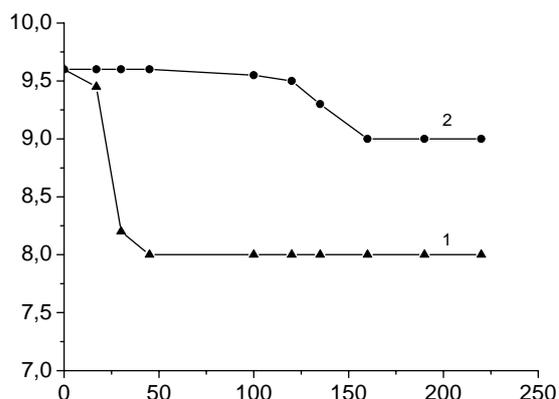
Mono- and multimetal nanodimensional colloids of 1-10 nm size protected sterically or electrostatically against agglomeration are known to be effective hydrogenation catalysts. The protective coating can be formed by tertiary ammonium or phosphonium cations. Colloid metals with chiral protecting moieties were reported to induce enantioselectivity in catalytic hydrogenation [2].

For better understanding of the role of rhodium metal particles in the process we have simulated the conditions of the colloid particle formation in the system by the use of optically active salt **2** prepared by the reaction of diamine **1a** with benzyl chloride.



Hydrogen transfer reduction on the catalytic system  $\{[\text{Rh}(\text{cod})_2]^+\text{TfO}^- + \mathbf{2}\}$  results in a decrease of the turnover number (cf. runs 1-4 vs. 11). In both cases (with **1** or **2**) the reaction of hydrogenation of acetophenone is incomplete as a result of deactivation of the catalyst in time (Figure). The catalytically active species are, probably, either the Ph(I) complexes prior to their reduction to Rh(0), or the Rh(0) particles of homogeneous or quasi-homogeneous

nature; formation of larger particles deactivates the system. Formation of optically active product in the system  $\{[\text{Rh}(\text{cod})_2]\text{TfO}^- + \mathbf{2}\}$  proves the modification of the catalytically active



Curves of transfer hydrogenation of acetophenone in *i*-PrOH on complex  $[\text{Rh}(\mathbf{1a})_2]^+\text{TfO}^-$  (1) and  $[\text{Rh}(\text{cod})_2]^+\text{TfO}^-$  in the presence of 2 equivalents of salt  $\mathbf{2}$  (2). ( $C_{\text{Rh}}$  1.1 mmol/L, KOH/Rh 4, 80 °C).

species in the chirality transfer stage and suggests the catalysis by the colloid rhodium particles stabilized by optically active salt  $\mathbf{2}$ .

Apparently, the enantioselective hydrogen transfer reduction of acetophenone proceeds both on metal complexes with chiral diamines and on the reduced rhodium metal particles gradually formed in the system during the reaction.

#### References:

- 1 Touchard F., Bernard M., Fache F., Delbecq F., Guiral V., Sautet P., Lemaire M. *J. Organomet. Chem.* **1998**, 567, 133-136.
- 2 Bonnemann H., Braun G.A. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1996**, 35, 1992-1995.

**OXIDATIVE DESULFURIZATION OF FUEL OIL – MECHANISM STUDY OF THE  
OXIDATION OF SULFUR COMPOUNDS BY OXYGEN ON HETEROGENEOUS  
CATALYSTS IN ORGANIC SOLVENT**

**Laetitia Oliviero\*, Vanessa Dumont, Françoise Maugé and Marwan Houalla**

Laboratoire Catalyse et Spectrochimie, UMR CNRS/Ensicaen/University, 6 blvd Maréchal  
Juin, 14050 Caen, France  
E-mail: laetitia.oliviero@ensicaen.fr

Abstract

We present preliminary results about oxidative desulfurization of fuel oil in heterogeneous phase using dibenzothiophene as model reactant. Parameters of activity were tested and the surface properties of the solids were characterized by FTIR spectroscopy.

Scope

The legislation about sulfur level in oil is becoming more and more drastic. In order to reach oil with less than 10 ppm in sulfur, new desulfurization processes need to be developed. Indeed, the classical process of hydrodesulfurization (HDS) requires too costly conditions of temperature and pressure to reach such low content. Then, one of the most promising alternative routes is the oxydesulfurization one (ODS). This process consists in oxidizing selectively the sulfur compounds in sulfoxides and then in sulfones in order to separate them from the hydrocarbons. This process is carried out in mild conditions of temperature and pressure. Typically, the oxidizing systems are mixture of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/organic acids or alkylperoxydes. Recent papers reported that heterogeneous catalysts allow selective oxidation of sulfur compounds [1] like alkyldibenzothiophenes which are known to be refractory to HDS reactions [2]. Indeed, Wang et al. reported recently that ODS was possible using oxides supported on alumina as catalysts and tert-butyl peroxyde as oxidant [2]. The catalytic activity was explained by a polarization effect of the peroxide and linked with the acid - base properties of the metal/oxygen couple of the oxide as well as with the length of the M-O bond. The electronic density on the sulfur atom could explain the selective oxidation of sulfur compounds. Following the oxidation step, the separation step consists in a liquid - liquid extraction or in a liquid – solid extraction, adsorption of sulfones taking place on solids like alumina.

Aim of the study

The aim of the present work is to develop an heterogeneous ODS process performed in more friendly environmental conditions. For this reason, we aim to develop ODS using oxygen as

oxidant, a non-polluting and low cost agent. The idea was to use aldehyde as sacrificial co-oxidant, as in the system developed by Murata et al. which consists of O<sub>2</sub>/aldehydes/Co<sup>II</sup>/Co<sup>III</sup> [3].

#### Experimental section

Reaction tests were carried out in a flask of 50 mL. The typical model solution consists of dibenzothiophene DBT (184 mg, 1 mmol) dissolved in a mixture of dodecane and decane (9 : 1, 10 mL). This solution was stirred (1250 round.min<sup>-1</sup>) at 313K with the equivalent of 0.05 mmol of metal (either supported or not for comparison of homogeneous and heterogeneous processes) and with aldehyde (0,7 mL, 4 mmol). The reaction took place at atmospheric pressure. Air flow (25 mL.min<sup>-1</sup>) was bubbling in the liquid phase. Aliquots of the solution were withdrawn regularly during reaction and analyzed by gas chromatography (Varian 3400CX, BPX-5 colon, FID).

#### Preliminary Results

The first series of experiment established the occurrence of the reaction in presence of the supported metal. A series of catalysts was then prepared with different amount of metal, and using various salts. The effect of the support nature was also tested (not given in purpose). Results of oxidation tests were promising and a model heterogeneous catalyst was selected in order to establish the mechanism of the oxidation.

In this purpose, parameters of activity were tested: nature of the solvent, nature of the aldehyde and relative amount compared to the sulfur molecule, partial pressure of oxygen, mode of activation of the catalyst, nature of the support. Then, characterization of the surface properties of the catalysts (mainly by FTIR spectroscopy) was also carried out.

The final aim was to compare the mechanism proposed in homogeneous phase with the one occurring in heterogeneous phase.

#### References:

- 1 Y. Shiraishi, K. Tachibana, T. Hirai, I. Komasaawa, Ind. Eng. Chem. Res. 2002, 41, 4362-4375
- 2 D. Wang, E. W. Qian, H. Amano, K. Okata, A. Ishihar, T. Kabe, Appl. Catal. A 2003, 253, 91-99
- 3 S. Murata, K. Murata, K. Kidena, and M. Nomura, Energy & Fuels, 2004, 18, 116-121

**MECHANISM OF THE ETHYLENE DIMERISATION TO BUTENE-1  
UNDER THE INFLUENCE OF  $Ti(ON-C_4H_9)_4-Al(C_2H_5)_3$  SYSTEM IN ESTERS**

**Orfelinov A.V., Matkovskii P.E., Russiyan L.N., Aldoshin S.M.**

Institute for Problems of Chemical Physics RAS, Chernogolovka, Russia  
E-mail:pem@icp.ac.ru

**МЕХАНИЗМ ДИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА В БУТЕН-1 ПОД ДЕЙСТВИЕМ  
СИСТЕМЫ  $Ti(ON-C_4H_9)_4-Al(C_2H_5)_3$  В СРЕДЕ ПРОСТЫХ ЭФИРОВ**

**Орфелинов А.В., Матковский П.Е., Руссиян Л.Н., Алдошин С.М.**

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка  
E-mail:pem@icp.ac.ru

В настоящее время интенсивно развивается новое направление – селективная олигомеризация этилена в высшие неразветвленные  $\alpha$ -олефины [1]. Особый интерес представляет ди-, три-, и тетрамеризация этилена с селективным получением бутена-1 [2], гексена-1 [3] и октена-1 [4].

Еще в 1975 была обнаружена [2] возможность получения бутена-1 путем димеризации этилена под действием системы  $Ti(OR)_4 - AlR'_3$  в среде простых эфиров. Экзотический характер указанной реакционной среды для осуществления полимеризационных процессов под действием комплексных металлоорганических катализаторов способствовал тому, что было выполнено глубокое изучение особенностей и механизма этой реакции. В настоящем сообщении приводится обобщение многолетних полученных в этих исследованиях результатов.

Компоненты системы  $Ti(On-C_4H_9)_4-Al(C_2H_5)_3$  до 200 °С в среде простых эфиров не реагируют с этиленом.

Активные центры димеризации этилена в бутен-1 образуются в результате глубокого взаимодействия  $Ti(On-C_4H_9)_4$  с  $Al(C_2H_5)_3$ , в ходе которого выделяются газообразные продукты и происходит постепенное снижение степени окисления титана до 3, а затем до 1.

По данным ЭПР комплексы  $Ti(III)$  включают один атом  $Ti(III)$  и два атома алюминия, а комплексы  $Ti(I)$ , образующиеся из комплексов  $Ti(III)$ , содержат один атом  $Ti(I)$  и не содержат атомов алюминия.

Комплексы  $Ti(III)$  не активны в реакциях с этиленом и другими мономерами. Комплексы  $Ti(I)$  с неспаренным электроном на атоме  $Ti(I)$ , стабилизированные молекулами эфира, являются свободными титанцентрированными радикалами. Именно они и являются активными центрами (АЦ) димеризации этилена в бутен-1.

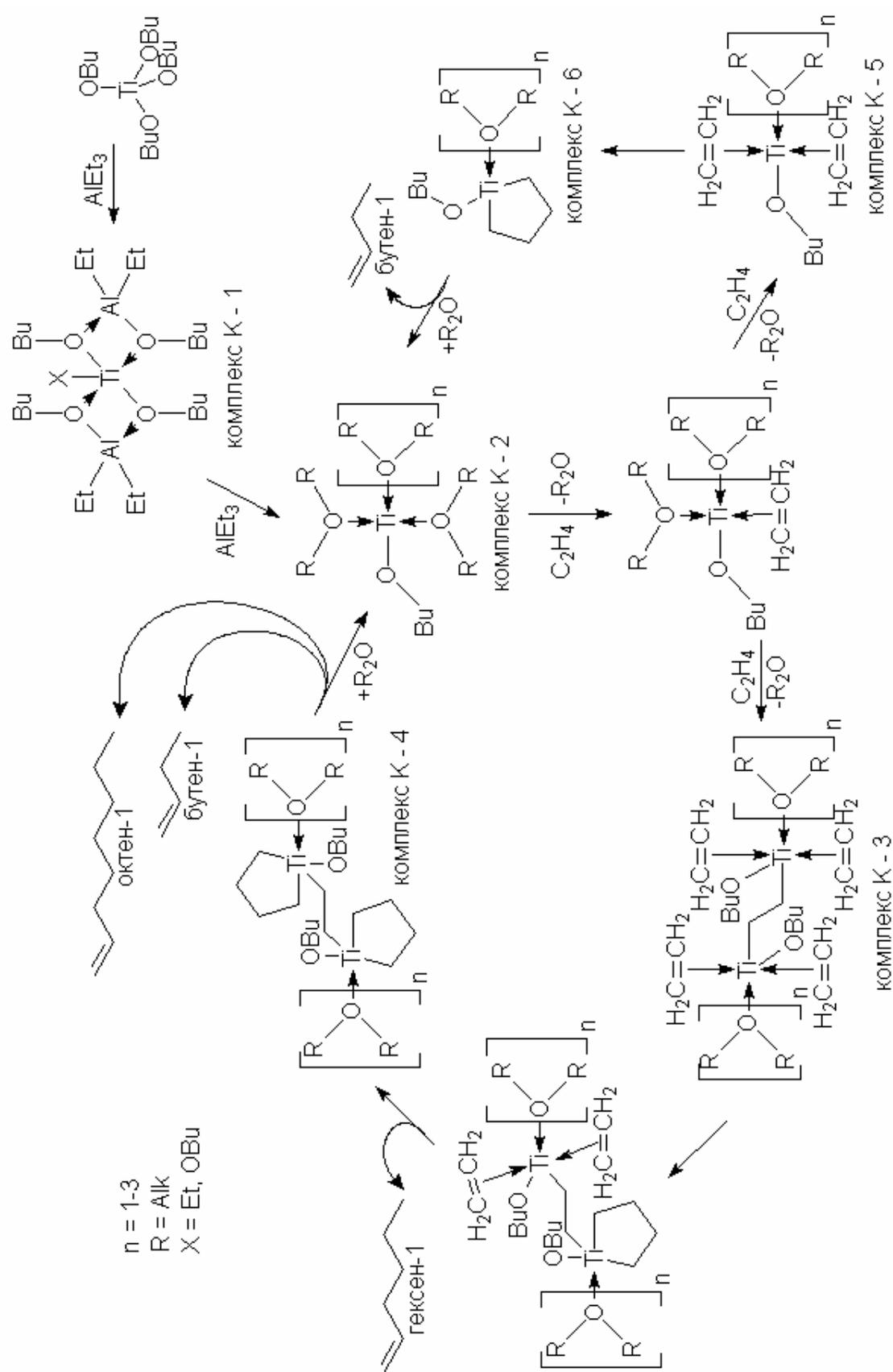


Рис. 1 Механизм димеризации этилена в бутен-1

## РР-II-54

Димеризация этилена в бутен-1 протекает при температурах 20-70°C и давлениях этилена от 1 до 16 ат с высокой скоростью и с каталитическим выходом (до 20 кг бутена-1 на 1 г титана в час). ПЭ при этом вообще не образуется. Под действием

водорода происходит инверсия АЦ димеризации в Ti-гидридные АЦ гидрирования и изомеризации.

Из кинетических данных следует, что димеризации предшествует координация двух молекул этилена на каждом атоме Ti(I). Вслед за координацией этилена происходит окислительное присоединение к Ti(I) двух координированных молекул этилена с повышением степени окисления титана до Ti(III) и с образованием пятичленного титано-цикла  $TiC_4H_8$ . Из этого интермедиата после двукратного гидридного переноса выделяется молекула бутена-1 и регенерируется АЦ (рис. 1). Этот механизм подтвержден встречным синтезом  $TiC_4H_8$  [5].

Установленный нами механизм димеризации находится в соответствии с известными данными о селективной три- и тетрамеризация этилена в гексен-1 и октен-1, соответственно, под действием систем включающих карбоксилаты хрома и алюминийорганические соединения через стадию образования семи и девятичленных хромоциклов [6].

### Литература:

- 1 П.Е. Матковский, Г.П. Старцева, С.М. Алдошин и др.// VII Международная конференция по интенсификации нефтехимических процессов, Нижнекамск, 2005. Тезисы, С. 4.
- 2 П.Е. Матковский, Л.Н. Руссиян и др.// Авторское свидетельство СССР № 496258 (1975).
- 3 Wu, Feng-Jung // US Patent 5,811,618 (1998).
- 4 A. Bollman, K. Blann, J. T. Dixon et al. // J. Am. Chem. Soc., 2004, V. 126, № 45, P. 14712-14713.
- 5 Д.Б. Фурман, Л.Н. Руссиян, В.Н. Носкова, П.Е. Матковский и др.// Изв. АН, Серия хим, 1992, № 7, С. 1526-1535.
- 6 M. J. Overett, K. Blann, A. Bollmann, et al. // J. Am. Chem. Soc., 2005, V. 127, № 30. P. 10723-10730.

**KINETIC STUDY ON THE MECHANISM OF EPOXIDATION  
OF 5-VINYLBICYCLO(2,2,1)HEPT-2-ENE IN THE PRESENCE OF  
ORGANOMETALLIC CATALYSTS**

**Osokin Yu.G., Osokin M.Yu.**

Scientific-Research Institute "Yarsintez", Yaroslavl, Russia  
E-mail: yugos@mail.ru

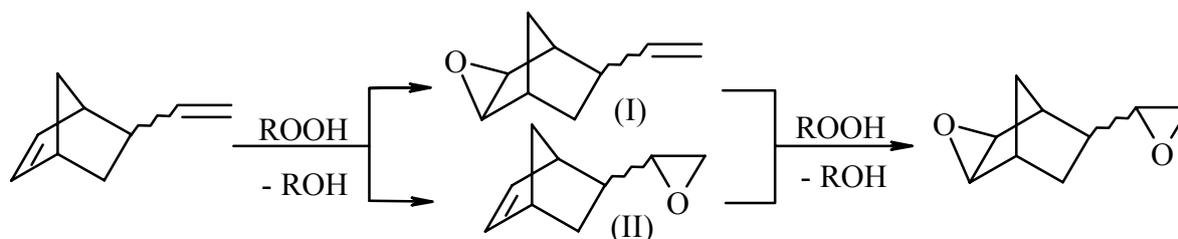
**КИНЕТИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ЭПОКСИДИРОВАНИЯ  
5-ВИНИЛБИЦИКЛО(2,2,1)ГЕПТ-2-ЕНА В ПРИСУТСТВИИ  
МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ**

**Осокин Ю.Г., Осокин М.Ю.**

ОАО Научно-исследовательский институт «Ярсинтез», Ярославль  
E-mail: yugos@mail.ru

Изучение кинетики и механизма реакции гидропероксидного окисления непредельных углеводородов в присутствии соединений переходных металлов до сих пор привлекает внимание многих исследователей. Возрастающее в последние годы число публикаций и патентов по использованию эпоксисоединений свидетельствует о развитии потребности в этих продуктах и об актуальности проведения работ по их синтезу. Особый интерес проявляется к моно- и диэпоксидам 5-винилбицикло(2,2,1)гепт-2-ена (винилнорборнена, ВНБ).

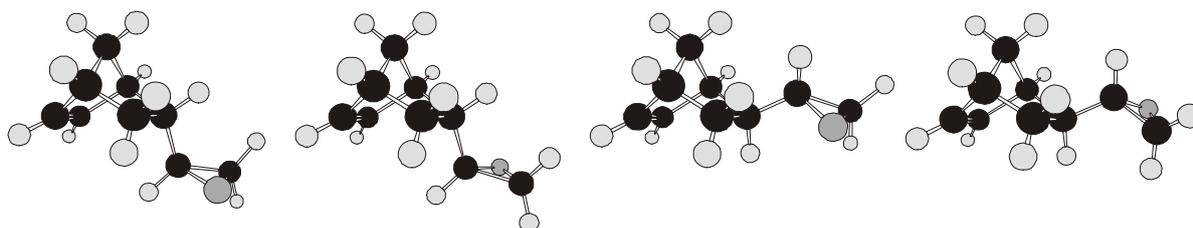
При эпексидировании эндо- и экзо-изомеров ВНБ органическими гидропероксидами (ГП) при 70 -110 °С в присутствии металлоорганических катализаторов и молярном соотношении ВНБ : ГП образуется исключительно смесь изомерных моноэпоксидов. Диэпоксид ВНБ получается только при использовании большого избытка ГП по отношению к ВНБ или при эпексидировании моноэпоксидов ВНБ. Найдены условия проведения процесса, обеспечивающие 95%-ный выход моноэпоксидов ВНБ при практически полной конверсии ГП:



Эпексидирование протекает конкурентно по обоим двойным связям ВНБ с региоселективностью реакции по напряженной циклической двойной связи.

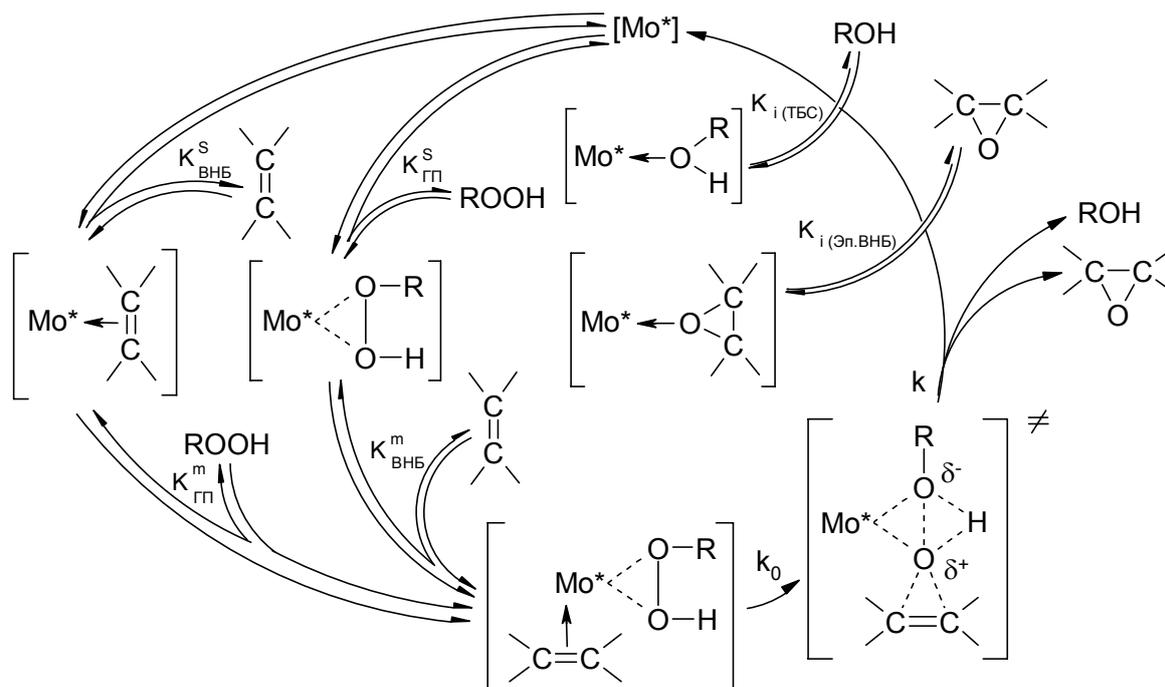
## РР-II-55

Присоединение кислорода по норборненовой связи ВНБ возможно в двух направлениях с образованием эпоксидного цикла экзо- и эндо-конфигурации. Данными  $^1\text{H}$ -ЯМР-спектров продуктов подтверждено, что преобладает экзо-стереонаправленность реакции, что объясняется электронными и пространственными эффектами. Основными продуктами являются соответствующие изомеры экзо-2,3-эпокси-5-винилбицикло(2,2,1)гептана (I). При эпоксидировании ВНБ по винильной группе образуются R,R-, R,S-, S,S- и S,R-диастереомеры 5-эпоксиэтилбицикло(2,2,1)гепт-2-ена (II) в результате появления в структуре соединения нового асимметрического атома углерода в эпоксидном цикле:



Рассматривая окисление экзо- и эндо-изомеров ВНБ как две параллельные реакции, найдено, что реакционная способность экзо-ВНБ в эпоксидировании выше таковой эндо-изомера ( $k_{\text{экзо-ВНБ}} : k_{\text{эндо-ВНБ}} = 1,2$ ) и практически не зависит от структуры используемого органического гидропероксида. Изменение температуры реакции в пределах 70-100 °С не оказывает существенного влияния на отношение констант скоростей  $k_{\text{экзо}} / k_{\text{эндо}}$ , что свидетельствует о близости значений эффективных энергий активации реакции эпоксидирования экзо- и эндо-изомеров ВНБ.

Для реакции эпоксидирования ВНБ трет-бутилгидропероксидом (ГПТБ) при катализе 2-метил-2,3-бутандиолатом молибденила выполняется близкий к первому порядок реакции по каждому из компонентов: гидропероксиду, олефину и катализатору. Кинетические закономерности реакции удовлетворительно описываются уравнением Михаэлиса–Ментен в рамках модели, предполагающей образование активного тройного комплекса гидропероксид–катализатор–ВНБ через стадии комплексообразования катализатора с гидропероксидом и олефином и конкурентное ингибирование процесса продуктами реакции. С учетом современных представлений о гомогенном металлокомплексном катализе предложен следующий упрощенный механизм гидропероксидного эпоксидирования ВНБ,



где  $K_{GP}^S$  и  $K_{VNB}^S$  – константы диссоциации двойных комплексов  $[Mo \cdot GP]$  и  $[Mo \cdot VNB]$ ;  $K_{GP}^m$  и  $K_{VNB}^m$  – константы диссоциации тройного комплекса  $[GP \cdot Mo \cdot VNB]$  с образованием двойных комплексов и ГПТБ и ВНБ, соответственно;  $K_{i(TBC)}$  и  $K_{i(Эп.VNB)}$  – константы диссоциации неактивных комплексов молибдена и трет-бутилового спирта  $[Mo \cdot TBC]$  и молибдена и эпоксида ВНБ  $[Mo \cdot Эп.VNB]$ .

При воздействии гидропероксида на Mo-катализатор образуется органическое соединение молибдена, в котором металл  $[Mo^*]$  находится, по-видимому, в наивысшей степени окисления. Далее активный  $[Mo^*]$  дает с ГП и двойной связью ВНБ комплексы. В тройном комплексе под действием сильного электроположительного поля молибдена в молекуле ГП ослабляется связь O-O, вследствие чего один из атомов кислорода ГП приобретает частичный положительный заряд, и координированная молекула ГП становится более электрофильной. В результате в тройном комплексе протекает электрофильная атака активированного ГП на координированную молекулу ВНБ (нуклеофил) с образованием переходного состояния типа  $\pi$ -комплекса. Об электрофильном механизме реакции свидетельствует и увеличение скорости эпоксирирования при возрастании электронной плотности при двойной связи олефина, т.е. преимущественное присоединение кислорода по циклической двойной связи ВНБ, а не по винильной группе. Затем этот комплекс быстро распадается с образованием эпоксида ВНБ, спирта и активного соединения молибдена  $[Mo^*]$ .

## РР-II-55

Рассчитанные кинетические параметры реакции эпексидирования ВНБ при 50 °С имеют следующие значения: предельная скорость реакции  $W_{\max} = 0,028 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ,  $k_0 = W_{\max} / [\text{Мо}]_0 = 31,8 \text{ с}^{-1}$ ,  $K_{\text{ГПТБ}}^S = 4,3 \text{ моль/л}$ ;  $K_{\text{ВНБ}}^S = 21,7 \text{ моль/л}$ ;  $K_{\text{ГПТБ}}^m = 8,6 \text{ моль/л}$ ;  $K_{\text{ВНБ}}^m = 43,5 \text{ моль/л}$ ,  $K_{i(\text{ТБС})} = 0,174 \text{ моль/л}$ ;  $K_{i(\text{Эп.ВНБ})} = 0,746 \text{ моль/л}$ .

Величины  $1/K_{i(\text{ТБС})} = 5,75 \text{ л/моль}$  и  $1/K_{i(\text{Эп.ВНБ})} = 1,34 \text{ л/моль}$  характеризуют ингибирующий эффект трет-бутилового спирта и эпексида ВНБ в реакции эпексидирования. Сравнение констант диссоциации комплексов катализатор-ТБС ( $K_{i(\text{ТБС})}$ ) и катализатор-эпексид ВНБ ( $K_{i(\text{Эп.ВНБ})}$ ) показывает большую ингибирующую способность спирта в сравнении с эпексидом ВНБ.

В качестве катализаторов эпексидирования испытаны органические соединения наиболее активных в этой реакции переходных металлов: Мо, V и Ti. Влияние природы исследованных лигандов в Мо-катализаторе на его каталитическую активность проявляется лишь на начальном этапе реакции, а на конечном этапе оно незначительно. Активность катализаторов изменяется в зависимости от природы металла и уменьшается в ряду:  $\text{Mo} > \text{V} > \text{Ti}$  симбатно удельному заряду соответствующих ионов металлов, т.е. их акцепторной способности.

Реакционная способность исследованных органических гидропероксидов (трет-бутила, трет-амила, изопропилбензола) в реакции эпексидирования ВНБ изменяется в соответствии с энергией разрыва O–O-связи в их структуре и удовлетворительно коррелируется с индукционными  $\sigma^*$ -константами заместителей по Тафту  $\lg(k/k_0) = \rho^* \sigma^*$ . Найденное значение константы  $\rho^* = 1,08$ , характеризующей чувствительность реакции к индукционному влиянию заместителей в гидропероксидах, подтверждает электрофильный характер каталитического процесса гидропероксидного окисления ВНБ и свидетельствует о невысокой степени полярности активированного комплекса.

**PHOTOCATALYSIS OF HYDROGEN EVOLUTION FROM WATER USING  
XANTHENE DYES**

**Ponyaev A.I., Martinova V.P.**

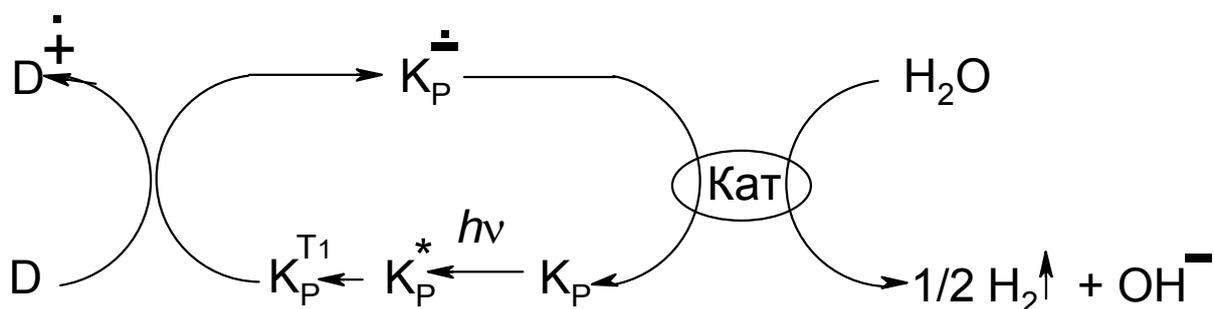
St. Petersburg State Technological Institute, Technological University, St. Petersburg, Russia  
E-mail: ponyaev2002@mail.ru

**ФОТОКАТАЛИЗ РАЗЛОЖЕНИЯ ВОДЫ ДО ВОДОРОДА С  
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КСАНТЕНОВЫХ КРАСИТЕЛЕЙ**

**Поняев А.И., Мартынова В.П.**

Санкт-Петербургский государственный технологический институт  
(технический университет), Санкт-Петербург  
E-mail: ponyaev2002@mail.ru

Фоторазложение воды является одним из привлекательных путей аккумуляции солнечной энергии и простейшей моделью природного фотосинтеза. А.Е. Шиловым с сотр. предложен каталитический цикл разложения воды до водорода, состоящий из сенсбилизатора (выполняет роль хлорофилла зеленых растений); переносчика электрона и металлического катализатора [Корякин Б.В., Джабиев Т.С., Шилов А.Е. // ДАН СССР. 1977. Т.233. Вып.4. С.620-622]. В фотокаталитических системах разложения воды до водорода исследован ряд принципиально важных ксантеновых красителей [Hashimoto K., Kawai T., Sakata T. // Chem. Lett. 1983. P.709-712]. Ксантеновые красители разлагают воду без промежуточного акцептора электрона по двухкомпонентной схеме:



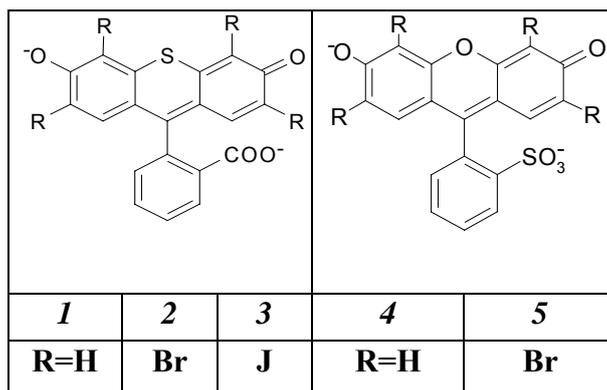
Эффективность сенсбилизации ксантеновыми красителями реакции фоторазложения воды определяется, главным образом, эффективностью образования триплетов и радикалов. Фотофизические параметры ксантеновых красителей очень чувствительны к природе заместителей и групп, входящих в состав их молекул

## РР-II-56

[Теренин А.Н. Фотоника молекул красителей и родственных органических соединений. Л.: Наука. 1967. 616 с.].

В работе представлены результаты спектрально-кинетического исследования новых анионных ксантовых красителей и изучена кинетика фоторазложения воды до водорода в гомогенной двухкомпонентной фотокаталитической системе.

Показано, что замена атома кислорода в ксантовом фрагменте на атом серы (**1-3**) увеличивает квантовый выход триплетов и фотоводорода (табл).



Замена карбоксильной группы во фталевом фрагменте на сульфогруппу (4-5) не влияет на фотофизические и фотокаталитические свойства красителя, а проявляется только в характере взаимодействия с ПАВ.

Таблица

Фотофизические параметры тиокрасителей (**1-5**) в 0.1 н. NaOH

Параметр	Флуорес- цеин*	Соеди- нение <b>1</b>	Соеди- нение <b>2</b>	Соеди- нение <b>3</b>	Соеди- нение <b>4</b>	Соеди- нение <b>5</b>
$\lambda_{\text{макс. погл.}}$ , нм	490	513	525	541	500	525
$\lambda_{\text{макс. флуор.}}$ , нм	528	533	545	560	530	570
$\lambda_{\text{макс. T-T}}$ , нм	560	600	615	600	570	590
$\Phi_{\text{фл.}}$	0.92	0.12	0.01	<0.001	0.95	<0.35
$\Phi_{\text{T}} \pm 15\%$	0.05	0.75	0.9	0.4	0.05	0.6
$\lambda_{\text{макс. Kp}^{\bullet}}$ , нм	394	400	410	395	395	410
$\lambda_{\text{макс. Kp}^{+\bullet}}$ , нм	430	430	450	420	430	430
$\tau_{\text{T}} \cdot 10^4$ , с	0.9	0.5	1.5	0.6	0.9	0.6

\* [Коробов В.Е., Чибисов А.К. // Усп.хим. 1983. Т. 52. Вып. 1. С. 43-71.]

Обнаружен эффект внутренней триплетной сенсбилизации от карбонильной группы на ксантеновый фрагмент, приводящий к увеличению выхода триплетов в 3 раза по сравнению с Флуоресцеином.

Исследовано влияние компонент фотокаталитической системы на спектральные, люминесцентные, кинетические характеристики промежуточных продуктов и на фотокаталитическую активность [Ельцов А.В., Смирнова Н.П., Поняев А.И., Захаренко В.С., Ярцев А.И. // ЖОХ. 1989. Т. 59. Вып. 11. С. 2587-2600].

Совокупность полученных данных позволила построить двухкомпонентную фотокаталитическую систему на основе тетрабромтиофлуоресцеина, который эффективно работал сотни часов с начальной квантовой эффективностью 15%. На выход водорода влияет присутствие внутренних триплетных сенсбилизаторов, тяжелых атомов, поверхностно-активных веществ, некоторых редкоземельных ионов, органических растворителей.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (05-08-33482а).

**THE INFLUENCE OF STRUCTURAL ORGANIZATION OF IRON-, COBALT- AND NICKELCONTAINING COMPLEXES ON CATALYTIC ACTIVITY IN OXIDATION-REDUCTION REACTIONS**

**Rezinskikh Z.G., Gorbatenko Yu.A., Pervova I.G., Lipunov I.N., Kalimullina A.A., Grevtsova A.V., Dolgopolova M.S., Shilonosova O.V.**

Ural State Forestry Engineering University, Ekaterinburg, Russia  
E-mail: pervova@r66.ru, biosphera@usfeu.ru

**ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНОЙ ОРГАНИЗАЦИИ ЖЕЛЕЗО-, КОБАЛЬТ-, НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩИХ КОМПЛЕКСОВ НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ В ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЯХ**

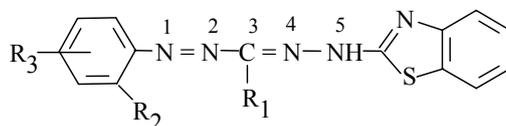
**Резинских З.Г., Горбатенко Ю.А., Первова И.Г., Липунов И.Н., Калимуллина А.А., Гревцова А.В., Долгополова М.С., Шилоносорова О.В.**

Уральский государственный лесотехнический университет, Екатеринбург  
E-mail: pervova@r66.ru, biosphera@usfeu.ru

Одним из динамично развивающихся направлений в катализе является разработка катализаторов на основе ионов металлов переменной валентности (Fe, Ni, Co, Cu, Mn и др.), представляющих интерес для процессов переработки различных токсичных отходов без вторичного загрязнения среды.

Целью данной научной работы является установление закономерностей протекания каталитических реакций жидкофазного окисления неорганических субстратов с участием железо-, кобальт- и никельсодержащих комплексов различного состава и строения.

Для синтеза подобных металлокомплексных систем были выбраны органические лиганды класса гетарилформазапов (табл. 1):

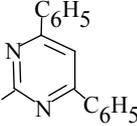
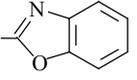


Наличие в формазаповых молекулах нескольких реакционных центров хелатного типа оказывает влияние на скорость комплексообразования, состав и устойчивость образующихся комплексов, и, следовательно, на каталитическое поведение в окислительно-восстановительных процессах.

Состав и строение формазанатов металлов изучено методами элементного анализа, электронной, ИК-спектроскопии, масс-спектрометрии и статической магнитной

восприимчивости. В зависимости от состава и структуры формазана и химической природы металла-комплексообразователя формируются металлокомплексы различного строения.

Таблица 1 – Состав исходных лигандов для комплексообразования

№ формазана	Het	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>
I		CH <sub>3</sub>	H	4-SO <sub>3</sub> H
II		CH <sub>3</sub>	2-OH	5-SO <sub>3</sub> H
III		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H
IV		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	2-COOH	H
V		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	4-COOH	H
VI		CH=CH-CH <sub>3</sub>	H	H
VII		CH=CH-CH <sub>3</sub>	2-COOH	H
VIII		CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H
IX		CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2-COOH	H
X		CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	4-OCH <sub>3</sub>
XI		CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2-OH	5-NO <sub>2</sub>
XII		CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	4-OCH <sub>3</sub>
XIII		CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	H
XIV		CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	4-OCH <sub>3</sub>
XV		C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	H

Применяемый метод спектрофотометрического титрования обеспечивает наглядность процесса комплексообразования и позволяет оценить стехиометрический состав образующихся комплексов в зависимости от соотношения реагирующих компонентов и строения формазанового лиганда. При комплексообразовании незамещенных формазанов (R<sub>2</sub>=H) со всеми исследуемыми металлами происходит формирование координационных соединений с металлхелатным узлом состава L:M=2:1. Содержание у формазанов II, IV, V, VII, IX, XI в ароматическом кольце дополнительной координирующей группы (*орто*-ОН и *орто*-COOH) способствует образованию смешанных N-O-содержащих комплексов состава L:M=1:1 или L:M=2:1, с вовлечением в ближайшее окружение иона металла координационно-активного атома кислорода от одной гидроксид- или карбоксигруппы.

## РР-II-57

При направленном синтезе железосодержащих металлокомплексов отмечено влияние заместителей в формазановой цепочке не только на состав формирующихся комплексов, но и на степень окисления ионов железа в металлхелатном узле. Последнее подтверждено измерением величины эффективного магнитного момента. Показано, что в случае незамещенных бензтиазолилформазанов **I**, **III**, **VI**, **VIII**, **X** при комплексообразовании с ионами железа (III) одновременно протекают три процесса: окисление части формазана до соли тетразолия, восстановление  $\text{Fe}^{3+}$  до  $\text{Fe}^{2+}$  и формирование комплексов состава  $\text{L}_2\text{Fe(II)}$ ,  $\mu_{\text{эфф}}^2=0.05-0.5$  М.Б. Характер электронных спектров замещенных формазанов ( $\text{R}_2=\text{OH}$  или  $\text{COOH}$ ) указывает на один процесс – комплексообразование, с получением комплексов  $\text{LFe(III)}$  или  $\text{L}_2\text{Fe(III)}$ .

Синтезированные гетарилформазанаты железа (II, III), кобальта (II) и никеля (II) были подвергнуты каталитическому тестированию в реакциях разложения водного раствора пероксида водорода и жидкофазного окисления сульфида натрия при температурах  $20^\circ\text{C}$ ,  $40^\circ\text{C}$  и  $60^\circ\text{C}$ .

В модельной реакции каталажного разложения водного раствора пероксида водорода отмечено влияние природы металла-комплексообразователя и состава координационного узла ( $\text{L:Fe}$ ) на скорость процесса каталитического окисления. Показано, что для бензтиазолилформазанатов железа ( $\text{L:Fe}=1:1$ ) при недостатке лиганда, участвующего в процессе комплексообразования, активность катализаторов выше, чем при его избытке ( $\text{L:Fe}=2:1$ ). В то время как для никельсодержащих комплексов на основе формазанов **II-IX**, **XI** наиболее активными являются комплексы состава  $\text{L:Ni}=2:1$ .

Каталитическая активность формазанатов в реакции жидкофазного окисления сульфида натрия определяется природой гетероциклического фрагмента и металла-комплексообразователя. В частности, при переходе от бензтиазолилформазанатов железа (II, III) и никеля (II) к комплексам на основе бензоксазолил- и дифенилпиримидинилформазанов отмечается повышение каталитической активности на 50%. При использовании кобальтсодержащих систем в данной реакции отмечено уменьшение степени каталитического превращения серы примерно в 2 раза.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ № 05-03-32023.*

CATALYTIC SYSTEMS BASED ON SURFACTANT CALIX[4]RESORCINARENES  
AND THEIR METALLOCOMPLEXES

Ryzhkina I.S.

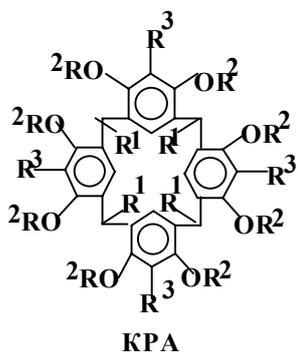
A.E. Arbuzov Institute of Organic and Physical Chemistry KazSC RAS, Kazan, Russia  
E-mail: ryzhkina@iopc.knc.ru

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ  
КАЛИКС[4]РЕЗОРЦИНАРЕНОВ И ИХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ

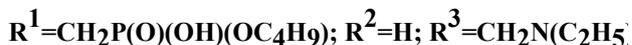
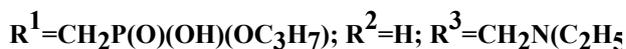
Рыжкина И.С.

ИОФХ им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН, Казань  
E-mail: ryzhkina@iopc.knc.ru

Каликсарены - синтетически доступные трехмерные макроциклические фенолы, являющиеся амфифильными супрамолекулами, способными аналогично традиционным поверхностно-активным веществам (ПАВ) к ассоциации с переходом в мицеллярную псевдофазу и мицеллярному катализу. Однако, как показано нами, характеристики и каталитический эффект мицеллярных агрегатов, образованных трехмерными супрамолекулами - каликс[4]резорцинаренами, отличаются от параметров и свойств мицелл традиционных ПАВ и простых амфифильных фенолов /1-4/. В данной работе исследовано влияние структуры полярных функциональных групп каликс[4]резорцинаренов, природы ПАВ, добавок органического растворителя, комплексообразования с лантаном(III) и медью(II) на характеристики агрегатов каликс[4]резорцинаренов и каталитическую активность систем на их основе.



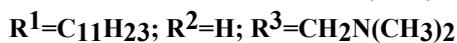
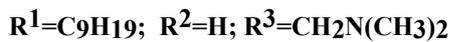
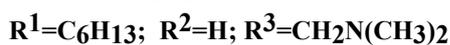
ФАМК



ТГАК



АМК



## РР-II-58

Изучение физико-химических свойств ряда амфифильных функционализированных каликс[4]резорцинаренов (агрегационного поведения, размеров агрегатов) и каталитической активности супрамолекулярных агрегатов на основе каликс[4]резорцинаренов в реакции гидролиза п-нитрофениловых эфиров кислот фосфора (ЭКФ) показало, что каликс[4]резорцинарены, содержащие в качестве полярных фрагментов аминотильные, алкилфосфонатные, трис(гидроксиметил)-метиламидные группы, являются мицеллообразующими ПАВ, формирующими коллоидные наночастицы в водных, водно-диметилформамидных («прямые мицеллы», 2-5 нм) и органических («обратные мицеллы», хлороформ) растворителях при значениях критических концентраций мицеллообразования (ККМ), которые на один-три порядка меньше, чем ККМ традиционных ПАВ (табл.).

Таблица. Величины ККМ (моль/л) ЦТАБ, Тритон-Х-100, АМК, ФАМК, ТГАК и смешанных систем на их основе в воде, водном ДМФА (30 об. %) и хлороформе.

Растворитель	ЦТАБ	Т-Х-100	АМК	ФАМК	ТГАК	ЦТАБ-АМК	ЦТАБ-ФАМК	ЦТАБ-ТГАК	Т-Х-100-АМК
H <sub>2</sub> O	$8 \cdot 10^{-4}$	$3 \cdot 10^{-4}$	-	$3 \cdot 10^{-5}$	-	-	$2 \cdot 10^{-4}$ , $8 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$ , $8 \cdot 10^{-4}$	-
H <sub>2</sub> O-ДМФА	$8 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-5}$	$6 \cdot 10^{-6}$	$3 \cdot 10^{-4}$ , $3 \cdot 10^{-3}$	-	$5 \cdot 10^{-5}$ , $6 \cdot 10^{-4}$ , $4 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-5}$
Хлороформ	$1 \cdot 10^{-2}$	$6 \cdot 10^{-5}$	$9 \cdot 10^{-5}$	-	-	$3 \cdot 10^{-3}$	-	-	$2 \cdot 10^{-5}$

Цвиттер-ионные и неионные каликс[4]резорцинарены, катионные, неионные поверхностно-активные вещества (цетилтриметиламмоний бромид (ЦТАБ), полиоксиэтилен(10)-4-изо-октилфениловый эфир (Тритон-Х-100) и лантан (III) в водной и водно-органической среде образуют супрамолекулярные каталитические системы, в которых самопроизвольно формируются наноразмерные агрегаты (4-120 нм), проявляющие высокую связывающую способность ( $K_{св} = 1000-40000$  л/моль) по отношению к п-нитрофениловым эфирам кислот фосфора, эффективно катализирующие реакции их гидролиза (ускорение реакций до 170000 раз) в мягких условиях (рН 7-8) при низких концентрациях реагентов (0.0001-0.01 моль/л) (рис 1, 2). В работе обсуждаются способы регулирования мицеллообразующих свойств и каталитической активности функционализированных каликс[4]резорцинаренов, которые могут включать использование добавок органических растворителей в водных (ДМФА, пропан-2-ол) или выбор органического растворителя в неводных (1,4-диоксан,

хлороформ) средах, использование комплексов производных каликс[4] резорцинарина с лантаном (III) или медью (II) и введение поверхностно-активных веществ различной природы.

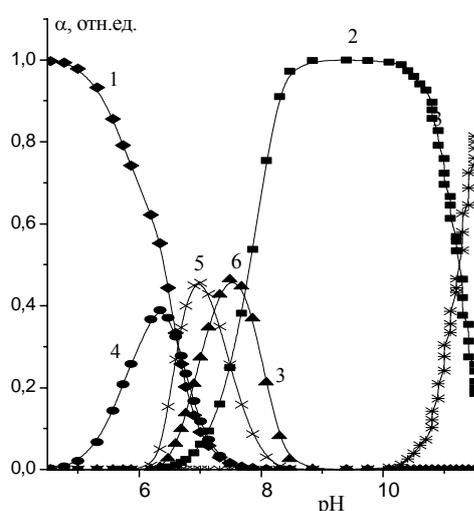


Рис. 1. Долевое распределение комплексных форм в системе АМК (H<sub>8</sub>L)-лантан (III)-Тритон-Х-100 (C<sub>Т-Х-100</sub>= 5·10<sup>-3</sup>, C<sub>АМК</sub>=1·10<sup>-3</sup>, C<sub>лант</sub>=4·10<sup>-4</sup> моль л<sup>-1</sup>): 1- -La<sup>3+</sup>, 2-[La(H<sub>6</sub>L)]<sup>+</sup>, 3-[La(H<sub>4</sub>L)]<sup>+</sup>, 4-[La<sub>4</sub>(H<sub>3</sub>L)]<sup>7+</sup>, 5-[La<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>L)]<sup>6+</sup>, 6-[La(H<sub>9</sub>L)<sub>2</sub>]<sup>5+</sup>.

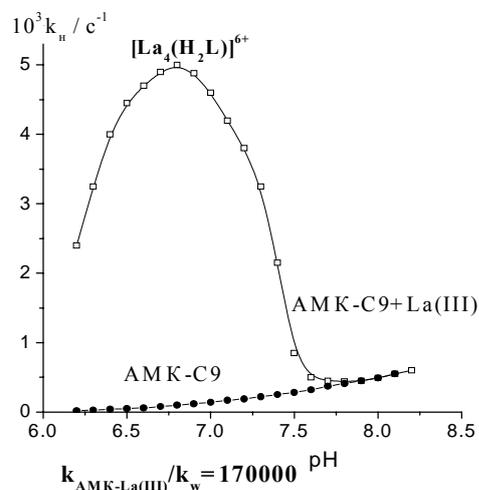


Рис 2. Изменение наблюдаемой константы скорости реакции (k<sub>n</sub>) ЭКФ с АМК в зависимости от рН среды в отсутствие (1) и присутствии (2) лантана (III), C<sub>АМК</sub>= C<sub>La(III)</sub>=4·10<sup>-4</sup> моль·л<sup>-1</sup>, ДМФА(10 об.%) -H<sub>2</sub>O-Тритон-Х-100, C<sub>Т-Х-100</sub>=5·10<sup>-3</sup> моль л<sup>-1</sup>, 25°С.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект № 03-03-32953).

Литература:

- 1 Рыжкина И.С., Бабкина Я.А., Лукашенко С.С., Еникеев К.М., Кудрявцева Л.А., Коновалов А.И.// Изв. АН. Сер. хим.- 2002, № 12, 2183-2188.
- 2 Рыжкина И.С., Паширова Т.Н., Филиппова Я.А.Кудрявцева Л.А., Тимошева А.П., Архипов В.П., Идиятуллин З.Ш., Попова Е.В., Бурилов А.Р., Коновалов А.И.// Изв. АН. Сер. хим. 2004, № 7, 1462-1469.
- 3 Рыжкина И. С., Еникеев К. М., Тимошева А. П., Паширова Т. Н., Лукашенко С. С., Кудрявцева Л. А., Коновалов А. И. //Изв. АН. Сер. хим. - 2004. - № 7. - С. 1470-1477.
- 4 Ryzhkina I.S, Pashirova T.N., Nabicher W. D., Kudryavtseva L. A., Konovalov A. I// Macromol. Symp. 2004, 210, 41-48.

**NEW CATALYTIC SYSTEMS BASED ON NANOCRYSTALLINE METAL OXIDES  
FOR MULTICOMPONENT SYNTHESIS OF NIFEDIPINE ANALOGUES**

**Rusinov G.L., Fedorova O.V., Kharchuk V.G., Zhidovinova M.S., Ovchinnikova I.G.,  
Valova M.S., Uimin M.A.<sup>1</sup>, Ermakov A.E.<sup>1</sup>, Rhee C.K.<sup>2</sup>**

Institute of Organic Synthesis UB RAS, Ekaterinburg, Russia

<sup>1</sup>Institute of Metal Physics UB RAS, Ekaterinburg, Russia

<sup>2</sup>Korea Atomic Energy Research Institute (KAERI), Nuclear Materials Technology  
Development Team, Yuseong, Daejeon, 305-600, Korea

E-mail: rusinov@ios.uran.ru

**НОВЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ  
НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ  
МУЛЬТИКОМПОНЕНТНОГО СИНТЕЗА АНАЛОГОВ НИФЕДИПИНА**

**Русинов Г.Л.<sup>1</sup>, Федорова О.В., Харчук В.Г., Жидовинова М.С., Овчинникова И.Г.,  
Валова М.С., Уймин М.А.<sup>1</sup>, Ермаков А.Е.<sup>1</sup>, Рhee С.К.<sup>2</sup>**

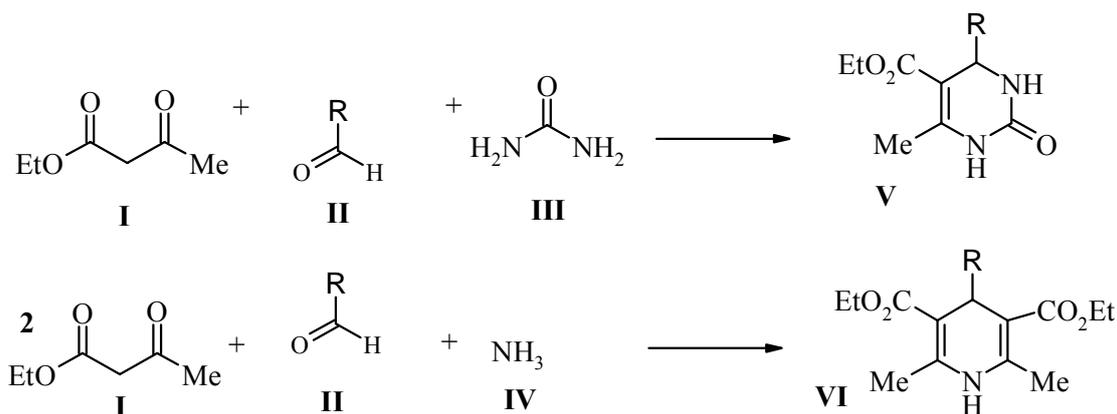
Институт органического синтеза УрО РАН, Екатеринбург

<sup>1</sup>Институт физики металлов УрО РАН, Екатеринбург

<sup>2</sup>Korea Atomic Energy Research Institute (KAERI), Nuclear Materials Technology  
Development Team, Yuseong, Daejeon, 305-600, Korea

E-mail: rusinov@ios.uran.ru

Впервые исследована каталитическая активность нанокристаллических оксидов меди и некоторых других металлов в реакциях Биджинелли и Ганча, используемых для синтеза соединений **V** и **VI** - аналогов кардиотропного препарата нифедипина.



Применение нанокристаллических оксидов меди, синтезированных газофазным методом, позволяет получить аналитически чистые соединения **V** и **VI** без

использования соляной кислоты и стадии очистки. Проведена сравнительная оценка удельной каталитической активности гомогенных катализаторов на основе солей меди и ионов меди на поверхности исследованных нанокристаллических оксидов меди. В частности, в реакции Биджинелли удельная активность образца  $\text{Cu}_2\text{O}\cdot\text{CuO}$  ~ в 2 раза превышает таковую для гомогенного катализатора  $\text{Cu}(\text{OTf})_2$  [1]. Показано, что ультразвуковая обработка значительно интенсифицирует каталитический процесс.

Методом ИК-спектроскопии, с помощью зондов, исследована природа активных поверхностных центров новых катализаторов, а также процессы адсорбции участников реакции Биджинелли на поверхности нанокристаллического оксида меди  $\text{Cu}_2\text{O}\cdot\text{CuO}$ . Выявлено, что координация бензальдегида **I**, ацетоуксусного эфира **II** на поверхности оксида осуществляется с участием карбонильных фрагментов, мочевины **III** – посредством N-H связей, что положительно влияет на реакционную способность реагентов.

*Работа выполнена при поддержке Президиума РАН (проект «Сорбенты и катализаторы с применением нанокристаллических металлов и их оксидов»); Korea Atomic Energy Research Institute (contract 05/3K «New catalysts on the basis of copper nanooxides in synthesis of cardiotropic drugs as an analogue of nifedipine»).*

Литература:

- 1 Paraskar A.S., Denkar G.K., Sudalai A.  $\text{Cu}(\text{OTf})_2$ : a reusable catalyst for high-yield synthesis of 3,4-dihydropyrimidin-2(1H)-ones // *Tetrahedron Lett.*- 2003.- Vol. 44.- P. 3305-3308.

**NICKEL REINFORCED CATALYSTS FOR METHANE STEAM REFORMING REACTION**

**Sabirova Z.A., Danilova M.M., Kuzin N.A., Kirillov V.A., Rudina N.A., Moroz E.M., Boronin A.I.**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia  
E-mail: sabirova@catalysis.nsk.su

**НИКЕЛЕВЫЕ АРМИРОВАННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ДЛЯ РЕАКЦИИ ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА**

**Сабирова З.А., Данилова М.М., Кузин Н.А., Кириллов В.А., Рудина Н.А., Мороз Э.М., Боронин А.И.**

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

Топливные элементы в настоящее время рассматриваются как один из перспективных экологически чистых источников энергии для электростанций, космических объектов, транспорта. Во многих странах ведутся работы по разработке топливных элементов, в которых осуществляется электрохимическое окисление водорода, получаемого в процессе паровой конверсии метана или других углеводородных топлив. Наибольший эффект в работе топливных элементов может быть достигнут при проведении эндотермической реакции паровой конверсии метана одновременно с экзотермической реакцией окисления отработанного анодного газа, содержащего непрореагировавший водород. Одним из подходов к решению данной задачи является применение каталитических реакторов-теплообменников, совмещающих каталитическую и теплообменную поверхности. Основной задачей, возникающей при приготовлении каталитически активных теплообменных поверхностей, является формирование теплопроводного каталитического слоя на металлической поверхности.

Данная работа посвящена изучению каталитических свойств никелевых армированных катализаторов в реакции паровой конверсии метана.

Для приготовления никелевых армированных катализаторов была применена методика, состоящая в нанесении на армирующую сетку смеси компонентов, содержащей 84.0-85.5 вес.% порошка металлического никеля, 12.5 вес.% измельченного промышленного катализатора (фракция менее 0,25 мм) ГИАП-3 [1] или НИАП-18 [2] и 2.0-3.5 вес.%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  с органическим клеем с последующим спеканием в вакуумной печи при 760 °С 2 ч.

Методами ртутной порометрии, электронной микроскопии, локального рентгеноспектрального анализа и РФА изучены текстурные характеристики и фазовый состав приготовленных катализаторов. Для исследования состояния элементов, составляющих катализаторы, был применен метод РФЭС. Показано, что композитные катализаторы представляют собой крупнопористый материал с корпускулярной структурой, образованный никелевой металлической матрицей, в крупных порах (15–100 мкм) которой распределяются частицы промышленного катализатора, а также агрегаты из тонких частиц никеля из порошка и оксида хрома. По данным РФА в композитных катализаторах фиксируются фазы Ni,  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, в образце на основе НИАП-18 - дополнительно фазы CaO·6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и твердого раствора оксида хрома в оксиде никеля с параметром элементарной ячейки, изменяющимся от 4.161 до 4.138 Å в зависимости от условий обработки.

Каталитическую активность никелевых катализаторов в реакции паровой конверсии метана определяли проточно–циркуляционным методом при атмосферном давлении (750 °С, H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub>=2, V=11,8 л/ч). Перед измерением активности образцы восстанавливали при 750 °С в токе H<sub>2</sub>.

На армированных катализаторах в начальный период реакции величины конверсии невысокие (10-15 %), но в условиях реакции увеличиваются и через ~10 ч достигают максимального значения (~50%), после чего активность катализаторов остается стабильной на протяжении всего периода испытания (40 ч) (табл.). Невысокие значения конверсии в начальный период реакции можно объяснить тем, что на поверхности катализаторов образуется неактивная оксидная пленка, содержащая оксиды никеля и хрома, и полностью не восстанавливаемая в условиях восстановления из-за взаимодействия оксида никеля с трудновосстанавливаемым оксидом хрома. Данные методов РФА и РФЭС позволяют заключить, что взаимодействие оксидов никеля и хрома с образованием твердого раствора происходит на стадии приготовления при высокотемпературном прокаливании. Вследствие такого взаимодействия затрудняется спекание образующегося при восстановлении металлического никеля и увеличивается его дисперсность. Рост величины конверсии в ходе реакции на композитных катализаторах обусловлен, вероятно, восстановлением оксида никеля под воздействием реакционной среды. В таком случае NiO восстанавливается не молекулярным водородом, а с участием H-атомов, образующихся в ходе реакции.

РР-П-60

Табл. Каталитическая активность никелевых катализаторов в реакции паровой конверсии метана

Размер фракции промышленного катализатора составляет 0,25 – 0,50 мм

Катализатор	Геометрическая форма	Конверсия метана, %		Константа скорости	
		1 <sup>**</sup> )	2 <sup>**</sup> )	см <sup>3</sup> /Г <sub>кат</sub> ×с×атм <sup>***</sup> )	см <sup>3</sup> /мл <sub>кат</sub> ×с×атм <sup>****</sup> )
ГИАП-3	Фракция (m=0.80г)	75	65	7.5	-
	½ зерна (m=2.01 г; V=0.7 см <sup>3</sup> )	51	49	-	4.5
7.5% ГИАП-3; 50.3% Ni; 1.2% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /сетка из нержавеющей стали	Пластина (m=2.00 г; V=0.7 см <sup>3</sup> )	20	50	-	4.7
12.5% ГИАП-3; 85.5% Ni; 2.0% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>*)</sup>	Фракция (m=0.80 г)	22	30	1.8	-
НИАП-18	Фракция (m=0.80 г)	74	69	9.4	-
	½ зерна (m=1.46 г; V=0.7 см <sup>3</sup> )	69	66	-	9.5
7.5% НИАП-18; 50.4% Ni; 2.1% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / сетка из нержавеющей стали	Пластина (m=2.23 г; V=0.7 см <sup>3</sup> )	16	49	-	4.5
12.5% НИАП-18; 84.0% Ni; 3.5% Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>*)</sup>	Фракция (m=0.80 г)	10	36	2.2	-

<sup>\*)</sup> – каталитический слой, отделенный от армирующей сетки; <sup>\*\*</sup>) 1– начальное значение, 2-через 30 ч для фракции; через 50 ч для пластин и зерен; <sup>\*\*\*</sup>) – после 30 ч; <sup>\*\*\*\*</sup>) – после 50 ч.

Сравнение активности промышленных и композитных катализаторов в расчете на единицу веса свидетельствует о том, что активность композитных катализаторов превосходит значение активности, отвечающее содержанию в них промышленного катализатора. Это может быть обусловлено вкладом в каталитическую активность никелевой металлической матрицы, в поверхностных слоях которой формируются кристаллиты никеля, образующиеся под воздействием реакционной среды из твердого раствора оксида хрома в оксиде никеля. Оксид хрома оказывает при этом стабилизирующее действие, препятствуя спеканию кристаллитов никеля и увеличивая его дисперсность.

Работа выполнена при финансовой поддержке МНТЦ (проект № 2291).

Литература:

- 1 Справочник азотчика/под редакцией Мельникова Е.Я. М.: Химия, 1986, с. 71
- 2 Ягодкин В.И., Федюкин Ю.Т., Меньшов В.Н., Даут В.А.//Хим. пром.2001, №2, с. 7

**MECHANISMS OF COUPLED CONVERSION OF METHANOL AND ISOBUTENE ON SULPHOCATIONITES AND ZEOLITES****Safronova S.S., Koval L.M., Bolotov V.V., Potudanskaja M.N.**

Tomsk State University, Tomsk, Russia

E-mail: sweta\_ss@freemail.ru

**МЕХАНИЗМ СОВМЕСТНОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНОЛА И ИЗОБУТЕНА НА СУЛЬФОКАТИОНИТАХ И ЦЕОЛИТАХ****Сафронова С.С., Коваль Л.М., Болотов В.В., Потуданская М.Н.**

Томский государственный университет, Томск

E-mail: sweta\_ss@freemail.ru

Совместное превращение метанола и углеводородов  $C_3$ - $C_4$  является одним из перспективных направлений получения алкенов, аренов и компонентов моторного топлива (в частности метил-трет.-бутилового эфира (МТБЭ)). Наиболее активными и селективными катализаторами синтеза МТБЭ являются сульфированные ионообменные смолы. Основные трудности, возникающие при их использовании в промышленности, связаны с низкой термической стабильностью и большим гидродинамическим сопротивлением слоя. Альтернативными катализаторами для такого рода процессов являются цеолитные катализаторы типа ZSM-5. Однако, в настоящее время не ясна роль факторов, способных определить селективность процесса. В научной литературе отсутствуют сведения о систематических исследованиях структуры, химии поверхности цеолитов, их взаимосвязи и влиянии на реакционную способность низших углеводородов.

Сопоставление полученных адсорбционных, кислотных и каталитических результатов для сульфированных ионообменных смол марки КУ-23 позволяет сформулировать факторы, обуславливающие их высокую активность в отношении образования МТБЭ. Для мезопористых катализаторов КУ-23-10/60, КУ-23-10/100, КУ-23-16/60 она связана с наличием, как большого количества сильных кислотных центров ( $H_0=2.8$ ), так и крупных мезопор, обеспечивающих легкий доступ молекул метанола к активным центрам катализатора. Молекула метанола, адсорбированная на сильном кислотном центре, в качестве которого выступает сульфогруппа  $SO_2-OH$  катионита, частично поляризуется и служит центром адсорбции для последующих молекул метанола. Так происходит образование ассоциатов молекул метанола, связанных водородными связями, а пористая структура катализатора обеспечивает эту возможность. Образование эфира происходит в результате взаимодействия изобутилена

## РР-II-61

с метанолом, который находится на поверхности в слабосвязанной ассоциативной форме. На узкопористых образцах КУ-23-30/100 ( $d < 20 \text{ \AA}$ ), КУ-23-16/80 ( $d < 40 \text{ \AA}$ )

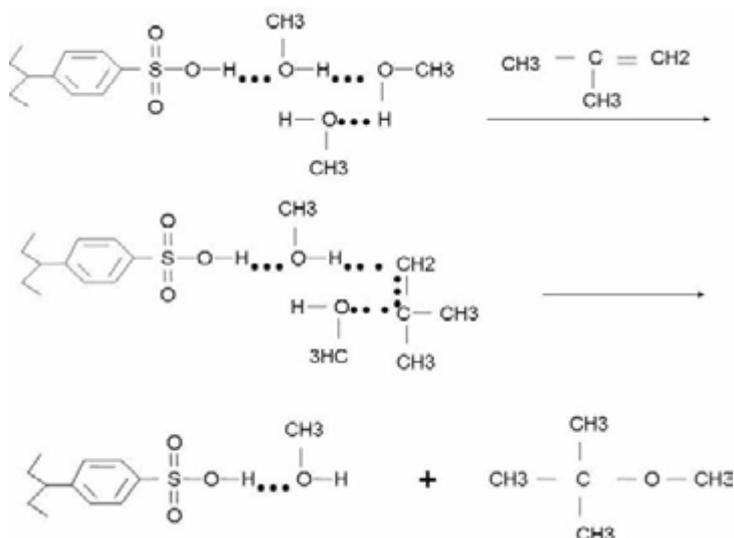


Рисунок 1. Схема образования МТБЭ

затрудняется протекание ассоциативной адсорбции метанола, увеличивается селективность процесса в отношении образования побочных продуктов *t*-бутанола и диизобутилена. Следовательно, метанол, адсорбированный на этих образцах, не образует ассоциатов в порах, а превращается в диметилвый эфир. Образующаяся вода, взаимодействует с изобутиленом с образованием *t*-бутанола.

Показана перспективность использования в синтезе МТБЭ цеолитных катализаторов типа ZSM-5 и Beta. На основании полученных результатов сделан вывод, что механизм превращения метанола и изобутена на цеолитных катализаторах при низких температурах реакции аналогичен механизму превращения на смолах: молекулы метанола, адсорбированные в ассоциативной форме на L- и V- центрах, взаимодействуют с изобутиленом с образованием МТБЭ. Однако при более высоких температурах реакции (выше 373 К) направление конверсии смещается в сторону образования ДМЭ-углеводороды. При  $T=873 \text{ K}$  образование эфира совсем не происходит. В продуктах реакции образуются различные углеводороды, при этом, также представляющие ценные химические продукты для нефтеперерабатывающей промышленности, такие как этилен, пропилен и ароматические углеводороды.

*Работа выполнена при частичной финансовой поддержке ФЦНТП Роснауки (№ РИ-111/001/034)*

**STEREOREGULATING AND KINETIC HETEROGENEITY OF ACTIVE CENTERS  
OF CATALYTIC SYSTEM  $TiCl_4-Al(C_4H_9)_3$  UPON BUTADIENE  
POLYMERIZATION**

**Sigaeva N.N., Gareev A.R., Mavrodieva L.V., Monakov Yu.B.**

Institute of Organic Chemistry USC RAS, Ufa, Russia  
E-mail: gip@anrb.ru

**СТЕРЕОРЕГУЛИРУЮЩАЯ И КИНЕТИЧЕСКАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ  
АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ  $TiCl_4-Al(C_4H_9)_3$   
ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА**

**Сигаева Н.Н., Гареев А.Р., Мавроди́ева Л.В., Монаков Ю.Б.**

Институт органической химии УНЦ РАН, Уфа  
E-mail: gip@anrb.ru

Целью работы являлось получение распределений по стереорегулирующей способности и по кинетической неоднородности активных центров ионно-координационной каталитической системы  $TiCl_4-Al(C_4H_9)_3$  при полимеризации бутадиена. Исследуемая каталитическая система при варьировании условий проведения полимеризации позволяет получать полибутадиен с микроструктурой, различающейся в широких пределах [1].

Во всех изученных случаях полученные полимеры имели бимодальное ММР со значительным расширением в низкомолекулярную область. Путем решения обратной задачи формирования ММР методом регуляризации Тихонова [2, 3] найдены функции распределения по кинетической неоднородности активных центров (рис. 1). Видно, что кривая распределения по кинетической неоднородности ( $\psi(\ln\beta) - \ln M$ , здесь  $\psi(\ln\beta) = \varphi(\beta)\beta^2$ ,  $\beta$  – вероятность процесса ограничения цепи,  $\beta = \sum W_o^i / W_p^i m_o$ , где  $W_p^i$  и  $\sum W_o^i$  – скорость роста и суммарные скорости обрыва или передачи полимерной цепи) имеет три четко разрешимых максимума, соответствующих как минимум трем типам активных центров. Наибольшую кинетическую активность проявляет тип центров, соответствующий третьему максимуму (III) кривой распределения, ответственному за образование наиболее высокомолекулярной фракции. Роль же типов активных центров, соответствующих на кривой распределения пикам I и II, заключается в формировании более низкомолекулярных фракций полимера. Причины проявления кинетической неоднородности активных центров ионно-координационных каталитических систем и их неоднородности по стереорегулирующей способности подробно рассмотрены в [4].

## РР-II-62

Для получения распределений по стереорегулирующей способности активных центров образцы полибутадиена фракционировали. Между молекулярными массами (ММ) фракций и их микроструктурой существует корреляционная зависимость: с ростом ММ наблюдается увеличение содержания 1,4-*цис*-звеньев и уменьшение количества 1,4-*транс*-структур, доля 1,2-звеньев незначительна и в процессе полимеризации остается практически постоянной. Особенно резкие изменения микроструктуры имеют место в области низких ММ (до  $\sim 10^5$ ). Все фракции обладают смешанной микроструктурой, и отсутствуют фракции, в которых бы прослеживалась строго 1,4-*цис*-, либо 1,4-*транс*-стереорегулярность звеньев макромолекулярных цепей. Такая неоднородность фракций полимера по микроструктуре свидетельствует о наличии в каталитической системе нескольких типов центров, различающихся по стереорегулирующей способности. Действительно, построенные на основании данных фракционирования диаграммы распределения фракций по микроструктуре (рис. 2) имеют три максимума, соответствующих наличию трех типов активных центров, различающихся по стереорегулирующей способности. Учитывая вероятность ошибки ИК-спектрометрического метода анализа микроструктуры ( $\sim$  до 5%), весовые доли фракций, содержащих 1,4-*цис*-структуры близкие по значению (в пределах ошибки измерения), были объединены.

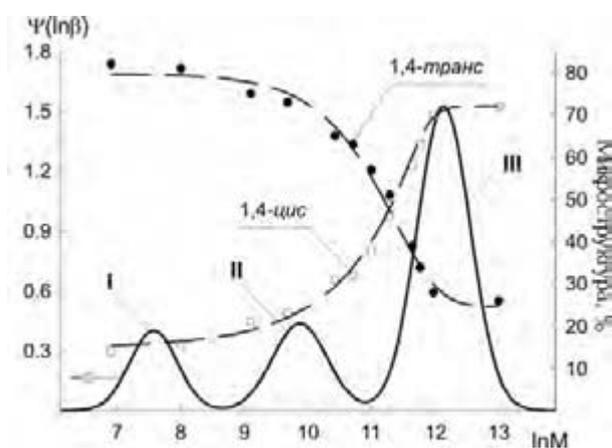


Рис. 1. Кривая распределения по кинетической неоднородности активных центров  $\Psi(\ln\beta)$  и зависимость микроструктуры фракций от  $\ln M$  полибутадиена, полученного на каталитической системе  $\text{TiCl}_4\text{-Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$  при:  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $\text{Al/Ti} = 2,0$ ;  $U = 26\%$ ;  $\text{CTi} = 1,0 \times 10^{-2}$ ,  $\text{Cm} = 2,0$  (моль/л).

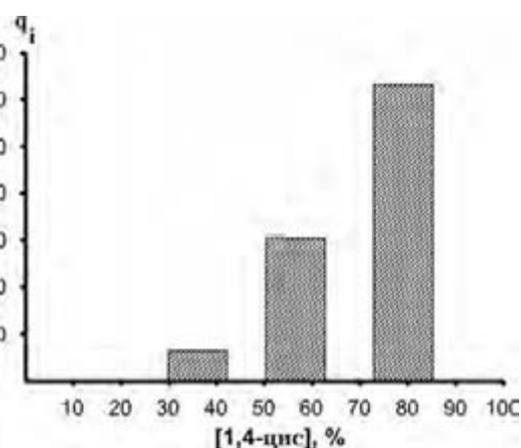


Рис. 2. Диаграмма распределения по микроструктуре (содержание 1,4-*цис*-фракций образцов полибутадиена, полученных на каталитической системе  $\text{TiCl}_4\text{-Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$  при  $\text{Al/Ti} = 2,0$ ,  $T_{\text{пм}} = 25^\circ\text{C}$ ,  $\text{CTi} = 1,0 \times 10^{-2}$ ,  $\text{Cm} = 2,0$  (моль/л),  $U = 26\%$

Независимо от конверсии мономера выявляются центры, формирующие макромолекулы с содержанием 1,4-*цис*-структур до 75 - 90 %, синтезирующие цепи с долей 1,4-*цис*-звеньев от 55 до 65 % и центры, формирующие макромолекулы с низким содержанием 1,4-*цис*-структур – 30 - 45 %. Поскольку содержание 1,2-звеньев остается постоянным распределения 1,4-*транс*-звеньев являются зеркальным отображением распределения 1,4-*цис*-звеньев. Таким образом, полимеризация бутадиена осуществляется на трех типах активных центров, различающихся по стереорегулирующей способности. Это коррелирует с тремя типами активных центров, различающимися по кинетической активности (рис. 1).

При изменении содержания компонентов каталитического комплекса активность каталитической системы  $TiCl_4 - Al(i-C_4H_9)_3$  изменяется экстремально. Наибольшая скорость полимеризации, выход полибутадиена и его молекулярная масса наблюдаются в области соотношений  $Al/Ti = 1,4 - 1,8$ . Полидисперсность образцов высока ( $M_w/M_n$  от 5 до 15), и также экстремально зависит от содержания алюминийорганического компонента. Такие изменения молекулярных характеристик и активности каталитической системы связаны с экстремальной зависимостью содержания соединений трехвалентного титана в каталитической системе при изменении соотношения  $Al/Ti$ .

Полученные кривые распределения активных центров  $\Psi(\ln\beta) - \ln(M)$  мультимодальны. С увеличением концентрации алюминийорганического компонента происходит изменение кинетической активности отдельных типов активных центров.

При соотношении  $Al/Ti$ , соответствующим оптимуму активности каталитической системы, в ней формируется три типа активных центров, наиболее активным из которых является третий тип, ответственный за образование наиболее высокомолекулярных фракций полибутадиена. Как уменьшение, так и увеличение концентрации  $Al(i-C_4H_9)_3$  в каталитическом комплексе до соотношения  $Al/Ti = 2,4$  приводит к появлению нового типа АЦ, на котором формируются макромолекулы с очень низкими массами (до  $2 \times 10^3$ ). Повышение относительного количества  $Al(i-C_4H_9)_3$  до  $Al/Ti = 3 - 4$  моль/моль приводит к постепенному исчезновению в каталитической системе активных центров, формирующих высокомолекулярные фракции полибутадиена. В результате остается лишь два типа активных центров, из которых более существенную роль в реакции роста цепи играет первый тип центров, производящих макромолекулы с массами порядка  $2 \times 10^3$ .

## РР-II-62

Варьирование соотношения компонентов каталитической системы  $TiCl_4 - Al(i-C_4H_9)_3$  существенно сказывается на микроструктуре ПБ. Максимальная *цис*-стереоспецифичность действия каталитической системы, как и ее кинетическая активность, достигается при соотношениях  $Al/Ti = 1,4 - 1,8$ . Отклонение соотношения  $Al/Ti$  от оптимального значения приводит к уменьшению содержания *1,4-цис*-звеньев до  $\sim 20\%$  и увеличению количества *1,4-транс*-звеньев. Начиная с соотношения  $Al/Ti = 2,8$  содержание *1,4-транс*-звеньев перестает меняться, достигая  $\sim 45\%$ , но резко увеличивается доля *1,2*-звеньев, достигая  $\sim 35\%$ . Таким образом, микроструктура полибутадиена, полученного при высоких и малых соотношениях  $Al/Ti$  отличается большей неоднородностью. Проведенное фракционирование образцов полибутадиена, полученных при мольных соотношениях  $Al/Ti = 1,8; 2; 2,8$  и  $4$  (моль/моль) выявило до шести типов активных центров, обладающих различной стереоспецифичностью действия.

### Литература:

- 1 Марина Н.Г., Монаков Ю.Б., Рафиков С.Р., Пономаренко В. И. // Успехи химии. 1983. Т. 52. С. 733 - 753.
- 2 Тихонов А.Н., Гончарский А.В., Степанов В.В., Ягола А.Г. Численные методы решения некорректных задач. М.: Наука. 1990. 232 с.
- 3 Сигаева Н.Н., Усманов Т.С. Широкова Е.А., Будтов В.П., Спивак С.И., Монаков Ю.Б. // ДАН. 1999. Т. 365. №2. С. 221-224.
- 4 Монаков Ю. Б., Сигаева Н. Н. // Высокомолек. соед. С. 2001. Т. 43 № 9. С.1667-1688.

**THE INFLUENCE OF SURFACE ACIDITY OF ALUMINA  
ON REACTION OF ACETIC ACID AMMONOLYSIS**

**Sidorova O.I.<sup>1</sup>, Galanov S.I.<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>Tomsk State University, Tomsk, Russia

<sup>2</sup>Institute of Petroleum Chemistry, Tomsk, Russia

E-mail: olgasi@mail2000.ru

**ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОСТИ ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ НА  
РЕАКЦИЮ АММОНОЛИЗА УКСУСНОЙ КИСЛОТЫ**

**Сидорова О.И.<sup>1</sup>, Галанов С.И.<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup>Томский государственный университет, Томск

<sup>2</sup>Институт химии нефти СО РАН, Томск

E-mail: olgasi@mail2000.ru

Каталитическую активность оксида алюминия во многих реакциях часто связывают с наличием на его поверхности кислотных центров, концентрация, сила и природа которых могут заметно меняться при введении в оксид алюминия различных добавок. В связи с этим было изучено влияние промотирования  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> фосфорной кислотой на каталитические, кислотные и адсорбционные свойства полученных образцов в реакции синтеза ацетонитрила аммонолизом уксусной кислоты.

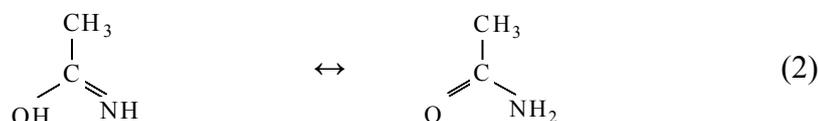


Реакция аммонолиза уксусной кислоты до ацетонитрила, особенно дегидратация промежуточного продукта синтеза ацетамида протекает по кислотно – основному механизму.

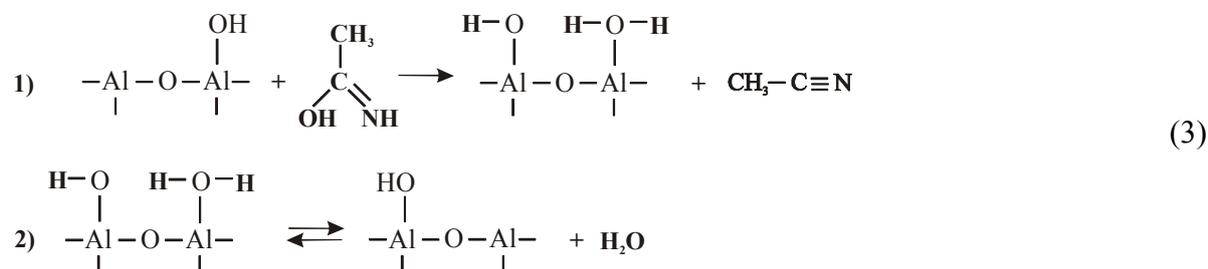
В работах [1] показано, что при одинаковых нагрузках по кислоте увеличение соотношения реагентов (NH<sub>3</sub>:CH<sub>3</sub>COOH) приводит к росту селективности и выхода ацетонитрила, несмотря на уменьшение времени контакта, что связано с обратимостью реакции I (схема 1): повышение парциального давления аммиака сдвигает равновесие в сторону образования ацетамида с последующим образованием ацетонитрила (реакция II), кроме этого аммиак, сорбируясь на катализаторе, вытесняет продукты реакции, в особенности – воду. Изучение влияния промотирующих добавок основной – Ca(OH)<sub>2</sub> и кислотной – H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> природы на каталитические свойства  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> показало, что увеличение основности поверхности ингибирует стадию II (схема) в реакции аммонолиза уксусной кислоты, основной продукт реакции при этом – ацетамид.

## РР-II-63

Промотирование  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  фосфорной кислотой позволяет значительно увеличить селективность и выход ацетонитрила, что может свидетельствовать о том, что промотирование оксида алюминия соединениями кислой природы позволяет селективно влиять на стадию дегидратации ацетамида до ацетонитрила. Методом термопрограммированных десорбции и реакции было показано, что адсорбция уксусной кислоты и аммиака на поверхности оксида алюминия и промотированного фосфорной кислотой  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  происходит на различных центрах. Образующийся промежуточный продукт – ацетамид является слабоамфотерным соединением и может проявлять как основные, так и кислотные свойства, претерпевая таутомерное превращение (схема 2).



Следовательно, на поверхности оксида алюминия и промотированного фосфорной кислотой образца адсорбция и превращение молекулы ацетамида может осуществляться аналогично дегидратации спиртов на кислых контактах:



Методом индикаторного титрования показано, с изменением кислотных свойств поверхности катализаторов при нанесении фосфорной кислоты на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  наблюдается увеличение общей кислотности контактов, при этом происходит перераспределение кислотных центров по силе: наблюдается рост концентрации бренстедовских кислотных центров ( $3.3 \geq \text{H}_0 > 2.0$ ) с 12.7 (для  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) до 99.0 мкмоль<sub>бензиламина</sub>/Г<sub>кат</sub> (6 мас.%  $\text{H}_3\text{PO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) и снижение количества сильнокислотных центров (кислотных центров Льюиса) ( $2.0 \geq \text{H}_0$ ) с 62.1 до 19.0 мкмоль<sub>бензиламина</sub>/Г<sub>кат</sub>, соответственно. При этом в реакции дегидратации ацетамида на 6 мас.%  $\text{H}_3\text{PO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  наблюдается увеличение конверсии ацетамида и выхода ацетонитрила до 99.9 %. Кроме этого, побочная реакция декарбоксилирования уксусной кислоты до ацетона и продуктов уплотнения (ПУ)

происходит на сильнокислотных (льюисовских) центрах  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Фосфорная кислота, как мы считаем, адсорбируется и взаимодействует с катионами алюминия (льюисовскими кислотными центрами) и блокирует центры ответственные за образование продуктов уплотнения, что позволяет снизить % ПУ образцов с 0.040 ( $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) до 0.017 % (6 мас.%  $\text{H}_3\text{PO}_4/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ).

Таким образом, нанесение фосфорной кислоты на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , увеличивая бренstedовскую кислотность катализатора, позволяет ускорить или максимально быстро достичь равновесия в реакции II (схема 1) аммонолиза уксусной кислоты, что приводит к росту конверсии, селективности и выхода ацетонитрила, при этом в процессе промотирования блокируются центры образования ПУ, снижая степень зауглероживаемости образцов.

**FORMATION OF 2-METHYL-1,4-NAPHTHOQUINONE (VITAMIN K<sub>3</sub>) BY REACTION OF DIENE SYNTHESIS USING SOLUTIONS OF Mo-V-PHOSPHORIC HETEROPOLY ACIDS AS BIFUNCTIONAL CATALYSTS**

**Simonova M.V., Zhizhina E.G., Russkih V.V.<sup>1</sup>, Matveev K.I.**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia

<sup>1</sup>Vorozhtsov Novosibirsk Institute of Organic Chemistry SB RAS, Novosibirsk, Russia

E-mail: smv@catalysis.nsk.su

**ПОЛУЧЕНИЕ 2-МЕТИЛ-1,4-НАФТОХИНОНА (ВИТАМИНА K<sub>3</sub>) ПО РЕАКЦИИ ДИЕНОвого СИНТЕЗА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАСТВОРОВ Mo-V-ФОСФОРНЫХ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТ КАК БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ**

**Симонова М.В., Жижина Е.Г., Русских В.В.<sup>1</sup>, Матвеев К.И.**

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

1Новосибирский институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН,  
Новосибирск

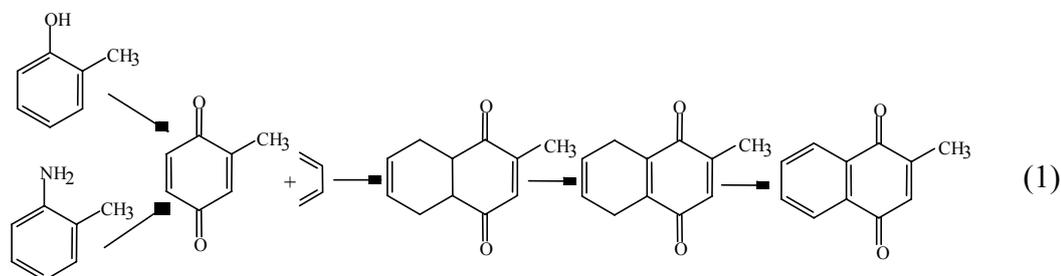
E-mail: smv@catalysis.nsk.su

Гетерополикислоты (ГПК) используются в процессах получения хинонов как катализаторы окисления, так и как кислотные катализаторы. Например, Mo-V-фосфорные ГПК ( $H_{3+x}PMo_{12-x}V_xO_{40}$ , ГПК-х), обладающие свойством обратимой окисляемости, являются катализаторами окисления кислородом 2,3,5-триметилфенола [1] и 2-метилнафтола-1 [2] в соответствующие пара-хиноны. При окислении фенолов бензольного ряда в присутствии ГПК в качестве окислителя возможно использовать  $H_2O_2$  [3]. Примером использования ГПК в качестве кислотного катализатора является способ получения 9,10-антрахинона путем дегидратации о-бензоилбензойной кислоты в присутствии  $H_3PW_{12}O_{40}$  и  $H_3PMo_{10}V_2O_{40}$  [4]. В работе [5] по реакции Дильса-Альдера в присутствии  $H_3PW_{12}O_{40}$  и  $Se_{0,87}H_{0,4}PW_{12}O_{40}$  в качестве кислотных катализаторов при конденсации 1,4-нафтохинона с 2,3-диметил-1,3-бутадиеном был синтезирован 2,3-диметил-1,4,4а,9а-тетрагидроантрахинон-9,10 (выход 70-80%). Его дальнейшего окисления не происходило, поскольку W-P ГПК не обладают окислительными свойствами.

В нашей работе [6] показано, что растворы ГПК-х можно использовать в качестве бифункциональных катализаторов: катализаторов кислотно-каталитических реакций и катализаторов окисления. Например, в растворах ГПК-х в атмосфере 1,3-бутадиена удается получить 9,10-антрахинон, исходя из 1,4-нафтохинона или из гидрохинона.

Реакцию Дильса-Альдера и процессы окисления удается осуществить в *одной технологической стадии*.

В настоящей работе мы предприняли попытку получить витамин К<sub>3</sub> (2-метил-1,4-нафтохинон, менадион, МД) из таких доступных субстратов, как 2-метилфенол или 2-метиланилин, используя в качестве катализаторов растворы ГПК-х (схема 1).



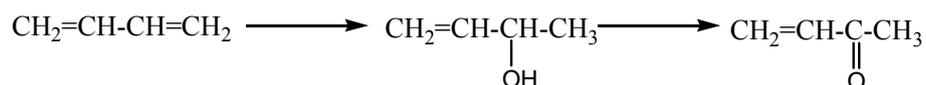
Согласно этой схеме, при введении указанных субстратов в раствор ГПК-х в атмосфере 1,3-бутадиена сначала происходит их окисление в 2-метил-1,4-бензохинон, который далее конденсируется с 1,3-бутадиеном по реакции Дильса-Альдера. На заключительном этапе ГПК-х окисляет полученные аддукты диенового синтеза. Отличительной особенностью новых процессов является то, что они проходят в *одну технологическую стадию*, а экологичность процесса обеспечивается способностью катализатора (ГПК-х) к многократной регенерации кислородом с полным восстановлением его свойств [7]. К настоящему моменту принципиально показано, что процесс (1) *идет* в растворах ГПК-х. Максимальный выход менадиона, который удалось получить из 2-метиланилина и из 2-метилфенола пока составляет 30%.

С целью оптимизации процесса (1) проведено его постадийное исследование. Установлено, что основной вклад в образование побочных продуктов вносит 1-стадия – окисление субстрата. В случае *о*-крезола, являющегося очень реакционноспособной молекулой, наблюдалось образование большого количества конденсированных побочных продуктов (смол). В случае же *о*-толуидина невысокий выход определен тем, что параллельно с образованием менадиона по схеме 1 на первом этапе процесса происходит образование политолуидина вследствие окислительной полимеризации *о*-толуидина. Черный осадок полимера далее частично растворяется, окисляясь в 2-метил-1,4-бензохинон. Отметим также, что политолуидин, образующийся при окислении толуидина, может быть отделен от реакционной смеси, и окислен в 2-метил-1,4-бензохинон, а затем снова введен в реакцию по схеме 1. Важно ещё и то, что политолуидин, как и полианилин, является ценным продуктом.

## РР-II-64

Показано, что окисление аддукта диенового синтеза (2-метил-5,5a,8,8a-тетрагидро-1,4-нафтохинона) в МД идет с высоким выходом (97%) без образования смол при 60-90°C.

Найден ряд побочных реакций 1,3-бутадиена, протекающих в растворах ГПК-х в отсутствие других субстратов. Анализ продуктов показал, что с незначительными скоростями идет гидратация 1,3-бутадиена с образованием 2-бутен-2-ола и его дальнейшее превращение в 3-бутен-2-он.



В незначительных количествах образуются линейные разветвленные кислородсодержащие продукты полимеризации 1,3-бутадиена (молек. массы 123, 165, 166). Общее количество побочных продуктов из 1,3-бутадиена в процессе диенового синтеза в растворах ГПК-х не превышает 2-3%.

Таким образом, принципиально показано, что ГПК-х можно использовать в качестве бифункциональных катализаторов в процессах получения витамина К3 из 2-метилфенола или 2-метиланилина. Несмотря на невысокий выход (до 30%), новый способ привлекателен тем, что синтез менадиона осуществляется с использованием доступного сырья, и многостадийный процесс протекает в одну технологическую стадию. Регенерируемость растворов ГПК-х кислородом открывает перспективы разработки эффективных способов получения витамина К3 в присутствии ГПК-х. В настоящее время исследуются и другие возможные пути увеличения выхода менадиона путем оптимизации условий всех этапов процесса схемы (1) и модификации исходных субстратов.

### Литература:

- [1] Матвеев К.И., Жижина Е.Г., Одяков В.Ф. Способ получения 2,3,5-триметил-1,4-бензохинона и катализатор для его осуществления. Патент РФ № 2165406.
- [2] Матвеев К.И., Жижина Е.Г., Одяков В.Ф. Способ получения 2-метил-1,4-нафтохинона и катализатор для его осуществления. Патент РФ № 2162837
- [3] Shimizu M., Orita H., Hayakawa T., Takehira K. // Tetrahedron Letters. 1989. V. 30. N. 4. P. 471-474.
- [4] Tesser R., Serio M.D., Ambrosio M., Santacesaria E. // Chemical Engineering Journal. 2002. V. 90. N. 1-2. P. 195-201.
- [5] Meuzelaar G.J., Maat L., Sheldon R.A., Kozhevnikov I.V. // Catalysis Letters. - 1997. V. 45. N 3-4. - P. 249-251.
- [6] Жижина Е.Г., Симонова М.В., Русских В.В., Матвеев К.И. // Катализ в промышленности. - 2005. № 1. - С. 12-17.
- [7] Жижина Е.Г., Одяков В.Ф., Симонова М.В., Матвеев К.И. // Кинетика и катализ. - 2005. Т. 46. № 3.- С. 380-389.

**POLYMERIZATION OF ISOPRENE UNDER THE INFLUENCE OF  
TITANIUM-MAGNESIUM CATALYSTS****Smetannikov O.V., Chinova M.S., Mushina E.A., Podolsky Yu.Ya., Antipov E.M.,  
Frolov V.M.**A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis RAS, Moscow, Russia  
e-mail: mushina@ips.ac.ru**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ИЗОПРЕНА ПОД ВЛИЯНИЕМ ТИТАН-МАГНИЕВЫХ  
КАТАЛИЗАТОРОВ****Сметанников О.В., Чинова М.С., Мушина Е.А., Подольский Ю.Я.,  
Антипов Е.М., Фролов В.М.**Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва  
E-mail: mushina@ips.ac.ru

Уникальные термопластичные свойства натуральной гуттаперчи – способность размягчаться и переходить в пластическое состояние при повышенных температурах, сохранять заданную форму после охлаждения до комнатной температуры, ограниченные ресурсы натурального продукта стимулировали исследования в области получения синтетической гуттаперчи (транс-1,4-полиизопрена). Нами разработан оригинальный способ получения гуттаперчи полимеризацией изопрена на титан-магний-содержащих каталитических системах. Полимеризация осуществлялась в алифатических растворителях в присутствии каталитической системы, состоящей из хлоридов титана, осажденных на мелкодисперсном дихлориде магния (катализатор I), или в присутствии той же системы, нанесенной на силикагель (катализатор II). В качестве сокатализатора использовали триалкилалюминий. Процесс полимеризации проводили при 30-65°C, мольном соотношении сокатализатор/катализатор 10-30 моль/моль и концентрации изопрена в реакционной среде от 0,5 до 2 моль/л.

Изучено влияние содержания титана в катализаторе на его активность. При полимеризации изопрена на катализаторе I наблюдается падение конверсии мономера с увеличением содержания Ti от 2,4 до 6 мас. %. При увеличении содержания титана в катализаторе II с 0,4 до 0,8 мас. % наблюдается рост конверсии изопрена до 86%; дальнейшее повышение содержания титана на SiO<sub>2</sub> приводит к падению конверсии. Влияние содержания титана в катализаторах I или II на эффективность каталитической системы свидетельствует об активной роли носителя в механизме действия катализатора.

## РР-II-65

Показано, что изменение параметров процесса полимеризации в широких пределах не оказывает влияния на содержание транс-1,4-звеньев в полиизопрене. Это свидетельствует о высокой стабильности и стереоспецифичности действия активных центров. Структура синтезированного полиизопрена исследовалась методами ИК-спектроскопии, ДСК и рентгеноструктурного анализа.

Рентгенограммы насцентного транс-1,4-полиизопрена свидетельствуют о том, что полимер имеет  $\alpha$ -моноклинную кристаллическую модификацию. Все дифракционные рефлексы насцентного полимера соответствуют только  $\alpha$ -полиморфе транс-1,4-полиизопрена, со следующими параметрами элементарной ячейки:  $a = 8,03 \text{ \AA}$ ,  $b = 6,34 \text{ \AA}$ ,  $c = 8,801 \text{ \AA}$ ,  $\beta = 103^\circ$ . Степень кристалличности полимера составляет около 80%.

По ДСК-термограммам транс-1,4-полиизопрена при первом нагревании температура плавления образца близка к  $70^\circ\text{C}$ , что также указывает на  $\alpha$ -моноклинную кристаллическую модификацию насцентного полимера. Плавление и последующая кристаллизация приводят к образованию  $\beta$ -кристаллической модификации (второе нагревание) с температурой плавления около  $50^\circ\text{C}$ .

Газофазная полимеризация изопрена проводилась на катализаторе II, содержащем 0,8 мас. % титана, в стеклянном реакторе при поддержании постоянного давления. Выход полимера – 3,2 кг на г титана. Содержание транс-звеньев в полимере – 97%.

Синтезированный транс-1,4-полиизопрен был использован для изготовления композитов медицинского назначения.

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (2005-6 05-03-32535 и 04-03-080068-ОФИ).

**THE FIRST EXAMPLE OF THE LIGAND-FREE CATALYST FOR THE HECK  
REACTION WITH CHLOROBENZENE**

**Smirnov V.V., Schmidt A.F., Koehler K.<sup>1</sup>**

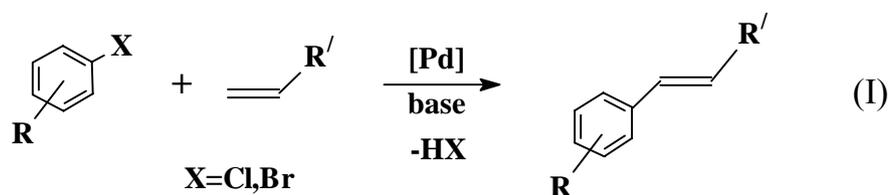
Department of Chemistry, Irkutsk State University, Irkutsk, Russia,

<sup>1</sup>Technische Universitaet Muenchen, Department of Chemistry, Lichtenbergstr. 4, D-85747

Garching, Germany

E-mail: aschmidt@chem.isu.ru

The Heck reaction (I) is a perspective route to substituted alkenes [1]. Recent attention of chemists was focused on a search for catalytic systems capable of activation of more accessible chloro- and bromoarenes (see review [2]). The low reactive ability of chloroarenes is the main reason of insufficient activity of the traditional catalytic systems in the Heck reaction (I).

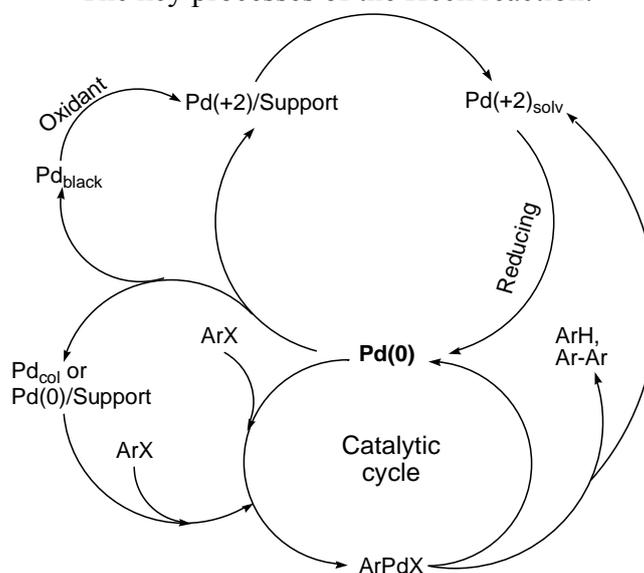


The high activity of homogeneous “ligand-free” catalyst ( $\text{Pd}(\text{OAc})_2$  or  $\text{PdCl}_2$ ) in the Heck reaction with arylbromides has first been demonstrated in [3]. Unfortunately, such an approach was not successful for aryl chlorides.

Based on the obtained results and on the data in literature the scheme of the Heck reaction catalytic cycle and processes of the catalyst transformation associated with it, can be assumed (Scheme).

Scheme

The key processes of the Heck reaction.



## PP-II-66

The above scheme of the catalyst deactivation-regeneration makes it possible to suggest a number of methods for enhancement of the catalytic system efficiency: the application of catalytic quantities of reducing agent for the Pd recovery from nonactive oxidated state; an increase of aryl halogenide concentration for the more successful competition of the oxidative addition with the aggregation and for Pd recovery into catalytic cycle from a possible colloidal state; a decrease of catalyst concentration to build up an added barrier to the catalyst agglomeration; the use of oxidizing agent for the oxidation of “dead” Pd(0) agglomerates to a state from which Pd could be involved in catalysis again. The use of our approach for the reaction of chlorobenzene with styrene (i.e. application of the chlorobenzene excess, catalytic quantities of reducing agent and Pd low concentration simultaneously) has first provided the sufficiently high yield of stilbene in the presence of ligand-free homogeneous catalyst at 140 °C (see Table).

Table

Heck coupling of PhX with styrene catalyzed by PdCl<sub>2</sub> (0,1 mol %) in NMP

Run	ArX	ArX/Styrene	HCOONa/Pd	Time, h	Yield of <i>trans</i> -Stilbene,%	Yield of Benzene,%
1	PhBr	1:1	---	5	96	3
2	PhCl	1:1	9	17	10	4
3	PhCl	2:1	---	17	19	5,5
4	PhCl	2:1	9	17	52	6
5	PhCl	3:1	9	17	71	7
6	PhCl	4:1	9	17	75	8,5

Ca(OH)<sub>2</sub> as base, NBu<sub>4</sub>Br as additive, Air atmosphere.

### Acknowledgments

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (project no. 05-03-32222)

### References:

- 1 Beletskaya, I. P.; Cheprakov, A. V. Chem. Rev. 2000, 100, 3009.
- 2 N.J. Whitcombe, King Kuok Hii (Mimi), S. E. Gibson, Tetrahedron. 2001, 57, 7449-7476.
- 3 (a) A. H. M. de Vries, J. M. C. A. Mulders, J. H. M. Mommers, H. J. W. Henderickx, J. G. de Vries Org. Letters 2003, 5, 3285 (b) A. F. Schmidt, V. Smirnov J. Mol. Catal. A: Chem. 2003, 203, 75; (c) Q. Yao, E. P. Kinney, Z. Yang // Org. Chem. 2003, 68, 7528-7531

**CATALYTIC OXIDATION OF THIOLS IN THE PRESENCE OF MONO- AND POLYFUNCTIONAL NITROGEN CONTAINING DONORS****Smirnov V.V., Tarkhanova I.G., Gantman M.G.**

Chemistry Department, Moscow Lomonosov State University, Moscow, Russia

E-mail: Mike\_Gantman@mail.ru

**КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ МЕРКАПТАНОВ В ПРИСУТСТВИИ МОНО- И ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ДОНОРОВ****Смирнов В.В., Тарханова И.Г., Гантман М.Г.**

Химический факультет, Московский государственный университет

им. М.В. Ломоносова, Москва

E-mail: Mike\_Gantman@mail.ru

Катализаторы на основе комплексов меди с донорными азотсодержащими лигандами активны в окислении органических соединений серы [1]. Природа моно- и полифункциональных донорных соединений оказывает сильное влияние на скорость каталитического окисления меркаптанов в неполярной органической среде в присутствии индивидуальных и гетерогенизированных комплексов меди. В качестве тестовой реакции изучено превращение додецилмеркаптана в соответствующий дисульфид в среде изооктана при комнатной температуре. Восстановительные свойства органических компонентов каталитической системы соединений характеризовали способностью окисляться в присутствии четыреххлористого углерода. Наибольшую способность к окислению в мягких условиях проявили ароматические аминспирты близкого к эфедрину строения, наименьшую - четвертичные аммониевые соли, окисляющиеся  $CCl_4$  лишь при температуре выше  $150\text{ }^{\circ}C$ . Каталитическая активность в окислении меняется антибатно скорости окисления донорного компонента. Для комплексов с донорными лигандами, обладающими максимальной реакционной способностью в окислении, каталитическая активность не наблюдалась не только при комнатной, но и при повышенной температуре ( $100\text{ }^{\circ}C$ ). Так, например, ароматические аминспирты и амины полностью подавляют активность гомогенных катализаторов на основе двухвалентной меди, активность гетерогенных систем уменьшалась в меньшей степени. Ингибирующее действие сильных доноров связано с дополнительной стабилизацией иона  $Cu(II)$  и, соответственно, торможением его восстановления до меркаптида  $Cu(I)$  – необходимой стадии окисления меркаптана. Четвертичные

## РР-II-67

аммонийные соли ингибируют каталитическую активность медьсодержащих гомогенных катализаторов лишь частично и практически не влияют на активность иммобилизованных катализаторов.

В качестве донорной добавки к гомогенным и гетерогенным каталитическим системам использовали также силохром, модифицированный аминопропильными группами. При добавлении указанной добавки в гомогенные растворы наблюдалось заметное уменьшение активности и стабильности катализаторов. В случае гетерогенных систем активность и стабильность катализатора снижались незначительно.

Обсуждается механизм промотирующего действия исследованных доноров в гомогенных каталитических процессах, а также проведен сравнительный анализ их роли в гомогенных и гетерогенных процессах.

### Литература:

- 1 Коновалов А.В., Смирнов В.В., Коновалов В.П., Тарханова И.Г. Евразийский патент № 005122 от 30.12.2004

**N-ALKANES CONVERSION IN THE PROCESS OF HYDROREFINING OF THE MIDDLE DISTILLATE FRACTIONS OVER ZEOLITE CATALYSTS****Smirnov V., Irisova K., Talisman E., Babynin A.<sup>1</sup>, Akhmatdinov Sh.<sup>1</sup>, Shaikhetdinov R.<sup>1</sup>**

JSC «KATAKHIM Company», Moscow, Russia  
PSC «TAIF-NK», Nizhnekamsk, Russia  
E-mail: Vanina\_KM@taifnk.ru

**ПРЕВРАЩЕНИЯ Н-АЛКАНОВ В ПРОЦЕССЕ ГИДРООБЛАГОРАЖИВАНИЯ СРЕДНЕДИСТИЛЛЯТНЫХ ФРАКЦИЙ НА ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ****Смирнов В.К., Ирисова К.Н., Талисман Е.Л.,  
Бабынин А.А.<sup>1</sup>, Ахматдинов Ш.Т.<sup>1</sup>, Шайхетдинов Р. Н.<sup>1</sup>**

ООО «Компания КАТАХИМ», Москва  
<sup>1</sup>ОАО «Нижнекамский НПЗ», Нижнекамск  
E-mail: Vanina\_KM@taifnk.ru

Среди эксплуатационных характеристик моторных топлив большое значение имеют показатели, характеризующие их низкотемпературные свойства. Эти показатели зависят от углеводородного состава топлива, в частности от содержания в нем углеводородов с высокой температурой плавления.

В среднедистиллятных фракциях самой представительной группой с высокими температурами плавления являются нормальные парафиновые углеводороды (н-алканы). Причем температура плавления н-алканов монотонно повышается с увеличением их молекулярной массы, а температура плавления изо-алканов существенно зависит от числа боковых цепей и их расположения. Наиболее низкие значения температуры плавления имеют изо-алкановые углеводороды, имеющие несимметричное разветвленное строение.

Наиболее рациональным путем улучшения низкотемпературных характеристик среднедистиллятных топливных фракций является применение гидрокаталитических превращений н-парафиновых углеводородов в их изомеры.

Реализация этих процессов всегда сопровождается нежелательными побочными реакциями, в том числе крекинга, циклизации, ароматизации.

В настоящей работе приведены результаты исследований превращения индивидуального н-парафина (н-додекана) на цеолитсодержащих катализаторах различных модификаций.

## РР-II-68

Показано, что направление процесса превращения парафиновых углеводородов зависит главным образом от соотношения активности кислотной и гидрирующе-дегидрирующей составляющих, используемого в данном процессе катализатора.

Для исследования влияния состава гидрирующе-дегидрирующей и кислотной составляющих на селективность превращения *n*-алканов, содержащихся в среднестиллятных фракциях, мы синтезировали образцы бифункционального катализатора, различающиеся между собой:

- содержанием и составом кислотной составляющей,
- составом гидрирующе-дегидрирующей составляющей.

В качестве цеолита использовали порошки ZSM-5 российского промышленного производства.

Функциональные свойства катализаторов оценивали по конверсии *n*-додекана и степени его превращения в другие классы углеводородов (изо-алканы, ароматические, нафтеновые, непредельные).

На основании анализа результатов проведенных исследований выбран оптимальный состав катализатора изомеризации среднестиллятных фракций, испытания которого проведены на реальном сырье при технологических параметрах, соответствующих регламенту эксплуатации секции 300 комплекса гидроочистки средних дистиллятов Нижнекамского НПЗ.

Результатом данной работы является разработка конкретной каталитической системы для гидрооблагораживания сырья Нижнекамского НПЗ с целью получения компонентов зимнего дизельного топлива со сверхнизким содержанием серы.

SYNTHESIS, ACID-BASE PROPERTIES AND MECHANISM OF ALKYLATION  
REACTION OF ISOMERIC DITETRAZOLYL BENZENES

Solov'eva Yu.N., Popova E.A., Pecherina T.V., Ivanova A.V., Trifonov R.E.,  
Yakovlev V.M., Popov E.V., Ostrovskii V.A.

St.-Petersburg State Institute of Technology (Technical University), St. Petersburg, Russia  
E-mail: rost\_trifonov@mail.ru

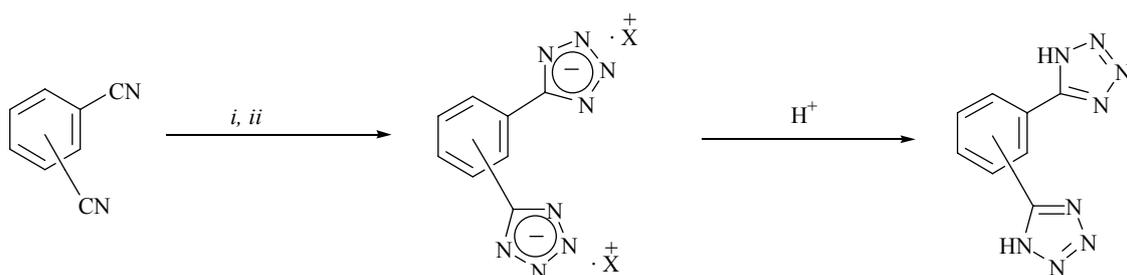
СИНТЕЗ, КИСЛОТНО-ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА И МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ  
АЛКИЛИРОВАНИЯ ИЗОМЕРНЫХ ДИТЕТРАЗОЛИЛБЕНЗОЛОВ

Соловьева Ю.Н., Попова Е.А., Печерина Т.В., Иванова А.В.  
Трифонов Р.Е., Яковлев В.М., Попов Е.В., Островский В.А.

С.-Петербургский государственный технологический институт  
(технический университет), Санкт-Петербург  
E-mail: rost\_trifonov@mail.ru

Несмотря на то, что дитетразолилбензолы широко используются в различных отраслях промышленности вот уже несколько десятков лет, физико-химические свойства этих соединений, были исследованы недостаточно.

1,3-Диполярным циклоприсоединением алкиламмоний азида к изомерным дицианбензолам в среде диметилформаида и толуола нами получены соответствующие дитетразолилбензолы (**Ia**, **IIa**, **IIIa**). При проведении реакции в толуоле выходы дитетразолилбензолов оказались выше (80-93%), чем при получении данных соединений в среде диметилформаида (60-70%).

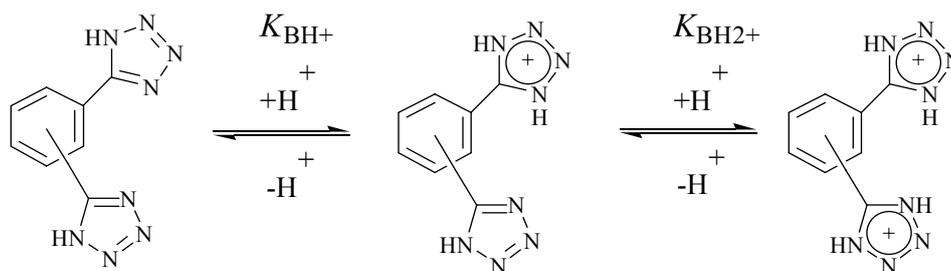


**Ia, IIa, IIIa**

$i = (\text{CH}_3)_2\text{NH}\cdot\text{HCl}$ , ДМФА,  $\text{X} = (\text{CH}_3)_2\text{NH}_2$   
 $ii = (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}\cdot\text{HCl}$ , толуол,  $\text{X} = (\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{NH}$   
**Ia** – 1,2(дитетразол-5-ил)бензол, **IIa** – 1,3(дитетразол-5-ил)бензол,  
**IIIa** – 1,4(дитетразол-5-ил)бензол

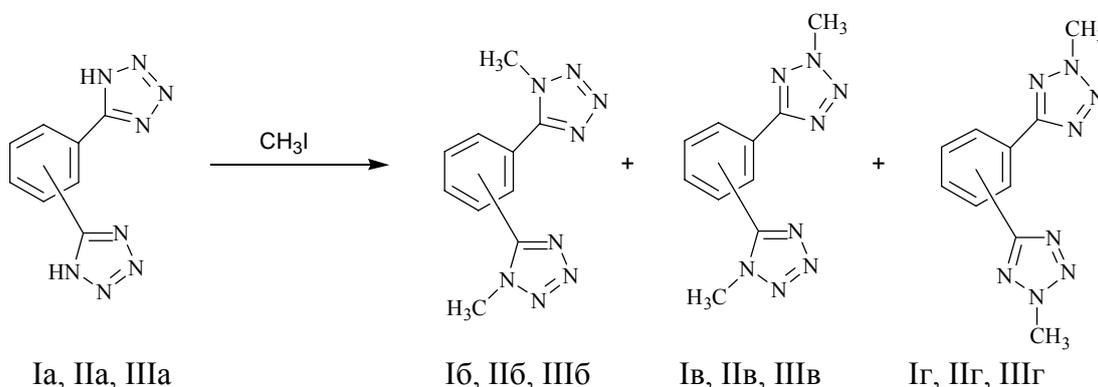
Спектрофотометрическим методом исследована основность данных соединений в водных растворах серной кислоты.

РР-II-69



Как было установлено, дитетразолилбензолы являются слабыми органическими основаниями. Показатели констант основности данных соединений были рассчитаны по методу Эйтса-МакКлелланда с применением методов статистической обработки данных ( $pK_{BH^+}$   $-2.5 \div -3.0$ ,  $pK_{BH_2^+}$   $-3.8 \div -4.9$ ). При расчетах первой константы протонизации использовали функцию кислотности  $H_0$ , вторая константа основности рассчитана с использованием функций кислотности  $H_0$  и  $H_+$ . Наименее основным среди рассматриваемых соединений является 1,3-дитетразолилбензол (**IIa**). Его величина  $pK_{BH^+}$  ниже на 0.3 ед. по сравнению с другими изомерами.

Разработана методика (ВЭЖХ) контроля скорости и региоселективности алкилирования всех изомерных дитетразолилбензолов (**Ia**, **IIa**, **IIIa**) йодистым метилом в присутствии триэтиламина в среде ацетонитрила.



На хроматограммах продуктов реакции алкилирования гетероциклов (**Ia**, **IIa**, **IIIa**) присутствуют сигналы всех трех возможных N-метил изомеров (рис. 1).

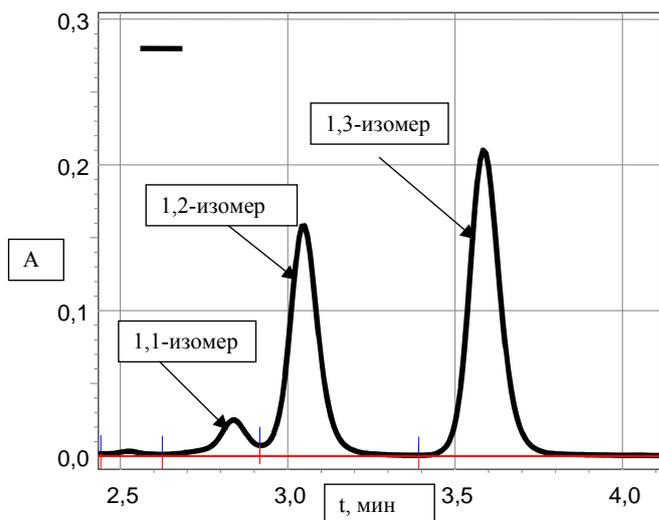


Рис. 1. Хроматограмма продуктов алкилирования 1,2-дитетразол-5-илбензола (**Iб**, **Iв**, **Iг**).

Как можно заметить из рисунка 1, количества образующихся в реакции, изомеров существенно различаются: образование 1,1 – изомера крайне незначительно, в то время как количества 1,2– и 2,2–изомеров сопоставимы между собой.

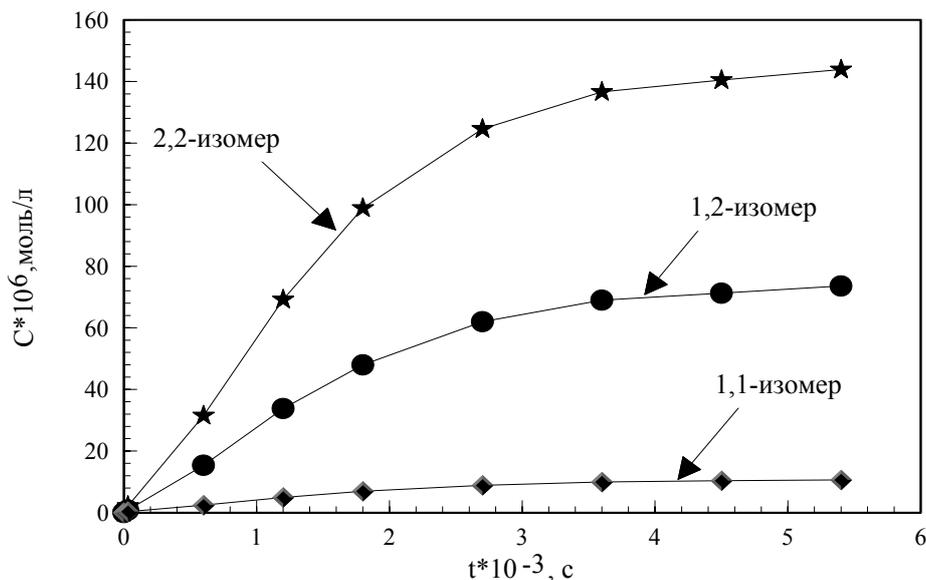


Рис. 2. Зависимость содержания изомеров (**Iб**, **Iв**, **Iг**) в реакционной смеси от времени.

Зависимость количества изомеров (**Iб**, **Iв**, **Iг**) в реакционной массе от времени реакции представляет собой характерную кинетическую кривую (рис 2). Активационные параметры реакции алкилирования изомерных дитетразолилбензолов (**Iа**, **IIа**, **IIIа**) существенно различаются между собой, что говорит о существенном взаимном влиянии тетразольных циклов.

## РР-II-69

На основании результатов настоящей работы можно заключить, что эффективность взаимодействия всех трех изомерных дитетразолилбензолов с электрофильными агентами, характеризуемая константами основности и константами скорости химических реакций, индивидуальна для каждого соединения.

*Работа выполнена с использованием оборудования регионального ЦКП "Материаловедение и диагностика в передовых технологиях" при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 05-03-32366).*

**INFLUENCE OF THE PROTON DONOR COMPOUNDS ON THE MECHANISM OF  
FORMATION AND PROPERTIES OF ACTIVE IN CONVERSION OF  
UNSATURATED CARBOHYDRATES COMPLEXES FOR THE CATALYTIC  
SYSTEMS BASED ON Pd(Acac)<sub>2</sub> AND BF<sub>3</sub>OEt<sub>2</sub>**

**Suslov D.S., Tkach V.S., Ratovskii G.V., Rokhin A.V., Shmidt F.K.**

Chemistry Department, Irkutsk State University, Irkutsk, Russia

E-mail: suslov@bk.ru

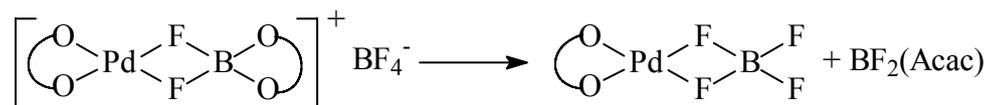
**ВЛИЯНИЕ ПРОТОНОДОНОРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ НА МЕХАНИЗМ  
ФОРМИРОВАНИЯ И СВОЙСТВА АКТИВНЫХ В ПРЕВРАЩЕНИИ  
НЕНАСЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ КОМПЛЕКСОВ В СИСТЕМАХ НА  
ОСНОВЕ Pd(Acac)<sub>2</sub> И BF<sub>3</sub>OEt<sub>2</sub>**

**Суслов Д.С., Ткач В.С., Ратовский Г.В., Рохин А.В., Шмидт Ф.К.**

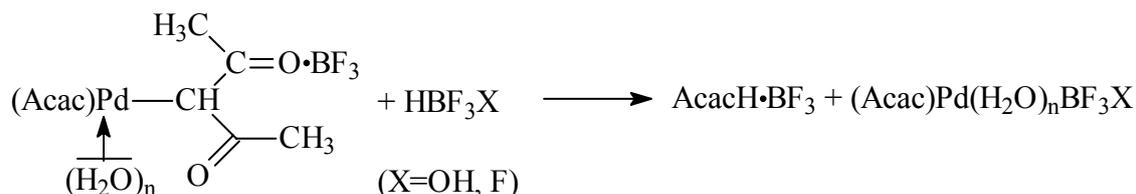
Иркутский государственный университет, химический факультет, Иркутск

E-mail: suslov@bk.ru

Для каталитических систем типа Pd(Acac)<sub>2</sub>/BF<sub>3</sub>OEt<sub>2</sub>, активных в ряде превращений ненасыщенных углеводородов, установлено влияние астехеометрических количеств H<sub>2</sub>O в ароматическом растворителе на маршрут формирования ключевого интермедиата (Acac)PdBF<sub>4</sub>, как продукта завершающего внешнесферный обмен одного из Acac-лигандов на F между Pd(Acac)<sub>2</sub> и BF<sub>3</sub>OEt<sub>2</sub> на заключительном этапе по уравнению:



В присутствии H<sub>2</sub>O скорость формирования интермедиата состава (Acac)PdBF<sub>4</sub> возрастает более чем в 60 раз. Это обусловлено образованием кристаллогидрата состава Pd(Acac)<sub>2</sub>·nH<sub>2</sub>O (n≥0,25), а также – H<sub>2</sub>O·BF<sub>3</sub>. При последующем взаимодействии комплекса палладия с BF<sub>3</sub>OEt<sub>2</sub> образуется интермедиат состава (Acac)Pd(C<sup>3</sup>-Acac·BF<sub>3</sub>)·nH<sub>2</sub>O, а также протекает протолиз связи Pd-C по уравнению:



## РР-II-70

Для получения дополнительной информации о составе и структуре ключевого интермедиата был выделен его аддукт с  $\text{PPh}_3$  состава  $[(\text{Acac})\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2]\text{BF}_4$ . Для комплекса сделан элементный анализ,  $T_{\text{пл}}$ , проведен рентгеноструктурный анализ и сняты спектры ИКС и ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{11}\text{B}$ ,  $^{19}\text{F}$ ,  $^{31}\text{P}$ . По данным РСА к Pd координированы 2 атома O от ацетилацетонатного лиганда и 2 атома P от двух  $\text{PPh}_3$ , лежащих в вершинах плоского квадрата. Анион  $\text{BF}_4^-$  представляет собой несколько искаженный тетраэдр.

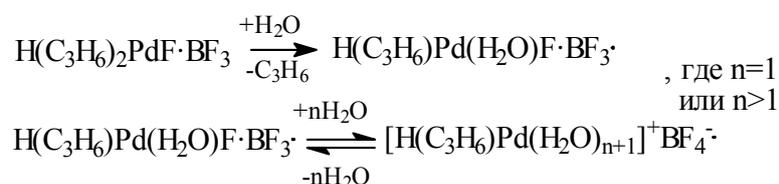
Трансформация ключевого интермедиата состава  $(\text{Acac})\text{PdBF}_4$  в активный комплекс (АК) типа  $\text{HPd}(\text{L}_2)\text{BF}_4$  протекает при участии ненасыщенного углеводорода (L) в результате перегруппировки ацетилацетонатного лиганда при палладии из бидентатной O-формы в монодентатную  $\text{C}^3$ -форму и последующего внедрения ненасыщенного углеводорода по связи Pd-C по уравнению:



На примере процессов ди- и олигомеризации  $\text{C}_3\text{H}_6$  было установлено, что при модифицировании каталитической системы  $\text{Pd}(\text{Acac})_2 + n\text{BF}_3\text{OEt}_2$ , где  $n \geq 20$ , протонодонорными соединениями типа ацетилацетон ( $\text{AcacH}$ ) или  $\text{H}_2\text{O}$ , конверсия пропилена в низкомолекулярные олигомеры  $\text{C}_6\text{H}_{12}-\text{C}_{12}\text{H}_{24}$  возрастает в 3-10 раз.

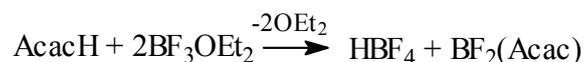
Для выяснения природы наблюдаемого модифицирующего эффекта авторами доклада было изучено взаимодействие ряда протонодонорных соединений, включая  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{AcacH}$ ,  $\text{HBF}_4$ ,  $\text{EtOH}$  с компонентами каталитической системы  $\text{Pd}(\text{Acac})_2 + n\text{BF}_3\text{OEt}_2$ , а также с АК в процессе их функционирования при низкомолекулярной олигомеризации пропилена.

Установлено, что при температурах порядка  $20 \pm 5^\circ\text{C}$  дезактивация АК в процессе олигомеризации пропилена связана с накоплением в реакционном объеме гексенов, как первичных продуктов. При этом наиболее эффективными модифицирующими добавками являются  $\text{AcacH}$  или  $\text{H}_2\text{O}$ . Экспериментально обоснован вывод о том, что, наблюдаемый при этом модифицирующий эффект, обусловлен, прежде всего, координацией  $\text{AcacH}$  или  $\text{H}_2\text{O}$  к палладию в АК, а для  $\text{H}_2\text{O}$  – и частичной ионизацией АК.

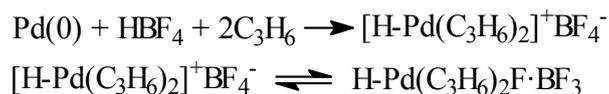


В частности, при оптимизации условий ( $C_{Pd}=2 \cdot 10^{-2}$  моль/л,  $V: Pd \geq 20$ ,  $H_2O: Pd = 9-12$ ,  $t=20^\circ C$ , растворитель-бензол или толуол,  $V_0=25$  мл, время опыта 5 часов) конверсия пропилена в олигомеры в присутствии, например, каталитической системы  $Pd(Acac)_2 + 9H_2O + 20BF_3OEt_2$  возрастает от 100-133 до 1000-1080 моль  $C_3H_6$ /г-ат Pd. При этом наблюдаются увеличение как каталитической активности системы, примерно в 2 раза, так и стабильности – в 5-6 раз.

При относительно высоких температурах ( $50 \pm 5^\circ C$ ) наиболее эффективными модифицирующими добавками являются  $AcacH$  и  $HBF_4$ . Для  $AcacH$  это обусловлено его предварительным превращением в  $HBF_4$ .



Модифицирующая роль непосредственно  $HBF_4$  связана с регенерацией АК, реализуемой при взаимодействии  $HBF_4$  в присутствии пропилена с  $Pd(0)$ , как продуктом термического распада функционирующих АК.



**PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF Pd/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> AND Pd/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> CATALYSTS****Szczepaniak B., Goralski J., Grams J., Turakulowa A.O.<sup>1</sup>, Paryczak T.**Institute of General and Ecological Chemistry, Technical University of Lodz  
ul. Zeromskiego 116, 90-924 Lodz, Poland<sup>1</sup>Chemistry Department, Moscow Lomonosov State University, Moscow, Russia

E-mail: bozensz@mail.p.lodz.pl

The emission of chlorinated wastes to the atmosphere generated by industrial processes contributes to the ozone depletion, smog formation and global warming. Besides, chlorinated compounds are suspected of toxicity and carcinogenic properties affecting human health [1, 2]. Carbon tetrachloride which is widely used in industrial applications as a solvent and cleaning agent is responsible for the destruction of the ozone layer in 10 %. Catalytic hydrodechlorination is an effective method of detoxification of these hazardous wastes due to the transformation into harmless non-chlorinated compounds.

In this reaction systems containing Pd are commonly used. It is believed that CeO<sub>2</sub> promotes noble metal dispersion and increases thermal stability of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support. There is a possibility of an interaction between Pd-CeO<sub>2</sub>, which can modify catalytic properties of catalysts [3].

A series of Pd catalysts was prepared by the incipient wetness impregnation method. Palladium was introduced from PdCl<sub>2</sub> on bioxide supports i.e. CeO<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> and CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Then the samples were calcined in the flow of O<sub>2</sub> at 500°C for 4h and reduced in the flow of H<sub>2</sub> in the same conditions. The activity tests were carried out at 100°C using CCl<sub>4</sub>/H<sub>2</sub> (1:10) reactant mixture. The following methods were used: TPR<sub>H<sub>2</sub></sub>, BET, ICP-AES, XRD and activity tests.

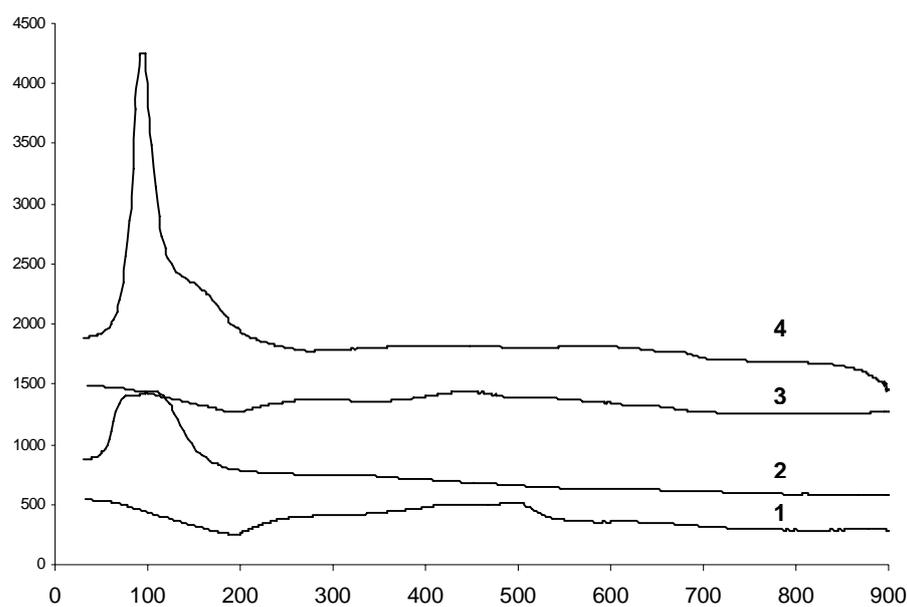
The main products of hydrodechlorination CCl<sub>4</sub> reaction were CH<sub>4</sub> and HCl. The Pd/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> catalysts showed much longer lifetime than Pd/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> systems (see tab). It is probably connected with a smaller change of acidity of CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> support due to the formation of HCl. Velocity of the formation of carbon deposition on Pd/CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is faster in comparison with Pd/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> catalyst. Moreover, for Pd supported CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> systems the specific surface area decreases dramatically after the reaction.

Catalysts	Life time [h]	TOC [%]/h after reaction	BET [m <sup>2</sup> /g]		
			support	Before reaction	After reaction
2%Pd/20%CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,5	1,40	76	58	4
2%Pd/10%CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,5	1,70	72	55	12
2%Pd/20%CeO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	23	0,15	49	17	9
2%Pd/10%CeO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub>	24	0,20	-	-	-

All these measurements prove that Pd/CeO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> catalysts show better catalytic properties in HDC reaction.

In order to explain different catalytic behaviors of the catalysts, TPR<sub>H2</sub> runs were conducted.

a)



b)

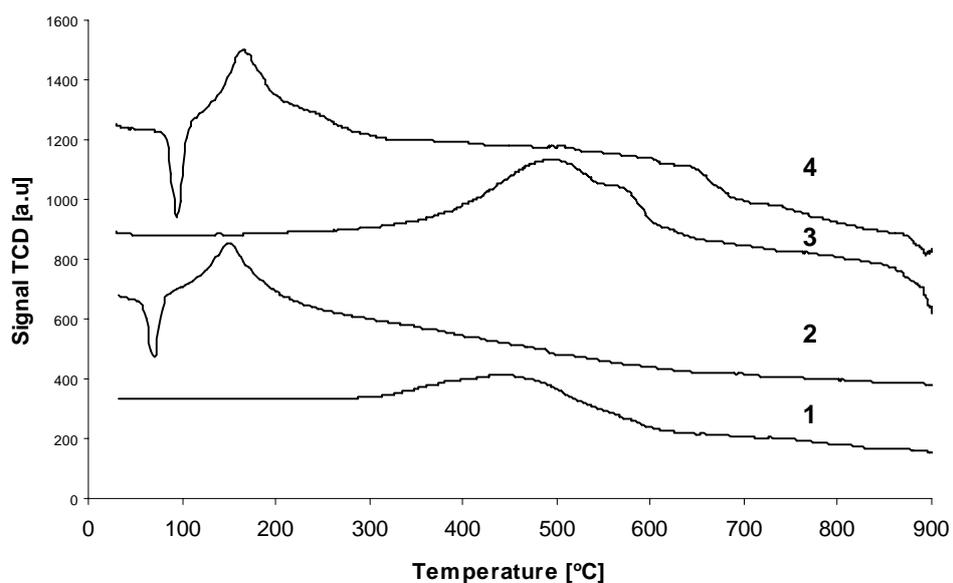


Fig. 1. TPR<sub>H2</sub> profiles for 2%Pd/support catalysts

a) after oxidation at 500 °C for 30min, b) after reoxidation at 500 °C for 30min

1-10%CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2-2%Pd/10%CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3-20%CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 4-2%Pd/20%CeO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

## PP-II-71

For both catalysts after oxidation at 500 °C we can see poorly separated peaks in the range of temperatures 50÷200 °C. This broad peak (curve 2 and 4) is attributed to the reduction of PdO and surface reduction of CeO<sub>2</sub> species. Part of PdO is reduced at room temperature but it is not visible in the figure. The surface reduction of CeO<sub>2</sub> is shifted towards higher temperatures in the case of supports. It means that the presence of Pd facilitates the surface reduction of CeO<sub>2</sub> [4,5]. After reoxidation of catalysts at 500 °C we observe the desorption of hydrogen adsorbed on the metallic palladium. The results indicate sintering of the metal phase.

## Acknowledgement

The financial support of this work by Polish Scientific Research Council (KBN) Grant No. 3 T09B 085 27 is gratefully acknowledged.

### References:

- [1] B. Aristizabal, C. A. Gonzalez, I. Barrio, M. Montes, *J. Mol. Catal. A* 222 (2004) 189.
- [2] B. Heinrichs, P. Delhez, J.-P. Schoebrechts, J.-P. Pirard, *J. Catal.* 172, (1997) 322.
- [3] R. D. Monte, J. Kaspar, *Catal. Today* 100 (2005) 27.
- [4] A. Trovarelli, C. de Leitenburg, G. Dolcetti, J. Llorca, *J. Catal.* 151 (1995) 111.
- [5] H.C. Yao, Y.F. Yu Yao, *J. Catal.*, 86, (1984) 254.

**THE CATALYSIS BY NITROGEN OXIDES OF VARIOUS SUBSTRATES  
OXIDATION BY OXYGEN**

Taltenov A.T., Sarmurzina A.G., Yemelyanova V.S.

Scientific-Research Institute of Novel Chemical Technologies and Materials, Almaty,  
Kazakhstan  
E-mail: rinctm@kazsu.kz

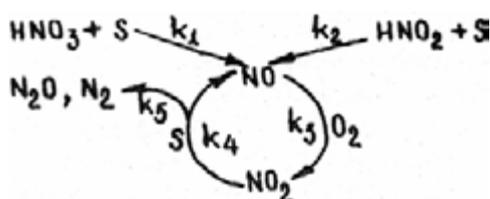
**КАТАЛИЗ ОКСИДАМИ АЗОТА РЕАКЦИЙ ОКИСЛЕНИЯ КИСЛОРОДОМ  
РАЗЛИЧНЫХ СУБСТРАТОВ**

Талтенов А.Т., Сармурзина А.Г., Емельянова В.С.

НИИ Новых химических технологий и материалов, Алматы, Казахстан  
E-mail: rinctm@kazsu.kz

В промышленности органического синтеза при окислении органических соединений очень часто используется азотная кислота. Недостатком азотной кислоты является выделение большого количества оксидов азота. Аналогичный эффект наблюдается при окислительном выщелачивании металлов из сульфидных руд. Практический интерес представляет утилизация в таких процессах оксидов азота (III-V) не как окислителей, а как катализаторов окисления субстратов кислородом.

Окисление различных органических и неорганических субстратов (S) кислородом в присутствии  $\text{HNO}_3$  или  $\text{HNO}_2$  происходит по схеме:



Согласно приведенной схеме, азотная и азотистая кислоты участвуют на стадии иницирования, восстанавливаясь субстратом, образуют каталитическое количество оксида азота (II). Катализ осуществляется двумя радикальными частицами: NO и  $\text{NO}_2$ . Первая активировывает кислород, вторая - субстрат.

Радикальные реакции ограничены только принципом сохранения спина, поскольку неспаренный электрон может реагировать как с занятой, так и со свободной орбиталью в зависимости от того, какая ближе по энергии.

Радикальные процессы приводят к образованию менее прочного аддукта ( $v = 1$ ), имеющего на высшей занятой молекулярной орбитали (ВЗМО) неспаренный электрон. Поэтому они удовлетворяют основным требованиям, предъявляемым к элементарному

## PP-II-72

акту каталитической реакции: низкий потенциальный барьер и невысокая прочность образуемого аддукта. Однако одноэлектронные реакции встречаются относительно редко, поскольку радикальные частицы обладают повышенной энергией, а рекомбинация радикалов не имеет запрета по симметрии и энергетически очень выгодна, так как образующаяся связь стабилизируется за счет спаривания электронов.

Метастабильность кислорода, с одной стороны, объясняется тем, что его высокий окислительный потенциал (1,23 В) реализуется при одновременном переносе двух или четырех электронов, что в отсутствие катализатора маловероятно, а перенос первого электрона происходит с отрицательным потенциалом ( $\varphi^\circ = -0,32$  В). С другой - реакциям свободных триплетных молекул ( $O_2$ ) с синглетными молекулами обычно присущи высокие энергии активации по причине сохранения спина, а перевод молекулы кислорода из триплетного в синглетное состояние требует затраты энергии в 40 ккал/моль. Наличие двух неспаренных электронов придает молекуле  $O_2$  в ее основном состоянии характер бирадикала и, следовательно, реакционные партнеры, склонные к взаимодействию с кислородом, должны быть радикалами или ионами парамагнитных металлов. Взаимодействие оксида азота с кислородом по реакции (2) разрешено по орбитальной и спиновой симметрии.

Процесс включает две медленные стадии:



Общее кинетическое уравнение, описывающее полученные экспериментальные результаты имеет вид:

$$W_{O_2} = \frac{k_1 \cdot S \cdot C_{NO_x} \cdot C_{O_2} \cdot k_2}{k_1 \cdot S \cdot C_{NO_x} + k_2 k_1 \cdot C_{NO_x} \cdot C_{O_2}}$$

Для различных субстратов величины  $k_1$  и  $k_2$  суммированы в таблице 1.

Таблица 1.  
Окисление органических и неорганических соединений кислородом в присутствии оксидов азота

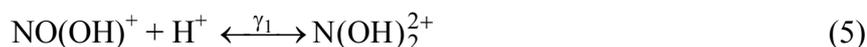
Субстрат	T, K	$k_1$ , л/моль·с	$k_2$ , л/моль <sup>2</sup> ·с
$C_3H_7OH$	330	1,67	$5,4 \cdot 10^6$
$C_4H_9OH$	329	2,2	$5,3 \cdot 10^6$
$C_6H_5CHOH$	330	0,38	$5,6 \cdot 10^6$
$H_2SO_3$	303	7,6	$5,3 \cdot 10^6$
$H_2S$	303	$3,2 \cdot 10$	$5,6 \cdot 10^6$

Результаты демонстрируют тот факт, что величина  $k_1$  зависит от природы субстрата и ее значение тем выше, чем больше донорная способность субстрата. В то же время константа скорости реакции (2) не зависит от природы восстановителя

Реакционная способность раствора  $H_2O - HNO_3 - HClO_4 - O_2$  по отношению к восстановителю очень сильно изменяется при варьировании протонной кислотности раствора. Математически функция  $k_1 = f(a_{H_3O^+})$  описывается уравнением

$$k = \frac{k_3 \cdot \gamma_1 \cdot a_{H_3O^+} + k_4 \cdot \gamma_1 \cdot \gamma_2 \cdot a_{H_3O^+}^2}{1 + \gamma_1 \cdot a_{H_3O^+} + \gamma_1 \cdot \gamma_2 \cdot a_{H_3O^+}^2} \quad (3)$$

Положительное влияние  $a_{H_3O^+}$  на кинетику окисления спирта в изученном растворе мы связываем с наличием равновесий:



Решение уравнения (3) позволило определить величины  $\gamma_1$  и  $\gamma_2$ , а на их основе и другие термодинамические параметры равновесий (4) и (5):

T, K	$\gamma_1$	$\Delta H_1^0$ , кДж/моль	$\Delta S_1^0$ , кДж/моль <sup>-1</sup> /K	$\gamma_2$	$\Delta H_2^0$ , кДж/моль	$\Delta S_2^0$ , кДж/моль <sup>-1</sup> /K
335	$3,9 \cdot 10^{-3}$	58,4	128,33	$1,25 \cdot 10^{-3}$	-45,1	-189,35
343	$7,1 \cdot 10^{-3}$		129,16	$0,78 \cdot 10^{-3}$		-190,19

Анализ электронного строения диоксида азота показывает, что наибольший отрицательный заряд локализован на атомах кислорода, склонных к участию в зарядно-контролируемых взаимодействиях. Поэтому равновесие (4) с зарядным электрофилом носит электростатический характер, движущей силой его является большой выигрыш в энтропии. В результате присоединения первого протона к  $NO_2$  отрицательный заряд на кислороде падает, появляется склонность к ковалентному взаимодействию, при котором большое изменение энтальпии с избытком компенсирует неблагоприятные изменения энтропии.

Для  $NO_2$ ,  $NO(OH)^+$  и  $N(OH)_2^{2+}$  методом ПДП рассчитаны заряды атомов и заселенности орбиталей, а также структуры и энергии низшей свободной молекулярной орбитали (НСМО) (табл. 2.). Из результатов расчета видно, что при переходе от  $NO_2$  к  $N(OH)_2^{2+}$  наибольшие изменения наблюдаются у заряда атома азота и заселенности его

## РР-II-72

$P_x$ -орбитали. Заряд на азоте повышается, а заселенность  $P_x$ -орбитали падает.  $P_x$ -орбиталь составляет основу НСМО реагирующих частиц  $\text{NO}(\text{OH})^+$  и  $\text{N}(\text{OH})_2^{2+}$ , и ее энергия при переходе от  $\text{NO}_2$  к  $\text{N}(\text{OH})_2^{2+}$  падает, и соответственно возрастает реакционная способность, как видно на примере окисления фенолметанола:

	$\text{NO}(\text{OH})^+$	$\text{N}(\text{OH})_2^{2+}$
$k_j$ , л/моль·с	$2,78 \cdot 10^{-1}$	$3,8 \cdot 10^{-1}$

Таблица 2.

Заряды атома азота ( $q$ ), заселенности орбиталей ( $\delta$ ), структура и энергия ( $E$ ) НСМО для  $\text{NO}_{2-n}(\text{OH})_n^n$

$\text{NO}_{2-n}(\text{OH})_n^n$	$q$	$\delta_s$	$\delta_{p_x}$	$\delta_{p_y}$	$\delta_{p_z}$	Структура НСМО	$E_{\text{НСМО}}$
$\text{NO}_2$	0,289	1,936	0,610	1,199	1,066	-0,3 $P_y(\text{N})$ +0,39 $P_y(\text{O})$	-3,27
$\text{NO}(\text{OH})^+$	0,508	1,876	0,393	1,082	1,142	-0,9 $P_x(\text{N})$ -0,41 $P_x(\text{O})$	-10,57
$\text{N}(\text{OH})_2^{2+}$	0,788	1,892	0,149	1,318	0,852	-0,96 $P_x(\text{N})$ +0,19 $P_x(\text{O})$	-17,76

При взаимодействии с водородсодержащими реагентами  $\text{NO}_2$  в лимитирующей стадии отрывает атом водорода реагента с образованием стабильного соединения  $\text{HNO}_2$  с энергией связи 70-80 ккал/моль. Электрофильные свойства диоксида азота и одновременно эффективность его в реакции (1) возрастает при протонировании  $\text{NO}_2$  по (3), (4). Положительно заряженные протонированные радикалы являются более реакционноспособными при отрыве атома водорода. Таким образом, запреты по симметрии и по спину при окислении спиртов кислородом в данном случае снимаются в присутствии двух радикалов:  $\text{NO}$  и  $\text{NO}_2$ . Кислород активируется на первом, на втором активируется субстрат.

**MECHANISM OF CATALYTIC CONVERSION OF MIXTURE OF  
LOW-MOLECULAR HYDROCARBONS  
OVER POLIFUNCTIONAL CATALYSTS**

**Toktabaeva N.Ph., Zakumbaeva G.D., Kubasheva A.Zh., Gorbacheva L.V.**

D.V. Sokolskii Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry MS&HE RK, Almaty,  
Kazakhstan  
E-mail: orgcat@nursat.kz

**МЕХАНИЗМ ПРОЦЕССА ПРЕВРАЩЕНИЯ  
СМЕСИ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ  
НА ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

**Токтабаева Н.Ф., Закумбаева Г.Д., Кубашева А.Ж., Горбачева Л.В.**

Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского МОН РК,  
Алматы, Казахстан  
E-mail: orgcat@nursat.kz

Создание катализаторов для процессов переработки низших парафинов, входящих в состав природного, попутного нефтяного и отходящих газов НПЗ, представляет собой важную задачу современной химической промышленности в связи с необходимостью эффективной утилизации легких углеводородов, сжигаемых на факелах, и защиты окружающей среды.

В работе исследованы цеолитсодержащие системы типа HZSM с соотношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 30$  и содержанием в нем  $\text{Na}_2\text{O}$  менее 0,1 % мас. В приготовленных образцах содержалось 45-48% мас. связующего -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Катализаторы промотированы добавками металлов. Катализаторы испытывали в проточной установке при температурах 400-600 °С, давлении 0,1-0,5 МПа и объемной скорости подачи сырья 100-300 ч<sup>-1</sup>. В качестве сырья использовали реальный сжиженный нефтяной газ (СНГ), состоящий из  $\text{C}_3$ - $\text{C}_4$ -алканов, а также смеси СНГ+пентан, СНГ+гексан, этилен+пентан и этилен+гексан. Анализ газообразного и жидкого катализата осуществлялся на хроматографе «Chrom-5». Поверхность катализаторов определялась по методу БЭТ. Степень науглероженности отработанных катализаторов измерялась на дериватографе Q-1500 Д. Кислотные свойства катализаторов исследовались методом ИК-спектроскопии с использованием аммиака в качестве молекулы зонда.

Конверсия СНГ повышается с увеличением температуры на промотированных цеолитсодержащих катализаторах. При содержании в сырье алканов (% мас.):

## РР-II-73

пропан (30), изобутан (30) и бутан (40) ароматические соединения образуются при 550 °С, конверсия составляет 25%. Добавка (1:1) пентана (гексана) в СНГ снижает температуру реакции до 400-450 °С, в катализате обнаружены н- и изо-алканы C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>, бензол (1-3%) , толуол, этилбензол, ксилолы и C<sub>8+</sub>-углеводороды. Максимальный выход жидких продуктов составляет 10% мас.

Значительную роль в процессе превращения легких углеводородов в ценные продукты играет состав исходной смеси. Присутствие в газообразном сырье олефинов повышает его конверсию в жидкие компоненты моторного топлива. При наличии в сырье пропилена (3%мас.) и изобутилена (8%мас.) жидкая фаза появляется при 500 °С, и в продуктах реакции возрастает доля толуола (36%) и этилбензола (42%). Конверсия - 21%.

Показано, что начиная с 400 °С на Ce/HZSM – катализаторе (0,1%Ce) активно протекает взаимодействие смеси пентана с этиленом (1,5:1) с образованием как газообразных, так и жидких углеводородов. В газообразном катализате в основном присутствуют продукты крекинга (пропан, бутан, изобутилен, H<sub>2</sub> и др.), а также непрореагировавшее сырье. Хроматографический анализ жидких продуктов показал присутствие C<sub>5</sub> – C<sub>8</sub> н- и изо – алканов и ароматических углеводородов. По своему составу жидкий продукт, имеющий желтоватую окраску, представляет собой высокооктановые компоненты бензина. С увеличением температуры от 400 до 550 °С суммарный выход целевых продуктов возрастает примерно в 2 раза, конверсия на катализаторе 0,1% Ce/HZSM достигает 58%. В катализате обнаружено 19,8% бензола, 33,1% толуола, 27,7% этилбензола, 8,8% ксилолов и 9,6% углеводородов C<sub>8+</sub>.

При повышении концентрации церия в составе цеолитсодержащего катализатора от 0,1 до 0,5% активность его увеличивается: степень конверсии пентана в смеси с этиленом растет от 81,2 до 94,3%, выход жидкого катализата повышается от 23,5 до 30,0% (400 °С). Увеличение содержания церия до 1% отрицательно влияет на активность катализатора.

Процесс превращения смеси углеводородов на цеолитсодержащих катализаторах, промотированных церием, сопровождается глубоким их крекингом с образованием поверхностных состояний углерода. Для определения степени науглероживания проведены исследования отработанных катализаторов на дериватографе Q-1500Д. По содержанию кокса катализаторы располагаются в ряд (%): 0,5% Ce/HZSM (7,6) > 0,1% Ce/HZSM (5,5) > 1% Ce/HZSM (2,7). Наблюдается зависимость между степенью

коксообразования и поверхностью катализаторов ( $\text{м}^2/\text{г}$ ): 0,5% Ce/HZSM (301,8%) > 0,1% Ce/HZSM (284,5%) > 1% Ce/HZSM (246,9%).

Методом ИК-спектроскопии при адсорбции  $\text{NH}_3$  на цеолитсодержащем катализаторе, промотированном церием показано, что при 200 °С в ИК спектрах появляется широкая полоса поглощения в области 3700-3000  $\text{см}^{-1}$  с максимумами 3400 и 3320  $\text{см}^{-1}$  и п.п. при 1660, 1600, 1540, 1440,  $\text{см}^{-1}$ . Присутствует полоса поглощения у 1440  $\text{см}^{-1}$ , характерная для бренстедовских центров, и п.п. у 1540  $\text{см}^{-1}$ , которая может быть отнесена к амидной группировке. После вакуумирования в ИК спектрах сохраняются полосы поглощения 3400, 3000, 1600, 1540, 1440  $\text{см}^{-1}$ . Сравнение полос поглощения для катализаторов, промотированного и непромотированного металлом, показывает, что церий локализуется на бренстедовских центрах.

Многообразный состав образующихся продуктов при каталитическом взаимодействии алканов  $\text{C}_3\text{-C}_6$  и смеси  $\text{C}_5 - \text{C}_6$  алканов с этиленом свидетельствует о сложном механизме реакции. На основе данных хроматографического и ИК-спектроскопического анализа продуктов реакции представлены главные направления совместного превращения смеси углеводородов.

1. н-алканы крекируются по С-С и С-Н связям с образованием  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{-C}_4$ -алканов и  $\text{C}_3\text{-C}_4$ -олефинов. В последующем олефины участвуют в процессах изомеризации, дегидроциклизации и гидрирования.

2. Пентан (гексан) на определенных центрах подвергается дегидрированию с образованием олефинов с последующей изомеризацией в изо-алканы. При взаимодействии изо-алканов с этиленом протекает реакция алкилирования с образованием изо-алканов с более высоким молекулярным весом.

3. Механизм образования ароматических соединений из  $\text{C}_2\text{-C}_4$ - алканов можно рассмотреть на примере бензола. Из литературных данных известно, что бензол образуется при тримеризации ацетилена и этилена. Образование этилена с высоким выходом было показано при превращении СНГ на Fe-Mo/SiO<sub>2</sub> катализаторах, где в результате побочной реакции появляются ароматические углеводороды [1].

#### Литература:

- 1 Закумбаева Г.Д., Токтабаева Н.Ф., Бродский А.Р., Кубашева А.Ж., Комашко Л.В., Яскевич В.И. // Нефтехимия, 2004, том 44, № 2, с. 113-118

**MECHANISM OF REACTION OF MICHAEL ADDITION IN BASIC MEDIA IN THE PRESENCE OF QUATERNARY AMMONIA SALTS**

**Torosyan G.H., Hovhanesyan D.N., Cherkezyan A.H., Isakova L.A., Harutyunyan A.**

State Engineering University of Armenia, Yerevan, Armenia

E-mail: gtorosyan@seua.am

**МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ ПО МИХАЕЛЮ В ЩЕЛОЧНЫХ УСЛОВИЯХ В ПРИСУТСТВИИ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ АММОНИЕВЫХ СОЛЕЙ**

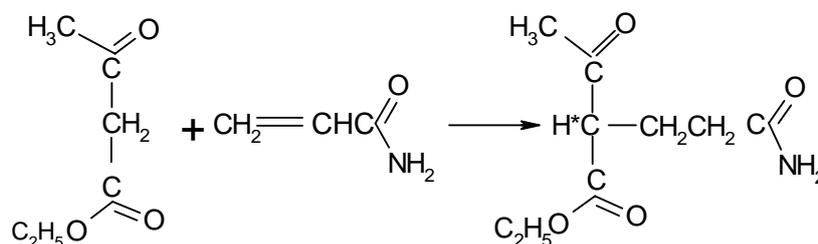
**Торосян Г.О., Оганесян Д.Н., Черкезян А.А., Исакова Л.А., Арутюнян А.**

Государственный Инженерный Университет Армении, Ереван, Армения

E-mail: gtorosyan@seua.am

Ранее нами было показано, что акриламид вступает в конденсацию по Михаелю с ацетоуксусным эфиром в межфазнокаталитической (МФК) системе “твердая фаза-жидкость” [1]. Осуществлено также взаимодействие ацетоуксусного эфира с акриламидом в МФК системе “жидкость-жидкость” [2], с использованием в качестве различных четвертичных аммониевых солей (ЧАС) - катализаторов межфазного переноса.

В настоящем сообщении сделана попытка выяснения механизма реакции. Взаимодействие ацетоуксусного эфира с акриламидом осуществлено при комнатной температуре 25-30 °С.



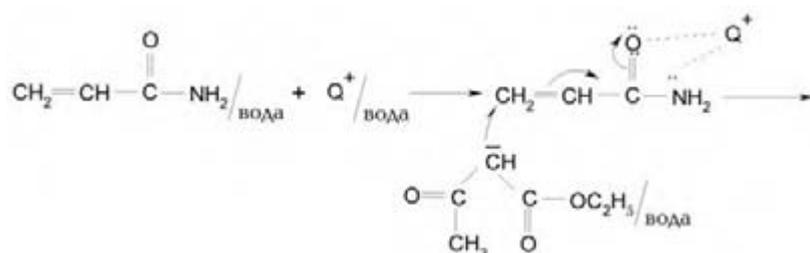
Установлено, что вследствие взаимодействия образуется производное ацетоуксусного эфира с 2-пропионамидной группой, содержащее асимметрический атом углерода.

Проведенные исследования (таблица), а также расчеты константы скорости реакции, показали, что скорость реакции при использовании в качестве катализатора триметилцетил аммоний хлорида (ТМЦАХ) повышается почти в три раза.

Таблица  
Взаимодействие ацетоуксусного эфира с акриламидом в присутствии катализаторов межфазного переноса

№	Катализатор	Продукты присоединения %
1.	-	3.75
2.	$(\text{CH}_3)_4\text{N}^+\text{Cl}^-$ (ТМАХ)	75
3.	$(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Cl}^-$ (ТМБАХ)	80
4.	$(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}^-$ (ТМГАХ)	80
5.	$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}^+\text{C}_5\text{H}_6\text{CH}_2\text{Cl}^-$ (ТЭБАХ)	85
6.	$(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{Cl}^-$ (ТМЦАХ)	95

Известно, что акриламид хорошо растворяется в воде и несколько хуже в органических растворителях. В нашем случае растворителем служит непрореагировавшая часть ацетоуксусного эфира, а образовавшийся анион последнего находится в водной фазе или на границе раздела фаз. Из того факта, что в водной фазе или на границе раздела фаз находятся оба реагента, а также то, что имеет место ускорение реакции в присутствии ЧАС, мы пришли к следующему выводу. На наш взгляд имеет место образование комплекса аммониевой соли с акриламидом, что облегчает нуклеофильную атаку на концевой углеродный атом акриламида образовавшимся в щелочной среде анионом ацетоуксусного эфира:



Необходимо отметить, что анионный ПАВ, как например, додецилсульфонат натрия замедляет ход реакции, хотя выход продукта выше, чем в отсутствие катализатора.

Легкость присоединения органических кислот к акриламиду открывает возможность синтеза множества полифункциональных соединений с первичной амидной группой.

Литература:

- [1] Акопян А.А., Торосян Г.О., ИТУ, 2000, вып. 1, стр. 128-130.
- [2] Торосян Г.О., Алексанян А.Р., Исакова Л.А., Симонян Г.С., Хим. журнал Армении, 2005, в печати.

**KINETICS AND MECHANISMS OF ISOMERISATION OF  
2-ALKOXY-2-ORGANYLTHIOPROPANALS**

**Funtikova E.A., Keiko N.A., Larina L.I.**

A.E. Favorskii Institute of Chemistry SB RAS, Irkutsk, Russia  
E-mail: keiko@irioch.irk.ru

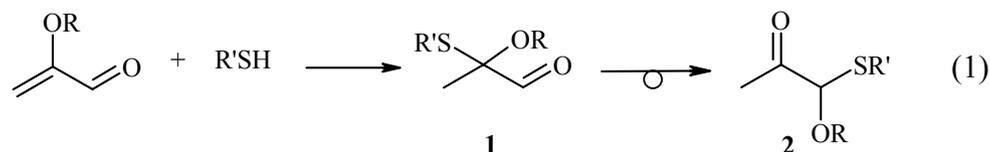
**КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМЫ ИЗОМЕРИЗАЦИИ  
2-АЛКОКСИ-2-ОРГАНИЛТИОПРОПАНАЛЕЙ**

**Фунтикова Е.А., Кейко Н.А., Ларина Л.И.**

Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН, Иркутск  
E-mail: keiko@irioch.irk.ru

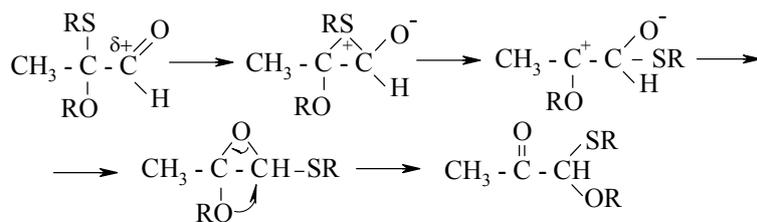
2-Оксопропаналь (метилглиоксаль) рассматривается как канцеростатик и регулятор роста клеток в биологических системах [1]. Его взаимодействие с глиоксалазной системой *in vivo* начинается с присоединения сульфгидрильной группы глутатиона ( $\gamma$ -глутамилцистеинилглицина, GSH) к альдегидной группе с образованием полутиоацетала метилглиоксаля [2, 3]. Аналогично полутиоацеталь метилглиоксаля образуется при атаке HS-группы цистеина на альдегидную группу метилглиоксаля [4].

По реакции 2-алкоксипропеналей с меркаптанами нами получены структурные аналоги описанных выше полутиоацеталей метилглиоксаля (**1**) [5].



R = Et, Me; R' = Bu, Ph, CH<sub>2</sub>=CH-CH<sub>2</sub>, PhCH<sub>2</sub>

Неожиданным свойством их оказалась способность самопроизвольно изомеризоваться в 1-алкокси-1-органлтиопропаноны (**2**) при стоянии. В литературе нет примеров, где бы переацетализация происходила между вициально расположенными карбонилами. В отсутствие катализатора перегруппировка протекает медленно, ее кинетика подчиняется правилам реакции первого порядка (константа скорости для 2-бутилтио-2-этоксипропенала –  $3,5 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ , для 2-метокси-2-фенилтиопропенала –  $2,1 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$ ) [6]. Это позволило считать реакцию мономолекулярной и предложить следующий внутримолекулярный механизм превращения:



Изомеризация (1) ускоряется в присутствии кислот (La(OTf)<sub>3</sub>, CF<sub>3</sub>COOH, *p*-TsOH). В этом случае для получения представлений о механизме изучена кинетика реакции для 2-бутилтио-2-метоксипропаналя в присутствии 1 мол. % трифторуксусной кислоты или *para*-толуолсульфокислоты при 28 °C и 55 °C в растворе CDCl<sub>3</sub>.

Текущие концентрации определяли интегрированием спектров ЯМР <sup>1</sup>H в определенный момент времени течения реакции (10-90 мин). При этом концентрация

рассчитывалась по уравнению  $[A] = [A]_0 \cdot \frac{a}{a+b}$ , где

[A]<sub>0</sub> – начальная концентрация перегнанного кетала (1), определяемая весовым методом, *a* – мольная доля кетала (1) в определенный момент времени (синглет группы CHO 9.01 м.д.), *b* – мольная доля ацетала (2), получившегося в тот же момент времени (синглет группы CH(CR)(OR) 4.62 м.д.). Объем реакционной смеси оставался постоянным.

Внутренним стандартом, необходимым на начальном отрезке времени, служила примесь CHCl<sub>3</sub> в CDCl<sub>3</sub>.

Расчет порядка реакции различными способами показал, что она является реакцией второго порядка. Так, графики, построенные по опытным данным для концентраций рассматриваемого исходного вещества в разные моменты времени протекания реакции выражаются прямой линией в координатах 1/[A] – *t*, где [A] – концентрация вещества (рис. 1 и 2).

Константа скорости, рассчитанная по уравнению константы скорости второго

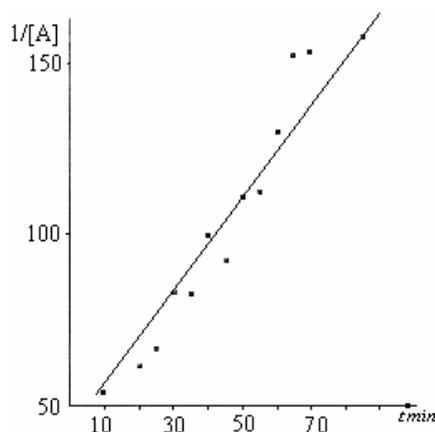


рис 1. Зависимость величины 1/[A] от времени для реакции изомеризации 2-бутилтио-2-метоксипропаналя в растворе CDCl<sub>3</sub> при 55 °C в присутствии 1 мол.% *p*TsOH. [A] - 0.08424 моль/л

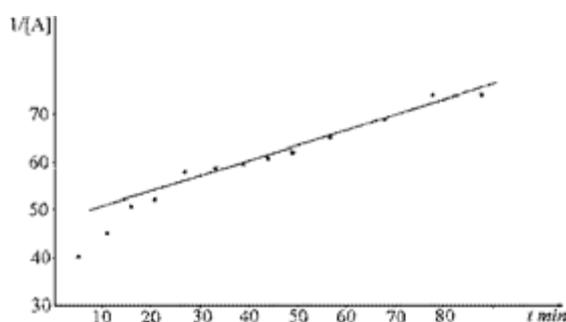


рис 2. Зависимость величины 1/[A] от времени для реакции изомеризации 2-бутилтио-2-метоксипропаналя в растворе CDCl<sub>3</sub> при 28 °C в присутствии 1 мол.% CF<sub>3</sub>COOH. [A] - 0.07488 моль/л

порядка  $k_{эфф} = \frac{1}{t} \cdot \frac{[A]_0 - [A]}{[A]_0 \cdot [A]}$ , равна  $0,03424 \text{ л}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$  для реакции в присутствии

1 мол.% *p*-TsOH при 55 °С. Зависимость периода полупревращения от концентрации

вещества соответствует реакции второго порядка  $t_{1/2} = \frac{1}{[A]_0 \cdot k}$  (рис. 3).

Итак, взаимодействие с кислотой не является самой медленной (скорость определяющей) стадией реакции. Поскольку концентрация исходного вещества (1) значительно больше концентрации катализатора, то равновесную концентрацию исходного вещества можно считать практически равной его общей концентрации. Отсюда общее уравнение реакции:  $v = k \cdot [C] \cdot [A]^2$ , где *C* – концентрация катализатора, или  $v = k_{эфф} \cdot [A]^2$ .

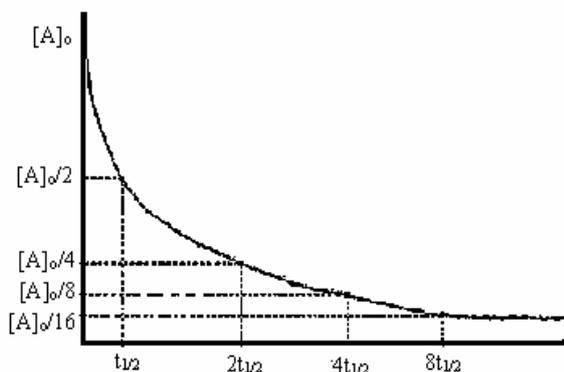


рис 3. Зависимость периода полупревращения от концентрации для реакции изомеризации 2-бутилтио-2-метоксипропаналя в растворе  $\text{CDCl}_3$  при 55 °С в присутствии *p*-TsOH.

Полученные результаты позволяют обсуждать возможные механизмы изучаемой изомеризации в условиях катализа кислотами.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФ*

*ФИ (грант 03-03-33143).*

Литература:

- [1] Kalapos M.P., *Toxicol. Letters*, 1999, **110**, 145.
- [2] Cubas M.L., Ventura O.N., *J. Brazil. Chem. Soc.*, 1991, **2** (3), 111.
- [3] Vander Jagt D.L., Hassebrook R.K., Hunsaker L.A., et al., *Chemico-Biological Interaction*, 2001, **130-132** (1-3), 549.
- [4] Zeng J., Davies M.J., *Chem. Res. Toxicol.*, 2005, **18**, 1232.
- [5] Кейко Н.А., Фунтикова Е.А., Степанова Л.Г., Чувашев Ю.А., Ларина Л.И., *ЖОрХ*, 2002, **38** (7), 1012.
- [6] Keiko N.A., Funtikova E.A., Stepanova L.G., Chuvashov Yu.A., Larina L.I., Voronkov M.G., *Book of Abstracts of International conference «Reaction Mechanisms and Organic Intermediates»*. Saint-Petersburg, 2001, 125.

**CHIRAL ORGANOPHOSPHOROUS LIGANDS FROM DITERPENES FOR  
ASYMMETRIC CATALYSIS**

**Khlebnikova T.B., Sapegina Yu.V., Konev V.N., Tolstikov A.G.**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia

E-mail: khleb@catalysis.nsk.su

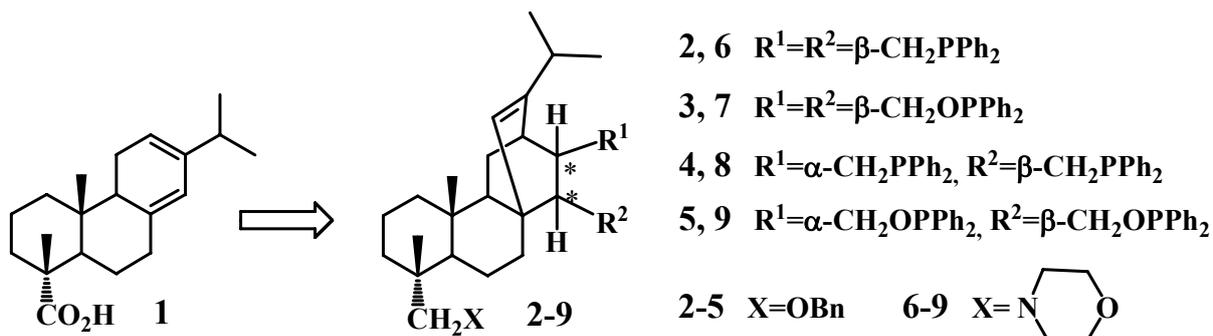
**ХИРАЛЬНЫЕ ФОСФОРОРГАНИЧЕСКИЕ ЛИГАНДЫ ДЛЯ  
АСИММЕТРИЧЕСКОГО КАТАЛИЗА НА ОСНОВЕ ПРОИЗВОДНЫХ  
ДИТЕРПЕНОВ**

**Хлебникова Т.Б., Сапегина Ю.В., Конев В.Н., Пай З.П., Толстиков А.Г.**

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

E-mail: khleb@catalysis.nsk.su

Асимметрический катализ является привлекательной стратегией синтеза оптически чистых органических соединений в промышленном масштабе, поскольку делает возможным получение необходимого количества продукта из прохирального субстрата с использованием лишь каталитических количеств оптически активного металлоорганического индуктора. При этом определяющую роль в активности и энантиоселективности катализатора играет конфигурация лиганда. Таким образом, дизайн хиральных лигандов различных структурных типов позволяет распространить область применения метода асимметрического катализа на широкий спектр субстратов и реакций [1-2]. Одним из перспективных подходов к созданию доступных оптически активных лигандов является использование для их синтеза производных трициклических дитерпенов. Наличие нескольких асимметрических центров в молекуле природных терпеноидов открывает возможность для различных структурных вариаций синтезируемых лигандов и позволяет изучить влияние строения лиганда на стереоселективность катализатора.



Исходя из природного трициклического дитерпена - левопимаровой кислоты нами была синтезирована серия диастереомерных бисфосфинов и бисфосфинитов, представляющих интерес в качестве лигандов металлокомплексных катализаторов асимметрических реакций.

*Работа выполнена при финансовой поддержке междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН № 32.*

Литература:

- 1 Толстиков А.Г., Толстиков Г.А., Ившина И.Б., Гришко В.Г., Толстикова О.В., Глушков В.А., Хлебникова Т.Б., Салахутдинов Н.Ф., Волчо К.П. Монография "Современные проблемы асимметрического синтеза". Изд. УрО РАН, г. Екатеринбург, 2003, 208 с.
- 2 Толстиков А.Г., Хлебникова Т.Б., Толстикова О.В., Толстиков Г.А. Природные соединения в синтезе хиральных фосфорорганических лигандов. Успехи химии.- 2003.- Т. 72.- С. 902-922.

ACID CATALYSIS OF DARK DECOLORATION OF PHOTOINDUCED FORMS OF  
2-(2,4-DINITROBENZYL)- AND  
2-(2,4-DINITRONAPHTHYL-1 METHYL)BENZAZOLES

**Khohlachev V.O., Ponyaev A.I.**

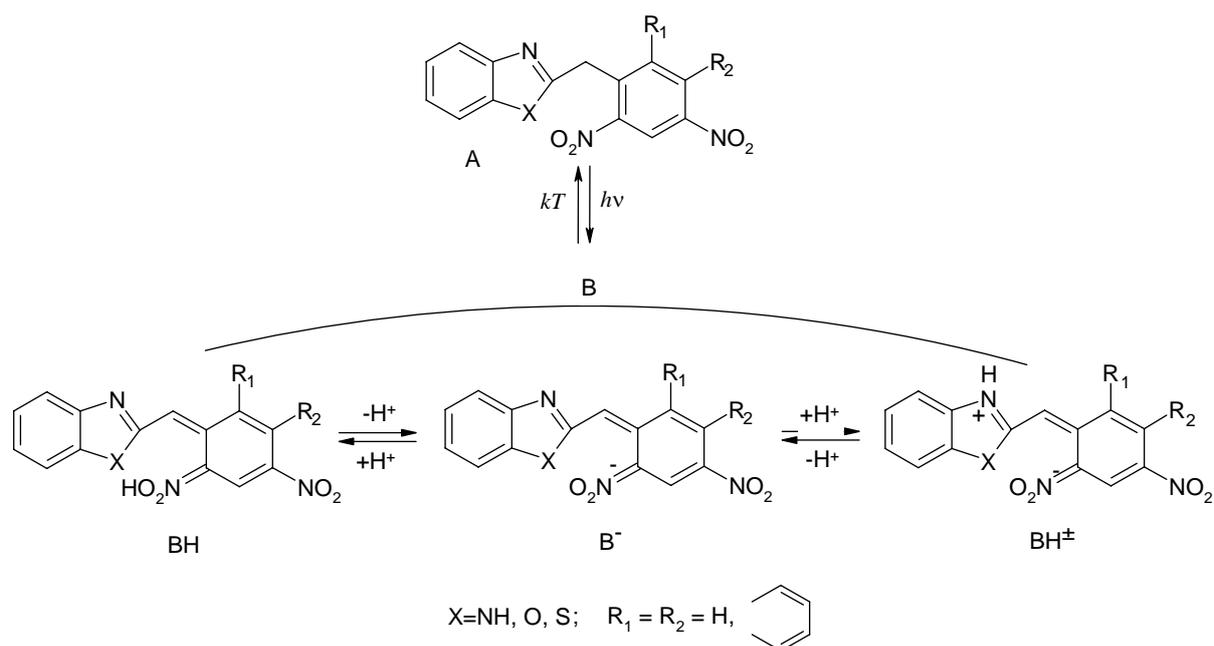
St. Petersburg State Technological Institute, Technical University, St. Petersburg, Russia  
E-mail: pinnacle@rambler.ru

КИСЛОТНЫЙ КАТАЛИЗ ТЕМНОВОГО ОБЕСЦВЕЧИВАНИЯ  
ФОТОИНДУЦИРОВАННЫХ ФОРМ 2-(2,4-ДИНИТРОБЕНЗИЛ)- И  
2-(2,4-ДИНИТРОНАФТИЛ-1-МЕТИЛ)БЕНЗАЗОЛОВ

**Хохлачев В.О., Поняев А.И.**

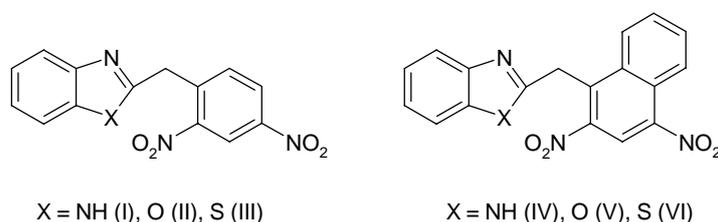
Санкт-Петербургский государственный технологический институт  
(технический университет), Санкт-Петербург  
E-mail: pinnacle@rambler.ru

Воздействие света на о-нитроалкиларильные производные основных гетероциклов приводит к обратимому переносу протона с метиленового (метинового) мостика, протекающему в двух направлениях. При переносе протона на нитрогруппу нитроароматического фрагмента, образуется нитроновая кислота и/или ее анион. Перенос протона на гетероциклический фрагмент приводит к образованию азамероцианинового красителя. Этот процесс является фотохромным, поскольку образующиеся фотоиндуцированные структуры обратимо обесцвечиваются и этот процесс можно повторить многократно.

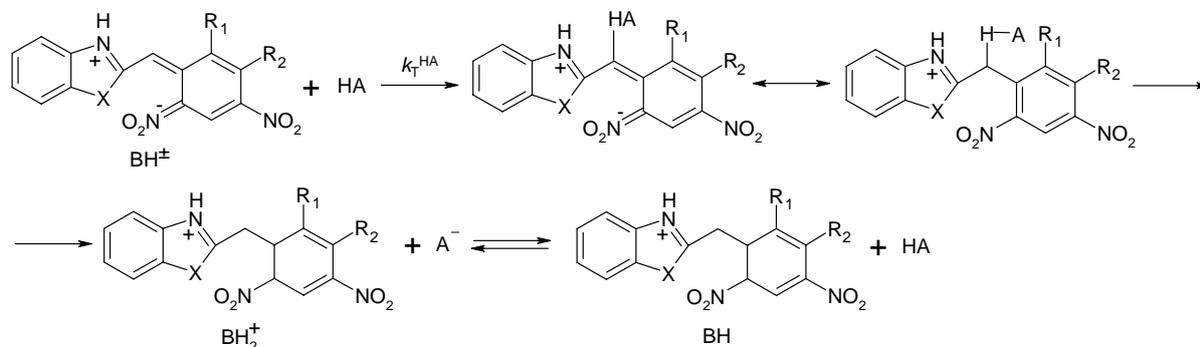


К особенностям данного типа фотохромных систем относится то, что обесцвечивание фотоокрашенных структур протекает без воздействия света, т. е. является термической стадией процесса. Время жизни фотоиндуцированных структур определяется природой гетероциклического и нитроароматического фрагмента исходной молекулы, и в значительной степени свойствами среды [Органические фотохромы / Под. ред. А. В. Ельцова. – Л.: Химия, 1982. – с. 189 – 244].

В настоящей работе методом импульсного фотолиза проведено сравнительное исследование кинетики обесцвечивания динитробензильных (I, II, III) и динитронафтилметильных (IV, V, VI) производных бензимидазола (I, IV), бензоксазола (II, V) и бензотиазола (III, VI) в формиатных и ацетатных буферных смесях.

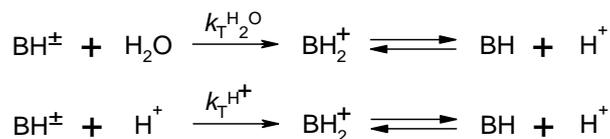


В кислой среде регистрируемой фотоиндуцированной формой является азамероцианиновый краситель, поэтому механизм каталитического обесцвечивания кислотой (НА) можно представить так:



Показано, что обесцвечивание азамероцианиновых структур подчиняется закономерностям общего кислотного катализа, тогда как обесцвечивание анионов нитроновых кислот катализируется только воздействием ионов гидроксония и молекул воды [Ельцов А. В., Захс Э. Р., Поняев А. И. // ЖОрХ – 1982. – т. 18. – с. 1528 – 1533].

Катализ водой и ионом гидроксония протекает по аналогичной схеме:



Общая константа скорости может быть записана таким образом:

$$k_T^{\text{эксп.}} = k_T^{\text{H}_2\text{O}}[\text{H}_2\text{O}] + k_T^{\text{HA}}[\text{HA}] + k_T^{\text{H}^+}[\text{H}^+]$$

## РР-II-77

Здесь  $k_T^{H_2O}$ ,  $k_T^{HA}$  и  $k_T^{H^+}$  – бимолекулярные константы скорости темного обесцвечивания соответственно водой, недиссоциированной кислотой и ионом гидроксония. Значение  $k_T^{H_2O}$  трудно определить, так как оно пренебрежимо мало по сравнению с  $k_T^{H^+}$ .

На примере 2-(2,4-динитро-  $\alpha$ -метилбензилиден)бензимидазола показано, что наличие алкильного заместителя в  $\alpha$ -положении способно на порядок снизить значение  $k_T^{HA}$  за счет стерических факторов [Ельцов А. В., Захс Э. Р., Поняев А. И. // ЖОрХ – 1982. – т. 18. – с. 1528 – 1533].

Полученные значения  $k_T^{HA}$  для муравьиной и уксусной кислот приведены в таблице:

Соединение	$k_T^{CH_3COOH} \cdot 10^{-3}$ , л · моль <sup>-1</sup> · с <sup>-1</sup> рН 4.05	$k_T^{HCOOH} \cdot 10^{-3}$ , л · моль <sup>-1</sup> · с <sup>-1</sup> рН 2.68	$k \cdot 10^2$ , с <sup>-1</sup> в 96% этаноле
I	24	57	15.5
II	7.2	16	8.6
III	3.1	6	3.5
IV	3.6	15	2.1
V	0.32	11	0.94
VI	7.0	10	0.58

Установлено, что в ряду бензильных производных исследуемых гетероциклов значение  $k_T^{HA}$  убывает в ряду бензимидазол > бензоксазол > бензотиазол, что соответствует скорости обесцвечивания этих соединений в этаноле. В ряду нафтилметильных производных эта зависимость нарушается, что может быть связано с различным влиянием аннелирования динитробензильного фрагмента на кинетическую стабильность фотоиндуцированных структур исследуемых соединений.

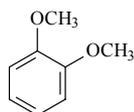
Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (05-08-33482а).

## KINETICS AND MECHANISM OF CATALYTIC LIGNINE OZONATION

**Khudoshin A.G., Mitrofanova A.N., Lunin V.V.**Chemistry Department, Moscow Lomonosov State University, Moscow, Russia  
E-mail: drynn@pochta.ruКИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ  
КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОЗОНИРОВАНИЯ ЛИГНИНА**Худошин А.Г., Митрофанова А.Н., Лунин В.В.**Химический факультет, Московский государственный университет  
им. М.В. Ломоносова, Москва  
E-mail: drynn@pochta.ru

В последние годы интенсивно развиваются исследования в области химической переработки растительной биомассы, которая является возобновляемым источником органического сырья. Лигнин, представляющий собой природный полифункциональный полимер с ароматической структурой, можно рассматривать как потенциальное сырье для получения различных полезных продуктов. Совместное использование озона и катализаторов – одно из наиболее перспективных направлений в этой области. Кроме этого, применение озонкаталитических методов может быть направлено также на решение проблем делигнификации и отбелки целлюлозы.

Изучены кинетика и механизм озонирования лигнина и ряда его модельных соединений в водных растворах при pH=1,0 в присутствии ионов Mn(II). Реакцию озонирования проводили в барботажном реакторе. Концентрацию озона в газовой фазе варьировали от  $7 \cdot 10^{-4}$  до  $1,2 \cdot 10^{-3}$  моль/л, скорость потока газовой смеси от 9,0 до 24 л/ч, концентрация лигнина от 0,1 до 1,0 г/л. В качестве катализатора использовали  $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ , его концентрацию изменяли в пределах  $1 \cdot 10^{-5}$ - $1 \cdot 10^{-2}$  моль/л. В качестве соединения, моделирующего структурный фрагмент лигнина, исследовали вератрол



, а также промежуточные продукты озонирования модельных соединений – малеиновую и щавелевую кислоты.

За кинетикой реакций следили по изменению концентрации озона на выходе из реактора. Также снимали ИК и УФ-спектры продуктов превращения лигнина и его модельных соединений.

РР-II-78

На рисунке 1 приведены кинетические кривые озонирования вератрола в присутствии ионов Mn(II). Для описания кинетики газо-жидкостных процессов была использована пленочная модель, согласно которой на границе раздела фаз образуется пленка, через которую озон может проникать, благодаря молекулярной диффузии.

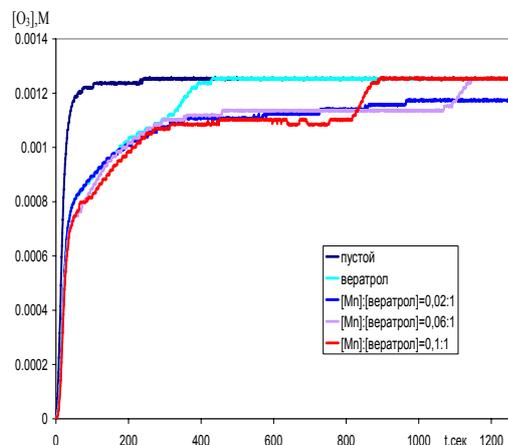
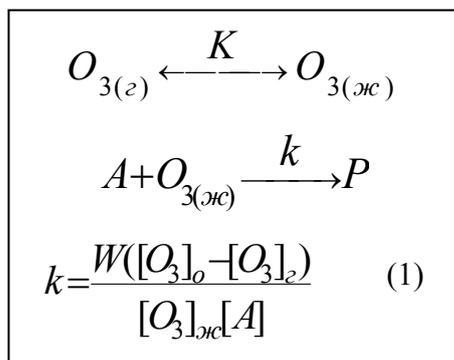


Рис 1. Кинетические кривые реакции озона с вератролом в присутствии Mn(II). ([вератрол]<sub>0</sub> = 4,7\*10<sup>-3</sup> M, [O<sub>3</sub>]<sub>0</sub> = 1,3\*10<sup>-3</sup> M, W = 10 л/ч)



пленка, через которую озон может проникать, благодаря молекулярной диффузии.

Растворимый озон реагирует с субстратом А. Константы скорости реакции рассчитывали по уравнению (1) приведенному в работе [1], где W – удельная скорость потока газовой смеси, k – константа скорости реакции, [O<sub>3</sub>]<sub>0</sub> – концентрация озона на входе в реактор, [O<sub>3</sub>]<sub>г</sub> – концентрация озона на выходе из реактора, [O<sub>3</sub>]<sub>ж</sub> – концентрация озона в растворе, K – константа равновесного распределения озона между газовой и жидкой фазами.

В таблице 1 приведены кинетические параметры озонирования лигнина и его модельных соединений в присутствии ионов Mn(II).

a – расход озона на моль вещества, в случае лигнина - расход озона на структурную фенолпропановую единицу, k – эффективная константа скорости реакции, определенная из начальных участков кинетических кривых.

Таблица 1. Кинетические параметры озонирования лигнина и его модельных соединений в присутствии ионов Mn(II). ([ЛГ]<sub>0</sub> = 1 г/л, [вератрол]<sub>0</sub> = 4,7\*10<sup>-3</sup> M, [малеиновая к-та]<sub>0</sub> = 5\*10<sup>-3</sup> M, [O<sub>3</sub>]<sub>0</sub> = 1,3\*10<sup>-3</sup> M; W = 10 л/ч).

[Mn <sup>2+</sup> ] <sub>0</sub> /[A] <sub>0</sub>	лигнин+Mn <sup>2+</sup>		вератрол+ Mn <sup>2+</sup>		Малеиновая кислота + Mn <sup>2+</sup>	
	a, моль O <sub>3</sub> / моль ФПЕ	k, M <sup>-1</sup> c <sup>-1</sup>	a, моль O <sub>3</sub> / моль в-ва	k, M <sup>-1</sup> c <sup>-1</sup>	a, моль O <sub>3</sub> / моль в-ва	k, M <sup>-1</sup> c <sup>-1</sup>
0	3,1±0,3	13±4	2,3±0,2	41±12	0,8±0,2	10±3
0,002	-		-		2,3±0,3	12±4
0,02	7,0±0,9	15±4	5,4±0,5	42±12	3,7±0,6	12±4
0,04	6,7±0,8	17±4	-		4,7±0,7	13±4
0,06	-		5,3±0,5	52±15	-	
0,1	-		5,0±0,5	54±15	4,1±0,5	16±5
0,2	6,6±0,7	15±4	-		3,7±0,6	

Данные таблицы указывают, что на начальных этапах озонирования марганец не влияет на скорость превращения этих соединений под действием озона. Каталитическое действие марганца проявляется на более глубоких стадиях озонирования, о чем свидетельствует увеличение скорости реакции и расхода озона. Аналогичные закономерности найдены для лигносульфоната, гваякола и других модельных соединений лигнина в присутствии ионов Fe(II), Mn(II), Co(II) [2].

Однако при озонировании щавелевой кислоты в присутствии ионов Mn(II) константа скорости ее окисления возрастает на несколько порядков.

С использованием методов ИК- и УФ-спектроскопии показано, что на начальном этапе озонирования лигнина и вератрола происходит деструкция ароматического кольца, приводящая к образованию сопряженных структур с двойными связями, которые при последующем озонировании разрушаются с образованием алифатических кислот, эфиров и альдегидов [3].

На основании полученных данных предложен механизм каталитического действия марганца при озонировании лигнина и его модельных соединений.

Предполагается, что определяющую роль в процессах окисления этих соединений играют ионы Mn(III), образующие комплексы с карбонильными и карбоксильными соединениями.

#### Литература:

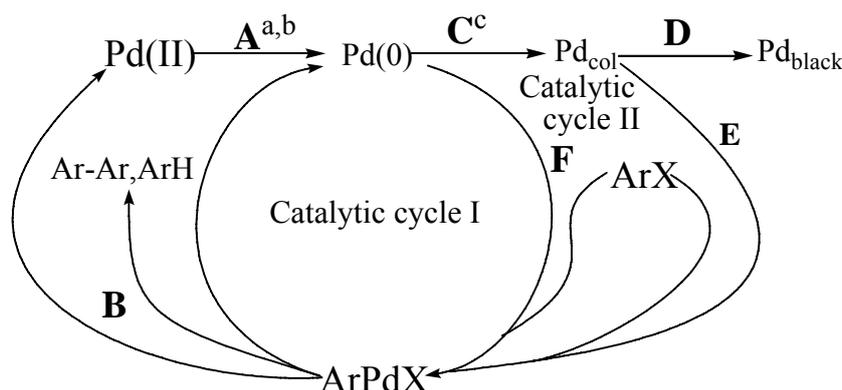
- 1 Разумовский С.Д., Заиков Г.Е. / Озон и его реакции с органическими соединениями. М.: Наука. 1974, с. 219-241.
- 2 M.M. Ksenofontova, A.N. Mitrofanova, E.M. Ben'ko, N.A. Mamleeva, A.N. Pryakhin, V.V. Lunin. Lignin Conversion by Advanced Oxidation Processes ( $O_3$ ,  $O_3/Me^{n+}$ ,  $O_3/H_2O_2$ ). Proceedings of the 16<sup>th</sup> World Ozone Congress, Las Vegas, USA, September 2003, pp. 465-477
- 3 Бенько Е.М., Бокова М.Н., Митрофанова А.Н., Пряхин А.Н., Лунин В.В. Кинетические закономерности озонлиза модельных соединений лигнина в водных растворах. // Журнал физической химии. 2003, т. 77, № 4, с. 663-666.

## MACROKINETIC FACTORS IN THE LIGAND-FREE HECK REACTION WITH NON-ACTIVATED BROMOARENES

Schmidt A.F., Al-Halqiqa A., Smirnov V.V.

Department of Chemistry, Irkutsk State University, Irkutsk, Russia  
E-mail: aschmidt@chem.isu.ru

The Heck reaction is a perspective synthetic route to substituted alkenes.<sup>[1,2]</sup> Recent attention of chemists was focused on a search for catalytic systems capable of activation of more accessible but less reactive chloro- and bromoarenes (see review<sup>[1,2]</sup> and references cited therein). This would make the Heck reaction much more acceptable for industrial use. In this connection, catalytic systems without ligands are of special interest<sup>[3,4,5,6]</sup>. Kinetics of the Heck reaction with aryl iodides has been studied earlier. As a result of studies, the concept of reaction mechanism has been developed and the trends of catalyst transformation out of catalytic cycle have been clarified (Scheme 1).

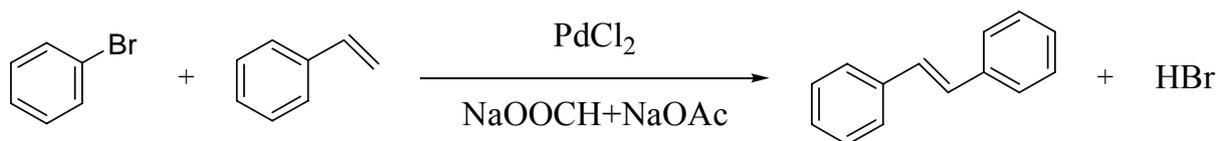


Scheme 1. The key processes of the Heck reaction

<sup>a</sup> – autocatalytic reaction<sup>[7]</sup>; <sup>b</sup> – using PdCl<sub>2</sub> as a precursor process includes the stage of its previous dissolution; <sup>c</sup> – more than second order kinetics in Pd(0) concentration<sup>[8]</sup>

Taking into account reaction mechanism presented in Scheme 1, one can assume that catalytic activity should increase with an increase in arylation agent concentration and a decrease in whole Pd concentration. Both factors lead to the more successful competition of the catalytic cycle (Scheme 1, F) with the agglomeration (Scheme 1, C) and to the increase of Pd dissolution efficiency (Scheme 1, E). Given concept has been corroborated by the several works.<sup>[9]</sup>

The results of further kinetic researches of the styrene reaction with bromobenzene as typical nonactivated arylbromides (Scheme 2) are represented in this report.



Scheme 2. The Heck reaction of styrene with bromobenzene.

It has been established that the reaction kinetics of styrene phenylation by bromobenzene (ratio 1:6, Scheme 2) in the presence of catalytic system  $\text{PdCl}_2 + \text{NaOOCH} + \text{NaOAc}$  depends on the speed of agitation. The type of dependences indicates that even at maximum possible agitation speed of the reaction with a magnetic stirrer remains under diffusional controlled regime (fig. 3).

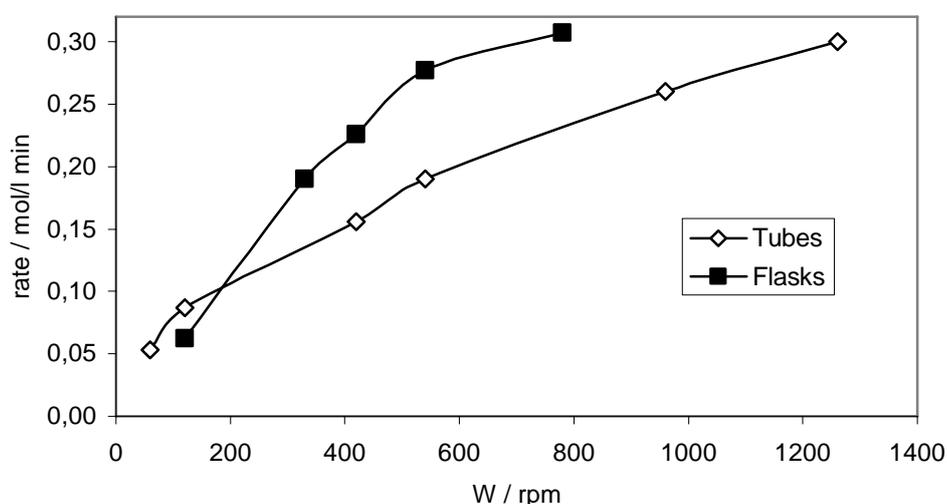


Figure 3. Effect of agitation speeds ( $W$ ) on maximum reaction rate.

Obtained results points to the fact that at least one or several stages of reaction (Scheme 2) proceeds under diffusional controlled regime using ligand-free catalytic systems. Appreciation of this fact and employment of vigorous stirring make possible attaining of extremely high turnover frequency (Figure 5) especially using low-loading Pd approach.<sup>[3,4]</sup> Although the usage of catalyst poor quantities (down to  $1,6 \cdot 10^{-4}$  mol%) has lowered the reaction product yield, turnover numbers for 50 minutes have reached 125000 mol product per mol catalyst and  $341000 \text{ h}^{-1}$  TOF (at 780 rpm). It should be considered as a good result since a separation of reagents remained in reaction mixture (styrene and bromobenzene excess) is performed easily by distillation and their repeat use with a new portion of catalyst is quite possible.

It is known that the size of colloidal particles or more precisely the part of their surface atoms is able to play crucial role in their capability to be dissolved. The acceleration of the colloidal

## PP-II-79

particle formation leads to a decrease of their size.<sup>[10]</sup> Therefore a positive correlation between the agglomeration rate and the efficiency of colloidal particle dissolution (Scheme 1, E) consequently, catalytic activity may well exist. To check this hypothesis a number of precursor experiments have been performed. As a result, the evidence of the Pd agglomeration proceeding under diffusional controlled regime and the existence of the major part of Pd loaded in the form of colloidal particles as well as Pd-black practically at the reaction starting are given. Indications for Pd agglomeration autocatalytic kinetics and dissolution directly in the course of the Heck reaction with aryl bromides have first been obtained as well. The latter along with data obtained earlier on autocatalysis of Pd reduction in the Heck reaction allows one to expect nonlinear dynamics and kinetic oscillations of the Heck reaction.

### Acknowledgments

This work was supported by the Russian Foundation for Basic Research (project no. 05-03-32222)

#### References:

- [1] N.J. Whitcombe, King Kuok Hii (Mimi), S. E. Gibson, *Tetrahedron*. **2001**, *57*, 7449-7476.
- [2] V. Farina, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, *346*, 1553-1582.
- [3] A. H. M. de Vries, J. M. C. A. Mulders, J. H. M. Mommers, H. J. W. Henderickx, J. G. de Vries, *Org. Lett.* **2003**, *5*, 3285-3288.
- [4] M. T. Reetz, J. G. de Vries, *Chem. Commun.* **2004**, 1559-1563.
- [5] A.F. Schmidt, V.V. Smirnov, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2003**, *203*, 75-78.
- [6] S.S. Pröckl, W. Kleist, M. Gruber, K. Köhler, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1917-1918; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2004**, *43*, 1881-1882.
- [7] A.F. Schmidt, V. V. Smirnov, O. V. Starikova, A. V. Elaev, *Kinet. Catal.* **2001**, *42*, 223-230.
- [8] A.F. Schmidt, A. Khalaika, *Kinet. Catal.* **1998**, *39*, 803-809.
- [9] A.F. Schmidt, V. V. Smirnov, *Top. Catal.* **2005**, *32*, 71-75.
- [10] J.D. Aiken, R.G. Finke, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, *145*, 1-44.

**QUANTUM-CHEMICAL INVESTIGATION OF THE MECHANISM OF SODIUM  
HYPOPHOSPHITE OXIDATIVE ALKOXYLATION IN THE COORDINATION  
SPHERE OF Cu(II), Fe(III)**

**Shligina I.A., Bugubaeva G.O., Aleshkova M.M., Ibraimova Zh.U., Polimbetova G.S.**

D.V. Sokolskii Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry MS&HE RK, Almaty,  
Kazakhstan

E-mail: orgcat@nursat.kz

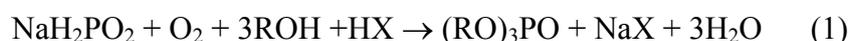
**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА  
ОКИСЛИТЕЛЬНОГО АЛКОКСИЛИРОВАНИЯ ГИПОФОСФИТА НАТРИЯ В  
КООРДИНАЦИОННОЙ СФЕРЕ Cu(II), Fe(III)**

**Шлыгина И.А., Бугубаева Г.О., Алешкова М.М., Ибраимова Ж.У.,  
Полиμβетова Г.С.**

Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского МОН РК,  
Алматы, Казахстан

E-mail: orgcat@nursat.kz

Ранее нами обнаружено [1,2], что в спиртовых растворах (EtOH, PrOH, BuOH, i-AmOH) комплексов Cu(II) и Fe(III) при 40-90 °С протекает реакция окислительного алкоксилирования гипохлорита до фосфорных эфиров:



Методами волнометрии, редокс-потенциометрии, ГЖХ, ИК-, ЯМР <sup>31</sup>P-, УФ-, ЭПР-, ГР-спектроскопии изучены кинетические закономерности и предложен отдельный редокс механизм реакции (1). Установлено, что реакция состоит из двух ключевых стадий: образования фосфорных эфиров в результате реакции окисления гипохлорита комплексами Cu(II) и Fe(III) и реокисления восстановленных форм металла кислородом. Был предложен координационный механизм образования фосфорорганических соединений из гипохлорита натрия и спиртов под действием ацидокомплексов меди (II) и железа (III) [1,2], в котором скорость лимитируется редокс-распадом промежуточных алкоксигипохлоритных комплексов Cu(II) или Fe(III). Для определения характера активации лигандов во внутренней сфере промежуточных комплексов мы провели квантово-химическое исследование окисления гипохлорита натрия в координационной сфере октаэдрических комплексов меди(II) и железа (III).

Расчеты проведены в рамках ССП МО ЛКАО в полуэмпирическом приближении РМ3 с полной оптимизацией геометрии и в неэмпирическом приближении с базисом

## PP-II-80

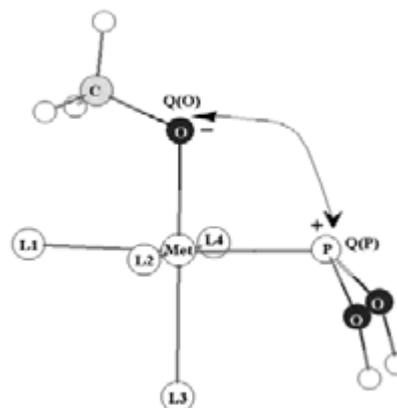
6-31G\*\* с геометрией, оптимизированной методом РМЗ. Для исследования была использована модель молекулы гипофосфита натрия, в которой атом натрия заменили протоном. Молекула  $\text{H}_3\text{PO}_2$  в изолированном состоянии может находиться в двух таутомерных формах:  $(\text{HO})\text{H}_2\text{PO}$  (изомер А) и  $(\text{HO})_2\text{PH}$  (изомер В). Данные эксперимента свидетельствуют о том, что в исследуемых реакциях возникают координационно насыщенные комплексы меди(II) и железа (III). Мы предположили, что в координационную сферу металла могут входить анионы  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$ , молекулы растворителя - метилового спирта или воды, а также анионы  $\text{CH}_3\text{O}^-$ ,  $\text{OH}^-$ . Были проведены полуэмпирические расчеты для следующих комплексов:  $[\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{PO}_2 \cdot \text{CH}_3\text{O}]^{2--} \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$  (модель комплекса меди в спиртовом растворе),  $[\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{PO}_2 \cdot \text{HO}]^{2--} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (модель комплекса меди в водном растворе) и  $[\text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{PO}_2 \cdot \text{CH}_3\text{O}]^{2--} \cdot \text{CH}_3\text{OH}$  (модель комплекса железа в спиртовом растворе).

По результатам расчетов относительная стабильность изомеров составляет около 4 (HF/6-31G\*\*) и 1 (РМЗ) ккал/моль, более стабильным является изомер А. При координации металлом порядок относительной стабильности меняется, более стабильным оказывается комплекс, включающий изомер В. Выигрыш в энергии для комплекса составляет величину 20,3 ккал/моль (РМЗ), значительно превосходя проигрыш в стабильности изолированной молекулы. Это должно приводить к тому, что в условиях динамического равновесия изомер В будет находиться в координационной сфере металла в течение более длительного времени, чем изомер А. При отрыве протона от изомера В, находящегося в координационной сфере, анион  $\text{H}_2\text{PO}_2^-$  может находиться в комплексе в формах (а)  $(\text{OH})\text{HPO}^-$  или (в)  $\text{P}(\text{OH})_2^-$ , моделирующих отрыв протона от атомов О или Р.

Найдено, что в случае  $\text{Cu}(\text{II})$  более стабилен комплекс (в), выигрыш в энергии составляет 15,8 ккал/моль. Неэмпирический расчет НХФ (6-31G\*\*) с геометрией, полученной в полуэмпирическом расчете, дает тот же порядок относительной стабильности с выигрышем в 14,4 ккал/моль. При оптимизации геометрии комплексов  $\text{Fe}(\text{III})$  с мультиплетностью 2 и 4 найдено, что изменение мультиплетности не приводит к качественным изменениям геометрии, но в обоих случаях состояния с мультиплетностью 4 стабильнее. Квадруплетное состояние комплекса железа с изомером (в) оказывается стабильнее комплекса (а) на 20,9 ккал/моль (РМЗ) и 2,5 ккал/моль НХФ (6-31G\*\*). Таким образом, в условиях равновесия при комнатной температуре в растворе будет присутствовать преимущественно комплекс (в).

Результаты квантово-химических расчетов модельных промежуточных комплексов позволили предложить механизм окислительного Р-О сочетания гипофосфита со спиртами в координационной сфере  $\text{Cu}(\text{II})$  и  $\text{Fe}(\text{III})$ . Гипофосфит-ион в промежуточном комплексе координируется наиболее выгодным образом в форме изомера (в),

позволяющего алкоксиду атаковать атом фосфора без стерических препятствий. Этому предшествует таутомерная перестройка гипофосфита в изомер В и отрыв протона от Р-атома при координации. Расчеты показали, что в координационной сфере Cu(II) и Fe(III), что на Р-атоме гипофосфита и О-атоме алкокси-группы сосредоточены значительные разноименные заряды. Таким образом, можно предположить, что реакция присоединения алкоксид-аниона к атому фосфора контролируется величиной зарядов на атомах О и Р: Q(O) и Q(P).



**Таблица.** Значения зарядов на атомах О и Р в октаэдрических комплексах комплексах Cu(II) и Fe(III)

Комплекс	$\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{PO}_2(\text{b}) \cdot \text{CH}_3\text{O}]^{2-}$ $\cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$		$[\text{FeCl}_3 \cdot \text{H}_2\text{PO}_2(\text{b}) \cdot \text{CH}_3\text{O}]^{2-}$ $\cdot \text{CH}_3\text{OH}$	
Параметры комплекса	Qsum = -2, mult = 2		Qsum = -2, mult = 4	
Заряд	Q(O)	Q(P)	Q(O)	Q(P)
UHF(s/e)PM3(opt)	-0.36	0.35	-0.21	0.75
UHF/6-31G**	-0.85	0.72	-0.89	0.88

Кроме этого в расчете комплекса меди, включающего воду, при оптимизации разрывается связь Cu-Cl и возникают Н-связи между атомом хлора и протонами двух ближайших молекул воды. Это указывает на возможность элиминирования HCl из промежуточного комплекса.

В результате активации реагентов создаются благоприятные условия для внутрисферной нуклеофильной атаки Р-атома гипофосфита алкоксид-анионом с образованием диалкилфосфита  $(\text{RO})_2\text{P}(\text{H})\text{O}$  и восстановленной формы металла. Таким образом, рассчитанные характеристики модельных промежуточных комплексов реакции (1) хорошо коррелируют с экспериментальными и литературными данными и подтверждают предложенный механизм лимитирующей стадии каталитической реакции окислительного Р-О сочетания гипофосфита со спиртами.

#### Литература:

- 1 Г.С. Полимбетова, М.М.Алешкова, Г.О.Бугубаева и др. Координационная химия, 2004, том 30, №6, с.416-441.
- 2 Г.О.Бугубаева, Г.С.Полимбетова, М.М.Алешкова и др. Известия НАН РК. Серия химическая. 2003. №6. С.21-28.

**EFFECT OF ZEOLITECONTAINING AND ZEOLITE-FREE CATALYSTS ACIDIC CHARACTERISTICS ON COMPOSITION OF HYDROCARBON RAW CRACKING PRODUCTS**

**Chshukina O.V., Volkova L.D., Zakarina N.A.**

D.V. Sokolskii Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry MS&HE RK, Almaty, Kazakhstan

E-mail: orgcat&nursat.kz, nelly\_zakarina@rambler.ru

**ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНЫХ ХАРАКТЕРИСТИК ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ И БЕСЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА СОСТАВ ПРОДУКТОВ КРЕКИНГА УГЛЕВОДОРОДНОГО СЫРЬЯ**

**Щукина О.В., Волкова Л.Д., Закарина Н.А.**

Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского  
МОН РК, Алматы, Казахстан

E-mail: orgcat&nursat.kz, nelly\_zakarina@rambler.ru

Выявлена зависимость между кислотными характеристиками цеолитсодержащего и бесцеолитного (пилларированный монтмориллонит) катализаторов крекинга и составом образующихся продуктов в крекинге керосино-газойлевой фракции.

Известно, что реакции каталитического крекинга протекают на кислотных центрах различной силы. В связи с этим выявление зависимости между кислотными характеристиками цеолитсодержащих и бесцеолитных (пилларированный монтмориллонит), катализаторов, составом образующихся продуктов имеет принципиальное значение для создания перспективных каталитических систем.

**Экспериментальная часть**

В работе исследованы  $\text{NaHY}$  – цеолитсодержащий катализатор на матрице из Таганского монтмориллонита ( $\text{NaHY/HMM}$ ), активированный добавками, которые вносили методом пропитки по влагоемкости и пилларированный алюминием Таганский монтмориллонит ( $\text{Al-PILC(HMM)}$ ), который получали по стандартным методикам [1, 2].

Катализаторы испытывали в крекинге керосино-газойлевой фракции (КГФ) высокопарафинистой нефти Кумкольского месторождения с интервалом выкипания  $T_{н.к.}-205$  °С в реакторе с неподвижным слоем катализатора (ОСТ 38.01176-79).

Кислотные характеристики определяли методом термопрограммированной десорбции аммиака. Состав образующихся бензинов крекинга анализировали методами газожидкостной хроматографии и хроматомассспектрометрически.

### Результаты и их обсуждение

На рисунке приведены данные спектра кислотности цеолитсодержащего и бесцеолитного катализаторов с использованием Таганского монтмориллонита, полученные методом ТПД аммиака.

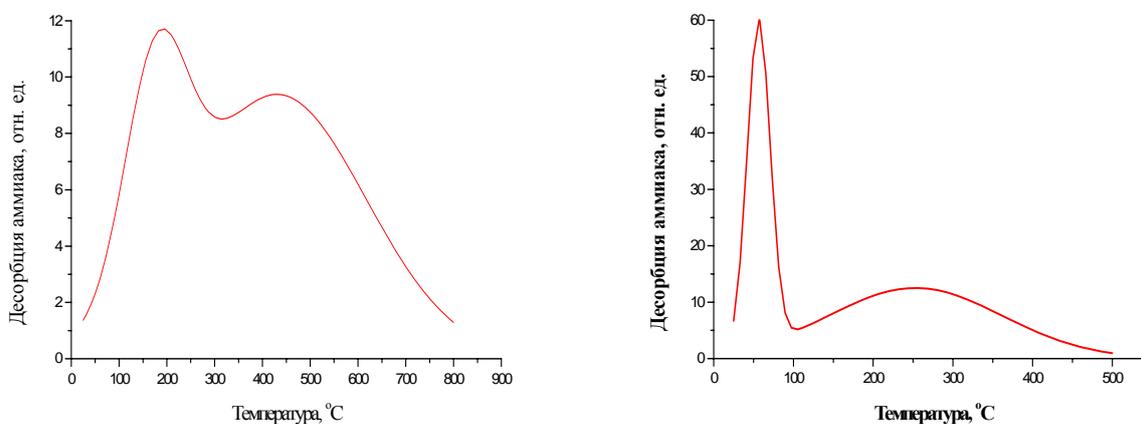


Рисунок – Спектр кислотности катализаторов крекинга:  
1 – NaHY/НММ+ (добавки); 2 – Al-PILC(НММ)

На NaHY – цеолитсодержащем катализаторе общая кислотность составляет 284,3  $\mu\text{моль NH}_3/\text{г}$  катализатора. из них на долю слабых и средних кислотных центров приходится 219,8  $\mu\text{моль NH}_3/\text{г}$  катализатора. доля сильных кислотных центров – 64,5  $\mu\text{моль NH}_3/\text{г}$  катализатора. на бесцеолитном пилларированном алюминии Таганском монтмориллоните зафиксированы только слабые и средние кислотные центры. Общая кислотность Al-PILC(НММ) – 277,5  $\mu\text{моль NH}_3/\text{г}$  катализатора. из них 104,9  $\mu\text{моль NH}_3/\text{г}$  катализатора приходится на средние и 172,6  $\mu\text{моль NH}_3/\text{г}$  катализатора – на слабые кислотные центры.

В таблице сопоставлены данные по групповому углеводородному составу бензиновой фракции крекинга. В образовании изопарафинов наиболее активен пилларированный образец (28,4 % масс.). Модифицированный цеолитсодержащий на Таганском монтмориллоните катализатор дает значительное количество (16,3 % масс.) ароматических углеводородов. По-видимому, это связано с присутствием сильных кислотных центров и большей общей кислотностью катализатора. Данными хроматомассспектрометрического анализа показано, что ароматические углеводороды представляют собой, в основном, замещенные структуры. На Al-PILC(НММ)-образуется наибольшее количество олефинов 15,4 % масс. против 6,5 % - на

## РР-II-81

цеолитсодержащем катализаторе. Октановые числа колеблются в пределах 80-84 по сравнению с октановым числом прямогонного бензина этой нефти, равным 66.

Сравнивая данные по выходу и составу бензиновой фракции на цеолитсодержащем и бесцеолитном катализаторах в крекинге керосино-газойлевой фракции предпочтительнее использование пилларированного монтмориллонита.

Таблица – Групповой углеводородный состав бензиновой фракции крекинга КГФ катализаторах с использованием Таганского монтмориллонита

Класс углеводородов	КГФ	Содержание, % масс.	
		1	2
Парафины	63,5	47,6	34,3
Изопарафины	11,2	17,8	28,4
Ароматические углеводороды; бензол	5,1 (следы)	16,3 (2,8)	8,5 (следы)
Олефины	12,4	6,4	15,4
Нафтены	4,4	8,5	10,3
Кислородсодержащие соединения	2,0	2,1	2,0
Неидентифицированные	1,4	1,3	1,1
Итого	100,0	100,0	100,0
Примечания 1 – NaHY/HMM (Me <sub>1</sub> , Me <sub>2</sub> , ГПК); 2 - Al-PILC(HMM); - В скобках указано содержание бензола.			

### Литература:

- 1 Katdare S.P., Ramaswamy V., Ramaswamy A.V. // Catal. Today.- 1999, №49.- P.313-320.
- 2 Figueras F., Mattrod-Bashi A., Fetter G. et al. // J. Catal. – 1989.- Vol. 119, № 1.-P. 91-96.

**CATALYTIC ACTIVITY OF COPPER HETEROMETALLIC COMPLEXES WITH ETHYLENE DIAMINE AND ITS DERIVATIVES**

**Yatsimirsky V.K., Bezuglaya T.N., Diyuk V.Y., Gerasyova V.G., Shevchenko D.V., Nesterova O.V.**

Kiev National Taras Shevchenko University, Kiev, Ukraine  
E-mail: yats@univ.kiev.ua

**КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ ГЕТЕРОМЕТАЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ МЕДИ С ЭТИЛЕНДИАМИНОМ И ЕГО ПРОИЗВОДНЫМИ**

**Яцимирский В.К., Безуглая Т.Н., Диук В.Е., Герасёва В.Г., Шевченко Д.В., Нестерова О.В.**

Киевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, Украина  
E-mail: yats@univ.kiev.ua

Исследованы каталитические свойства новых гетерометальных комплексов  $[\text{Cu}(\text{en})_2/\text{L}][\text{MX}_4]$ , где en – этилендиамин, L - 4,6,6-триметил-1,9-диамино-3,7-диазанона-3-ен или 1,15-дигидрокси-7,9,9-триметил-3,6,10,13-тетра-аза-пентадека-6-ен; M = Mn, Zn, Cd; X = Cl, Br, Ac. Эти соединения содержат два переходных металла и могут служить моделями активных центров некоторых биокатализаторов. Для характеристики каталитической активности использовали реакцию разложения пероксида водорода (каталазный процесс) в присутствии различных электролитов в интервале температур 288-308 К и при pH 5,5-5,9.

Соединения  $[\text{Cu}(\text{en})_2/\text{L}][\text{MX}_4]$  проявляют достаточно высокую каталитическую активность, причем определяющую роль играет строение образующейся в процессе диссоциации комплексной частицы  $[\text{Cu}(\text{en})_2/\text{L}]^{2+}$ . Катион второго металла в значительно меньшей степени влияет на скорость разложения  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Кроме того, установлено, что соответствующие простые соли и их смеси в сопоставимых и даже превышающих в 5-10 раз концентрациях существенно не ускоряют эту реакцию.

Установлено, что во всех случаях, независимо от температуры, состава и концентрации комплексного соединения, разложение пероксида проходит не полностью. Характерной особенностью кинетических зависимостей является существование быстрого начального участка и значительно более медленного последующего. Кроме того, в процессе реакции происходит химическое превращение катализатора, сопровождающееся изменением цвета и/или образованием нерастворимых продуктов.

## РР-II-82

Предложена кинетическая схема процесса, в которой присутствуют стадии инициирования разложения пероксида, обусловленные переходами между валентными состояниями меди. Полученные кинетические данные удовлетворительно описываются математическими моделями, учитывающими необратимую дезактивацию катализатора и различную устойчивость промежуточного комплекса катализатор-пероксид. Получены основные кинетические параметры и определены энергии активации, характеризующие процессы в системе металлокомплекс-пероксид водорода.

Сделано предположение о том, что переход  $\text{Cu(II)} \leftrightarrow \text{Cu(I)}$  сопровождается изменением координационного числа меди и геометрической перестройкой, в результате которой в конечном счете разрушается каталитически активная структура комплексной частицы  $[\text{Cu(en)}_2/\text{L}]^{2+}$ , характеризующаяся экваториальным положением атомов азота в деформированном октаэдре.

Исследовано влияние электролитов (нитратов и хлоридов калия, кальция, цинка, марганца, кадмия) на протекание катализируемой металлокомплексами реакции и показано, что, независимо от катиона в присутствии хлорид-ионов скорость реакции на начальных стадиях уменьшается, в то время как нитрат-ионы не влияют на скорость разложения пероксида (рисунок). Этот эффект объяснен вхождением хлорид-ионов в координационную сферу комплекса, что способствует образованию нерастворимых соединений  $\text{Cu(I)}$  и удалением их из сферы реакции.

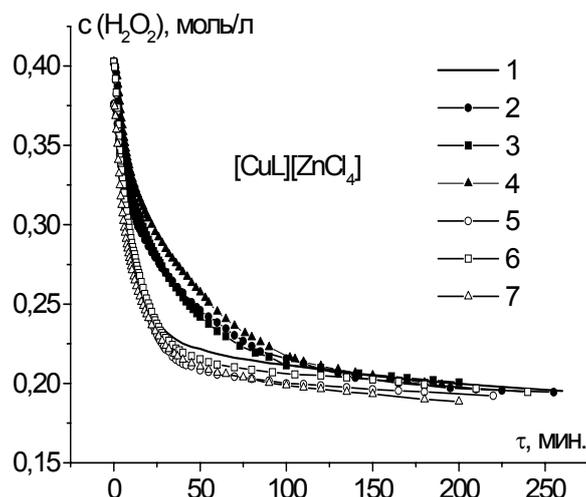


Рисунок. Типичные кинетические зависимости разложения пероксида водорода, катализируемого комплексами  $[\text{Cu(en)}_2/\text{L}][\text{MCl}_4]$ , в присутствии электролитов: 1—без электролита, 2 —  $\text{MCl}_2$ , 3 —  $\text{CaCl}_2$ , 4 —  $\text{KCl}$ , 5 —  $\text{M}(\text{NO}_3)_2$ , 6 —  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ , 7 —  $\text{KNO}_3$ .  $c([\text{Cu(en)}_2/\text{L}][\text{MCl}_4]) = 3,25 \cdot 10^{-4}$  моль/л,  $c(\text{электролита}) = 3,25 \cdot 10^{-3}$  моль/л,  $\text{M} = \text{Mn}, \text{Zn}, \text{Cd}$ .

**ABOUT MULTIPLICITY OF STATIONARY STATES OF CATALYTIC REACTIONS WITH SOME CONSERVATION LAWS**

**Alekseev B.V., Koltsov N.I.**

Chuvash State University, Cheboksary, Russia  
E-mail: koltsov@chuvsu.ru

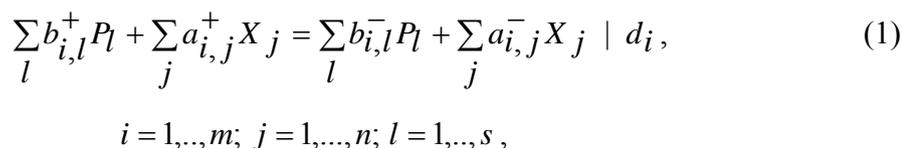
**О МНОЖЕСТВЕННОСТИ СТАЦИОНАРНЫХ СОСТОЯНИЙ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ С НЕСКОЛЬКИМИ ЗАКОНАМИ СОХРАНЕНИЯ**

**Алексеев Б.В., Кольцов Н.И.**

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

В работе [1] разработан стехиометрический критерий, позволяющий установить механизмы, описывающие множественность стационарных состояний (МСС) в конкретных реакциях, обладающих одним законом сохранения (ЗС). В работах [2,3] показана возможность существования каталитических реакций, характеризующихся несколькими ЗС. В данном сообщении приведен стехиометрический критерий МСС для таких реакций.

Рассмотрим произвольную одномаршрутную гетерогенную каталитическую реакцию, состоящую из стадий вида



где  $P_l$  и  $X_j$  - основные и промежуточные вещества;  $b_{i,l}^\pm$ ,  $a_{i,j}^\pm$  - стехиометрические коэффициенты;  $d_i > 0$  - стехиометрические числа стадий. В изотермическом дифференциальном реакторе в условиях квазистационарности по основным веществам  $P_l$  нестационарное поведение реакции (1) описывается системой уравнений

$$x_j = \sum_i (r_i - r_{-i})(a_{i,j}^- - a_{i,j}^+), \quad (2)$$

где  $x_j$  - концентрации веществ  $X_j$ ;  $r_{\pm i}$  - скорости стадии в прямом и обратном направлениях, определяемые согласно закону действующих масс соотношениями

### PP-III-1

$$r_{\pm i} = \omega_{\pm i} \prod_j x_j^{a_{i,j}^{\pm}},$$

$\omega_{\pm i} = k_{\pm i} \prod_l C_l^{b_{i,l}^{\pm}} = const$  - частоты стадий,  $k_{\pm i}$  - константы скоростей стадий;  $X_j$  - концентрации веществ  $P_l$ . Стационарное поведение реакции описывается уравнениями [4]

$$r_i - r_{-i} = d_i r, \quad (3)$$

где  $r$  - скорость реакции в стационарном состоянии.

Анализ системы уравнений (2) показал, что концентрации  $x_j$  могут удовлетворять следующим законам сохранения

$$\sum_{j=1}^n x_j q_{j,l} = Q_l = const, \quad l = 1, \dots, L, \quad (4)$$

где коэффициенты  $q_{j,l}$  определяются равенствами

$$\sum_j (a_{i,j}^- - a_{i,j}^+) q_{j,l} = 0. \quad (5)$$

В работе [1] показано, что в случае одного закона сохранения (т.е. при  $L = 1$ ) реакция (1) допускает МСС при выполнении следующего стехиометрического критерия. Если существуют вещественное число  $W$  и знакопеременный вектор  $V = (V_1, \dots, V_n)$  такие, что каждая из стадий удовлетворяет одному из трех условий, получаемых из соотношения

$$W \oplus \sum_{j=1}^n a_{ij}^+ V_j \oplus \sum_{j=1}^n a_{ij}^- V_j, \quad i = 1, \dots, m \quad (6)$$

при замене символа  $\oplus$  одним из трех знаков сравнения  $<, =, >$ , то исследуемая реакция обладает МСС.

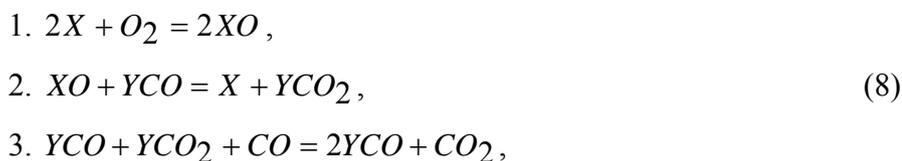
Установлено, что при наличии двух и более законов сохранения выполнение условия знакопеременности вектора  $V$  недостаточно. Поэтому был разработан критерий, учитывающий многоатомный состав катализатора. Анализ показал, что для реакций, протекающих на поверхности таких катализаторов, критерий МСС сохраняет свою форму (6) при замене условия знакопеременности вектора  $V = (V_1, \dots, V_n)$

условием существования такого набора чисел  $z = (z_1, \dots, z_m)$ , что ненулевой вектор  $V$  согласован по знакам с вектором  $\sum_i z_i (a_{i,j}^+ - a_{i,j}^-)$ :

$$V_j \sim \sum_i z_i (a_{i,j}^+ - a_{i,j}^-), \quad (7)$$

т.е. соответствующие компоненты этих двух векторов одновременно положительны, отрицательны или равны нулю ( $W = \ln \frac{r^{(2)}}{r^{(1)}}$ ,  $V_j = \ln \frac{y_j}{x_j}$ ,  $r^{(1)}, r^{(2)}$  - скорости реакции в этих двух СС).

Нами были определены стадийные схемы реакции каталитического окисления углерода, характеризующиеся двумя и более ЗС. Так, одна из этих схем, имеющая следующий вид



обладает двумя ЗС:  $[X] + [XO] = const$ ,  $[YCO] + [YCO_2] = const$ . Для нее система неравенств (6) примет вид

$$W \oplus 2V_1 \oplus 2V_2, W \oplus V_2 + V_3 \oplus V_1 + V_4, W \oplus V_3 + V_4 \oplus 2V_3. \quad (9)$$

Условие согласования знаков (7) запишется

$$(V_1, V_2, V_3, V_4) \sim (2z_1 - z_2, -2z_1 + z_2, z_2 - z_3, -z_2 + z_3). \quad (10)$$

Соотношения (9) и (10) выполняются, например, при  $W = -1/4$ ,  $V_1 = -1/16$ ,  $V_2 = 1$ ,  $V_3 = -1$ ,  $V_4 = 1/2$ . С использованием констант скоростей стадий, найденных с учетом этих значений  $W$  и  $V$ , построены кинетические зависимости, характеризующиеся МСС. Таким образом, нами установлена возможность существования множественности стационарных состояний и разработан критерий их анализа для каталитических реакций, обладающих несколькими ЗС. Критерий может быть использован для исследования множественности стационарных состояний конкретных реакций.

Литература:

- 1 Алексеев Б.В., Кольцов Н.И., Федотов В.Х. // Доклады АН СССР. 1988. Т.302. №1. С.126-131.
- 2 Кольцов Н.И., Алексеев Б.В., Федотов В.Х. Журн. физ. химии // 1988. Т.62. №11. С.3069-3072.
- 3 Алексеев Б.В., Кольцов Н.И. Журн. физ. химии // 1992. Т.66. № 12. С.3219-3224.
- 4 Темкин М.И. // Доклады АН СССР. 1963. Т.152. №1. С.156-159.

**STUDY OF NICKEL CATALYST IN OSCILLATING REGIME OF METHANE  
OXIDATION BY MEANS OF GRAVIMETRY AND MASS-SPECTROMETRY**

**Bychkov V.Yu., Tulenin Yu.P., Korchak V.N.**

Institute of Chemical Physics RAS, Moscow, Russia

E-mail: bychkov@center.chph.ras.ru

Oscillatory behaviour during methane oxidation has been observed over nickel in the form of wires, foils and foam metal, using on-line mass-spectrometric analysis of the gas phase products [1,2]. It was suggested that the origin of oscillations is connected with the periodic oxidation and reduction of nickel, however up to now there were no any experimental and theoretical support of this mechanism.

We have studied the oscillatory behaviour during methane oxidation in a flow of CH<sub>4</sub>:O<sub>2</sub>:Ar=20:5:1 mixture over foam metallic nickel (S ~0.5 m<sup>2</sup>/g), located inside of the thermogravimetric setup "SETSYS Evolution" (Setaram), that allowed to detect oscillations of the sample weight simultaneously with the oscillations of the gas phase partial pressures of products, controlled by "OmniStar GSD 301" mass-spectrometer.

	O, mg/g Ni	C, mg/g Ni
A	1.0	0.35
B	0.8	0.30
C	2.1	0.22

Reproducible reaction rate oscillations shown (see fig) were observed at 650-800 °C. The figure shows the variation of the weight and concentrations of O<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub> in the gas phase.

In order to analyze the chemical composition of the sample in different phases of an oscillatory period the reaction was stopped in points A, B, C (see Figure) by fast pumping and cooling the system to room temperature. After this procedure the sample was heated in H<sub>2</sub> flow up to 900 °C. The heating rate was 10°/min. Weight losses were observed at 250-300 °C due to the H<sub>2</sub>O evolution and at 600-900 °C due to CH<sub>4</sub> evolution. This allowed to determine the content of oxygen and carbon in the Ni sample in three points of an oscillatory period (see Table). The obtained results demonstrate that the oscillations in the weight of the Ni sample are connected mainly with the variations of the oxygen content in Ni. It was shown that at 100 °C the oxidation of hydrogen pre-reduced Ni sample causes the increase of the weight equal to only ~0.025 mg/g Ni. Assuming that this value corresponds to the surface oxidation of Ni sample, it can be concluded that under the oscillation conditions numerous nickel monolayers take part in the periodic oxidation-reduction processes. This clearly indicates that oscillatory behaviour in the system is caused by the periodic oxidation-reduction processes.

### PP-III-2

The maximum of the weight corresponds to the oxidised state of the catalyst, while the minimum weight corresponds to the reduced state of the catalyst. The maximum of H<sub>2</sub> and CO production rates corresponds to the minimum of the catalyst weight, i.e. to the reduced state of the catalyst.

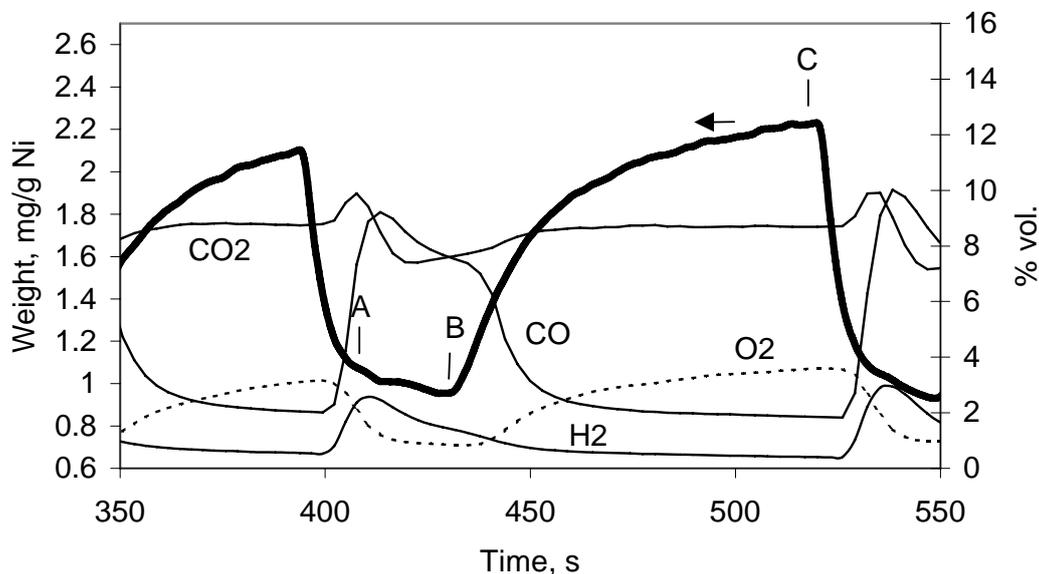


Fig. Oscillations of the sample weight and some gas phase volume concentrations during methane oxidation over Ni sample with CH<sub>4</sub>:O<sub>2</sub>:Ar=20:5:1 mixture (680 °C, 40 ml/min).

The reaction rate oscillations proceed simultaneously with the catalyst temperature oscillations, the catalyst reduction is accompanied by the catalyst cooling, while the catalyst oxidation leads to the catalyst heating.

If the nickel sample has sufficiently large linear size, its oxidised and reduced zones are divided by visually distinguished boundary. During the sample oxidation the boundary follows a drop of gaseous oxygen concentration in reaction mixture flow. However, in the course of sample reduction a boundary moves in opposite direction strictly along the sample surface. That means the catalyst reduction proceeds due to reactions of surface compounds (surface oxygen, hydrogen and carbon), while the catalyst oxidation is controlled by variation of gas phase composition.

It was shown that under oscillating regime of methane oxidation the catalyst contains significant amount of deposited carbon, at least, in two different forms. One of them is characterised by higher reactivity and, apparently, higher state of distribution on metallic surface. This carbon form prevails in the reduced nickel catalyst. Another, agglomerated carbon form, apparently, corresponds to known carbon filaments and nanotubes. This carbon form is characterised by lower reactivity and, likely, does not noticeably effect the methane oxidation rate oscillations.

## PP-III-2

Acknowledgment: This work was supported by Russian Foundation for Basic Research (grant 05-03-33128)

### References:

- 1 X. Zhang, D.M.P. Mingos, D.O. Hayward, *Catal. Lett.* 72 (2001) 147; 83 (2002) 149; 86 (2003) 235.
- 2 Yu.P. Tulenin, M.Yu. Sinev, V.V. Savkin and V.N. Korchak, *Catal. Today*, 91-92 (2004) 155.

**METHANE STEAM REFORMING REACTION ON NICKEL CATALYSTS  
SUPPORTED ON POROUS NICKEL****Danilova M.M., Sabirova Z.A., Kuzin N.A., Kirillov V.A., Zaiikovski V.I., Moroz E.M.**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia

E-mail: sabirova@catalysis.nsk.su

**КОНВЕРСИЯ МЕТАНА ВОДЯНЫМ ПАРОМ НА НИКЕЛЕВЫХ  
КАТАЛИЗАТОРАХ, НАНЕСЕННЫХ НА ПОРИСТЫЙ НИКЕЛЬ****Данилова М.М., Сабирова З.А., Кузин Н.А., Кириллов В.А., Зайковский В.И.,  
Мороз Э.М.**

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

E-mail: sabirova@catalysis.nsk.su

Проблема получения синтез-газа и водорода важна как для крупнотоннажных каталитических процессов, так и для создания новой водородной энергетики. Одним из наиболее предпочтительных способов получения синтез-газа является паровая конверсия метана. Для проведения эндотермической реакции паровой конверсии метана необходим интенсивный перенос тепла от внешнего источника в зону реакции. В связи с этим используемые катализаторы должны обладать высокой теплопроводностью.

В настоящей работе изучены каталитические свойства никелевых катализаторов, нанесенных на пористый никель с подложкой оксида магния, в реакции паровой конверсии метана.

Нанесение оксида магния проводили путем пропитки пористого никеля, полученного методом проката (толщина пластин 0,5 мм,  $S_{уд} \sim 0,1 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $V_{\Sigma} = 0,1 \text{ см}^3/\text{г}$ ,  $r_{преобл} \sim 100 \text{ мкм}$ ) раствором азотнокислого магния с последующим прокаливанием при 500 °С в токе водорода; нанесение никеля – пропиткой раствором азотнокислого никеля с прокаливанием при 450 °С в токе азота. Катализаторы охарактеризованы методами просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии (ПЭМ и СЭМ, соответственно), ртутной порометрии, низкотемпературной адсорбции азота, рентгенофазового анализа. Каталитическую активность в реакции паровой конверсии метана определяли проточно-циркуляционным методом при атмосферном давлении (750 °С,  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4=2$ , объемная скорость исходной реакционной смеси 11,8 л/ч). Перед измерением активности образцы восстанавливали при 750 °С в токе  $\text{H}_2$ .

### РР-III-3

Исследованы системы, содержащие ~5 вес.% MgO и 5-10 вес.% нанесенного никеля. В восстановленных катализаторах фиксируются фазы Ni и твердых растворов на основе NiO и MgO. Согласно данным СЭМ подложка оксида магния представляет собой рыхлое пористое покрытие толщиной 2-3 мкм; удельная поверхность носителя с подложкой MgO составляет 7 м<sup>2</sup>/г. С повышением содержания нанесенного никеля от 5-7 до 9-10 вес.% активность катализаторов снижается (табл.), что обусловлено укрупнением частиц никеля (от ~20 до ~30 нм) и уменьшением его поверхности. Для катализаторов, содержащих 5-7 вес.% Ni (пластины), значения конверсии и концентрации продуктов близки к равновесным.

Табл. Активность никелевых катализаторов, нанесенных на пористый никель

Катализатор	Геометрическая форма	Конверсия метана, %	Константа скорости	
			см <sup>3</sup> /Г <sub>кат</sub> ×с×атм	см <sup>3</sup> /мл <sub>кат</sub> ×с×атм
пNi	Фракция <sup>*)</sup> (m=0.80г)	3	0,1	-
5,0 % Ni/пNi + 5,0% MgO	Пластина (m=3.20г; V=0.7 см <sup>3</sup> )	92	-	54
7.2 % Ni/ пNi +5,0 % MgO	Фракция (m=0.80г)	72	10	-
	Пластина (m=3.07г; V=0.7 см <sup>3</sup> )	94	-	62
9,5 % Ni/ пNi +5,0 % MgO	Пластина (m=3,25г; V=0.7 см <sup>3</sup> )	85	-	27
НИАП-18 <sup>**)</sup> (10,5% Ni/α- Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	Фракция (m=0.80г)	74	9	-
	½ зерна (m=1.46 г; V=0.7 см <sup>3</sup> )	69	-	10

<sup>\*)</sup>Размер фракции здесь и далее составляет 0,25-0,50 мм

<sup>\*\*)</sup>НИАП-18 – промышленный катализатор [1]

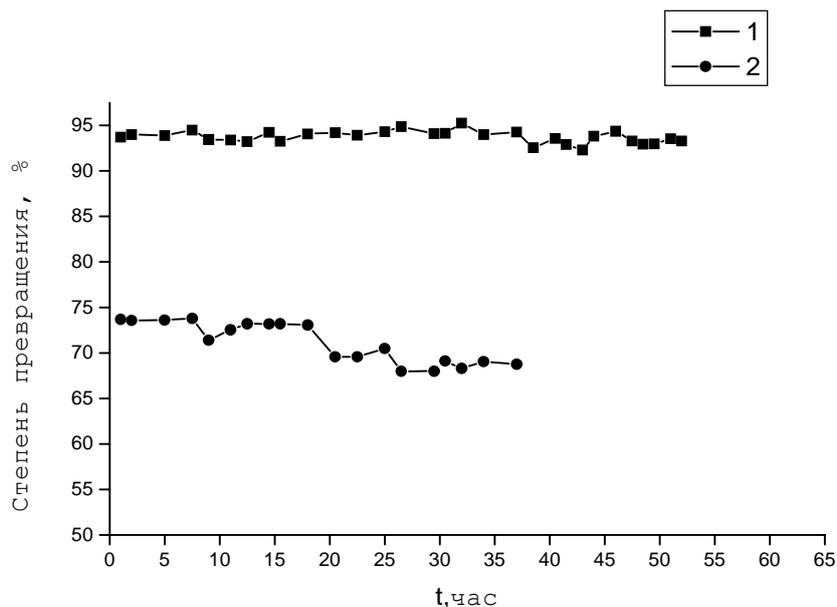


Рис. Влияние продолжительности испытаний на степень превращения метана: 1 – 7,2% Ni/пNi + 5,0% MgO, (пластина, m=3.07 г, V=0.7 см<sup>3</sup>); 2 - НИАП-18 (фракция 0,25–0,50 мм, m=0,80 г).

По данным ПЭМ в катализаторе после испытаний в реакции появляются кристаллиты высокодисперсного никеля (~2 нм), а фазы твердых растворов, согласно данным РФА, исчезают. Можно полагать, что под воздействием реакционной среды происходит восстановление оксида никеля из трудновосстанавливаемых твердых растворов с образованием тонкодисперсного металла. В таком случае NiO восстанавливается не молекулярным водородом, а с участием H-атомов, образующихся в реакции.

Катализатор характеризуется стабильным уровнем активности при испытаниях в реакции продолжительностью 50 ч (рис.); углеродные нанофиламенты не были обнаружены в образце после испытаний.

Работа выполнена при финансовой поддержке МНТЦ (проект № 2291).

#### Литература:

- 1 Ягодкин В.И., Федюкин Ю.Т., Меньшов В.Н. и др.//Хим.пром. 2001.№2.С.7.

**TOF-SIMS STUDIES OF Pd/TiO<sub>2</sub> CATALYST USED  
IN HYDRODECHLORINATION REACTION**

**Grams J., Goralski J., Szczepaniak B., Paryjczak T.**

Institute of General and Ecological Chemistry, Technical University of Lodz  
ul. Zeromskiego 116, 90-924 Lodz, Poland  
E-mail: jgrams@mail.p.lodz.pl

Chlorinated hydrocarbons are one of the most important groups of organic pollutants. It is generally known that they are responsible for the depletion of the ozone layer. A promising way of utilization of such compounds is hydrodechlorination. The most popular catalyst used in this process contains palladium [1-3]. During CCl<sub>4</sub> degradation two directions of hydrodechlorination process are possible (formation of non-chlorinated hydrocarbons or chloroform). The investigations conducted by Golubina et al. [4] revealed that in the case of Pd/TiO<sub>2</sub> catalyst the main products of hydrodechlorination reaction are C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> hydrocarbons (above 80% of all formed compounds). This way of the reaction is more interesting from the industrial point of view. However, this catalyst also undergoes a deactivation process.

In order to obtain more information about surface properties of Pd/TiO<sub>2</sub> catalyst and their changes during the hydrodechlorination reaction surface investigations by using time-of-flight secondary ion mass spectrometry (ToF-SIMS) were made. Owing to the application of this technique additional data concerning a composition and distribution of selected compounds on the Pd/TiO<sub>2</sub> surface were possible [5,6]. The Pd, Cl and PdCl<sub>2</sub> content was estimated.

2 and 5%Pd/TiO<sub>2</sub> catalysts were prepared by the incipient wetness impregnation method. ToF-SIMS measurements were performed using an ION-TOF GmbH instrument (ToF-SIMS IV) equipped with 25 kV pulsed <sup>69</sup>Ga<sup>+</sup> primary ion gun in the static mode. Secondary ion mass spectra and surface images were collected. The catalysts were tested in hydrodechlorination of CCl<sub>4</sub>.

The results revealed that Pd/TiO<sub>2</sub> catalysts maintained catalytic activity for a few days. After this period considerable changes of the surface content of the investigated samples were observed. Apart from a decrease in the surface area of the catalyst also a carbon deposition process (an increase in the carbon content up to 7%) was noticed. Moreover, ToF-SIMS spectra (figure 1) showed a significant growth in the amount of Cl and Cl-Pd bounds on the surface of the catalyst taken after the hydrodechlorination reaction. After normalization of mass spectra it appeared that the quantity of Cl<sup>-</sup> and PdCl<sub>2</sub><sup>-</sup> ions increased 3 and 4-5 times in the case of the “used” catalyst in comparison with the “fresh” sample. Data concerning the

measurements of Pd amount on the surface of analyzed catalysts demonstrated a clear decrease in Pd quantity (to about 40%), which occurred during the hydrodechlorination process. All the above mentioned phenomena cause a drop in the degree of  $\text{CCl}_4$  conversion and catalyst deactivation.

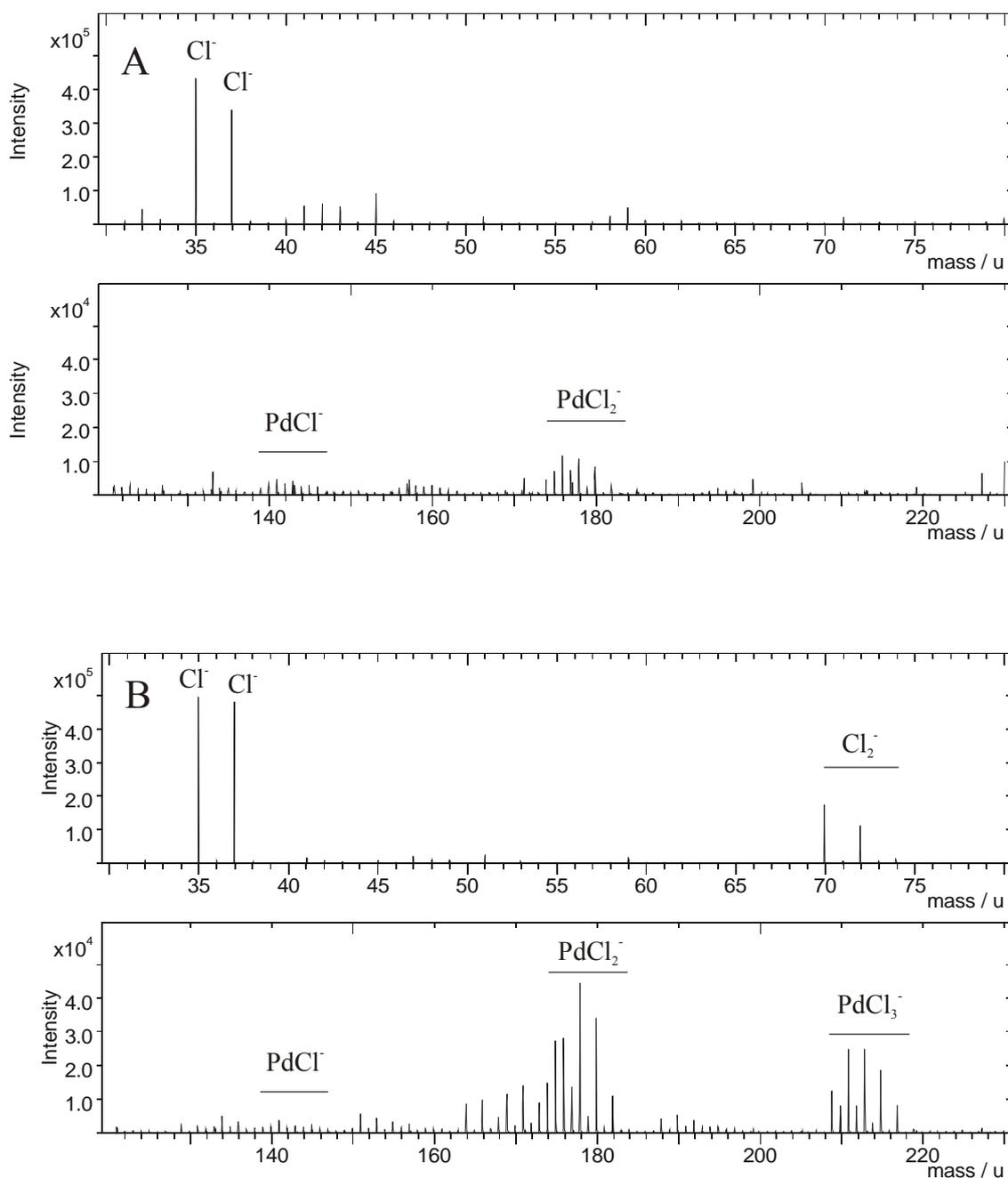


Figure 1. Fragments of secondary ion mass spectra of A – “fresh” and B – „used” 2%Pd/TiO<sub>2</sub> catalyst.

### Acknowledgement

The financial support of this work by the Polish Scientific Research Council (KBN) Grant No. 3 T09B 085 27 is gratefully acknowledged.

#### PP-III-4

##### References:

- [1] H. Yu, E. M. Kennedy, Md. A. Uddin, A. A. Adesima, B. Z. Dlugogorski, *Catal. Today* 97 (2004) 205.
- [2] V.Y. Borovkov, P.P. Kulkarni, V.I. Kovalchuk, J.L. d'Itri, *J. Phys. Chem B* 108 (2004) 4811.
- [3] J. K. Murthy, S. C. Shekar, V. S. Kumar, B. D. Raju, B. Sreedhar, P. S. S. Prasad, P. K. Rao, K. S. R. Rao, F. J. Berry, L. E. Smart, *J. Mol. Catal. A* 233 (2004) 347.
- [4] E. V. Golubina, E. S. Lokteva, V. V. Lunin, A. O. Turakulova, V. I. Simagina, I. V. Stoyanova, *Appl. Catal. A* 241 (2003) 123.
- [5] J. Grams, J. Góralski, T. Paryjczak, *Surf. Sci.* 549 (2004) L21.
- [6] J. Grams, J. Góralski, B. Szczepaniak, T. Paryjczak, *Pol. J. Env. Stud.* - in press.

##### Annotation

In order to obtain more information about surface properties of Pd/TiO<sub>2</sub> catalyst and their changes during the hydrodechlorination reaction surface investigations by using time-of-flight secondary ion mass spectrometry (ToF-SIMS) were made. Owing to the application of this technique additional data concerning a composition and distribution of selected compounds on the Pd/TiO<sub>2</sub> surface were obtained. The Pd, Cl and PdCl<sub>2</sub> content was estimated. A chlorine adsorption on the catalyst surface, formation of Pd-Cl bounds, decrease in the amount of palladium, arising of carbon deposit, a considerable drop of surface area and deterioration of Pd dispersion were found as a possible reasons of catalyst deactivation.

**COMPARATIVE IR STUDY OF LIGHT PARAFFINS ACTIVATION OVER  
ZnZSM-5 AND GaZSM-5 ZEOLITES****Kazansky V.B., Subbotina I.R.**N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry RAS, Moscow, Russia  
E-mail: subbot@ioc.ac.ru**СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ ИК СПЕКТРОСКОПИИ  
АКТИВАЦИИ ЛЕГКИХ ПАРАФИНОВ НА ЦЕОЛИТАХ ZnZSM-5 И GaZSM-5****Казанский В.Б., Субботина И.Р.**Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва  
E-mail: subbot@ioc.ac.ru

Одним из оптимальных решений проблемы утилизации газообразных продуктов нефтепереработки является процесс превращения низших парафинов в более высокомолекулярные соединения, в частности в ароматические углеводороды. Наиболее перспективные процессы для этого основаны на использовании цеолитов типа пентасилов, модифицированных цинком или галлием. Общепринято, что роль цинка или галлия заключается в повышении дегидрирующей функции этих катализаторов, а протоны участвуют в последующих реакциях олигомеризации и ароматизации. В настоящей работе методом ИК спектроскопии проведено сравнение механизмов первой стадии реакции ароматизации легких парафинов, а именно активации и превращения этана и пропана на ZnZSM-5 и GaZSM-5.

Катализаторы готовили из водородной формы высококремниевого цеолита HZSM-5 при его взаимодействии с парами металлического цинка или паров триметилгаллия с последующим восстановлением образцов. Степень замещения протонов катионами цинка и галлия приближалась к 100%, что контролировали по ИК спектрам. Адсорбцию этана и пропана проводили при низких давлениях для исключения вклада физической адсорбции этих газов.

Результаты исследования адсорбции этана и пропана на GaZSM-5 (рис. 1) показали, что адсорбция на этих образцах слабая. Обнаружено, что после прогрева при 250 °С ионы одновалентного галлия способны диссоциативно адсорбировать этан или пропан с образованием гидридов галлия, которым отвечает в ИК спектре полоса поглощения (п.п.) 2057 см<sup>-1</sup>, при отсутствии одновременного образования кислых гидроксильных групп. При этом также наблюдается образование привитого алкильного фрагмента, связанного с катионами галлия (Рис. 2).

Таким образом, первой стадией превращения легких парафинов на GaZSM-5 является окислительное присоединение, то есть ионы одновалентного галлия

## РР-III-5

реагируют с этаном или пропаном и происходит гомолитическая диссоциация этих молекул. Последующий прогрев образцов в вакууме при температурах выше 250 °С приводит к образованию дигидридов галлия, которым соответствует п.п. с максимумом при 2041 см<sup>-1</sup>, и появлению п.п. С-Н колебаний при двойной С=С связи.

В отличие цеолита GaZSM-5 адсорбция этана и пропана на ZnZSM-5 более прочная,

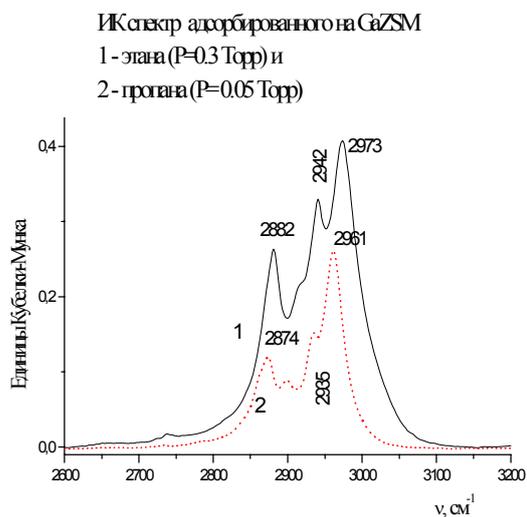


Рис. 1

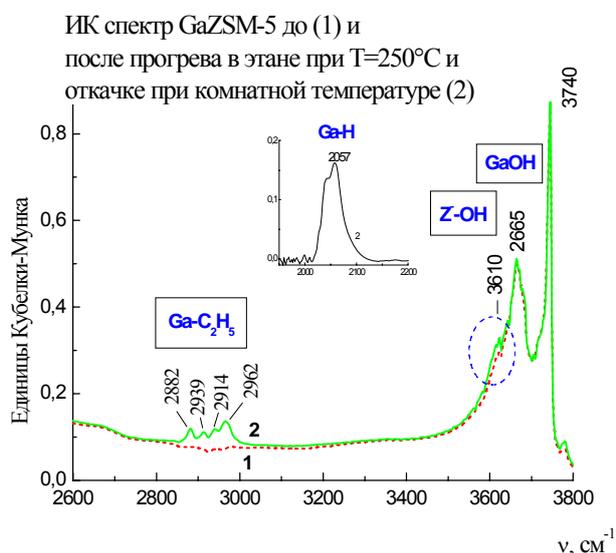


Рис. 2

при этом в ИК спектрах адсорбированных парафинов (Рис. 3) появляется очень интенсивная низкочастотная п.п., которой отвечает симметричное С-Н колебание. Этот факт свидетельствует об очень сильной поляризации адсорбированных молекул, предшествующей их диссоциативной адсорбции. Последующий прогрев адсорбированных этана и пропана на ZnZSM-5 при повышенных температурах приводит к возрастанию п.п. от бренstedовских кислых центров и привитых алкильных групп (рис. 3, 4), связанных с катионами цинка. При этом интенсивность низкочастотной п.п. уменьшается. Прогрев при температурах выше 200-250 °С приводит к разрушению привитых алкильных групп и

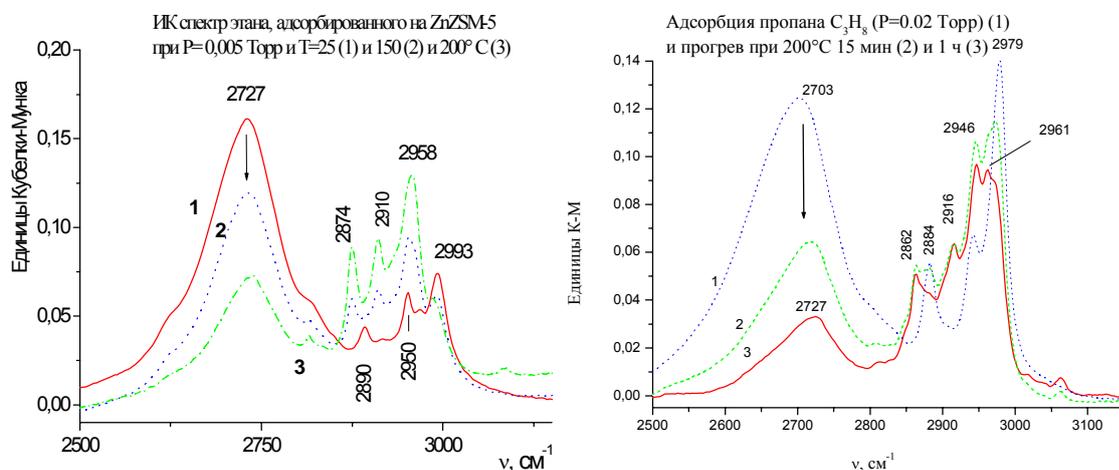


Рис. 3. ИК спектры этана и пропана, адсорбированных при разных температурах.

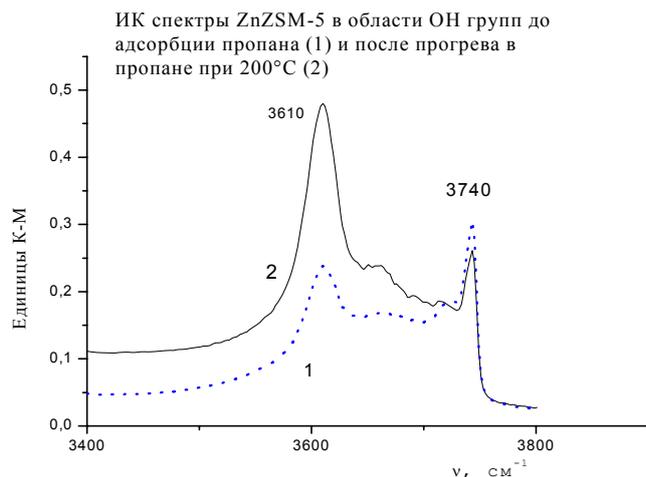
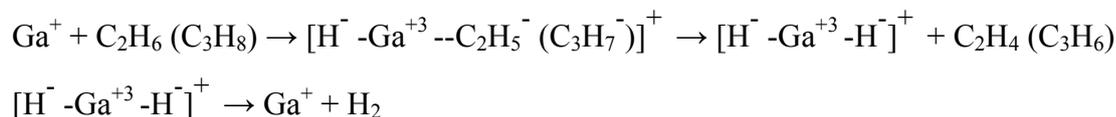
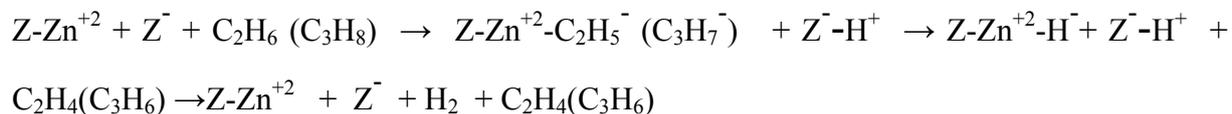


Рис. 4

появлению в спектре полос от С-Н колебаний при двойной С=С связи и гидридов цинка ( $1934 \text{ см}^{-1}$ ). Таким образом установлено, что дегидрирование легких парафинов на модифицированных ионами галлия и цинка цеолитах ZnZSM-5 протекает по двум различным механизмам. Отщепление водорода от этана или пропана ионами галлия происходит в результате их окислительного присоединения к ионам  $\text{Ga}^+$  по реакциям:



Во втором случае дегидрирование происходит в результате его гетеролитической диссоциации на кислотно-основных парах, состоящих из ионов двухвалентного цинка и основных атомов кислорода решетки, с образованием гидроксильных групп и цинк-алкильных фрагментов:



Этой реакции предшествует поляризация адсорбированных молекул парафинов, проявляющаяся в виде необычного ИК спектра с аномально высокой интенсивностью симметричного валентного С-Н колебания.

Работа поддержана грантами RFFI – NWO № 03-03-89015 и НШ 1745.2003.3

**SUPERCRITICAL FLUID TECHNOLOGIES AND INSTRUMENTS OF THAR  
TECHNOLOGIES INC. FOR SCIENCE AND INDUSTRY**

**Elankin N.Yu., Kazimirov V.N.**

Russian Company ZAO "SHAG", Moscow, Russia  
E-mail: nelankin@thar.ru

**СВЕРХКРИТИЧЕСКИЕ ФЛЮИДНЫЕ ТЕХНОЛОГИИ И ОБОРУДОВАНИЕ  
КОМПАНИИ THAR TECHNOLOGIES INC. ДЛЯ НАУКИ И  
ПРОМЫШЛЕННОСТИ**

**Еланкин Н.Ю., Казимиров В.Н.**

ЗАО «Шаг», Москва  
E-mail: nelankin@thar.ru

Сверхкритические флюиды (СКФ) представляют собой вещества, находящиеся при температурах и давлениях, превышающих критические значения. Их использование в качестве экологически чистых, эффективных растворителей лежит в основе принципиально новых технологий и связано с их уникальными особенностями: сочетание свойств газов при высоких давлениях (низкая вязкость, высокие коэффициенты диффузии и теплопередачи) и жидкостей (высокая растворяющая способность); быстрый массоперенос; способность проникать в пористые среды более легко по сравнению с жидкостями; простота выделения растворённых веществ понижением давления.

Среди многочисленных областей использования СКФ в научных исследованиях и производственной практике следует выделить экстракцию, хроматографию и получение высокодисперсных порошков твердых веществ с узким распределением по размерам (так называемые RESS и SAS технологии).

СКФ экстракция широко применяется в фармацевтике, пищевой промышленности, косметологии. Использование диоксида углерода в качестве СКФ экстрагента позволяет получать экстракты, не содержащие посторонних веществ даже в следовых количествах, а также проводить тонкое фракционирование экстрагированных смесей и выделять их индивидуальные компоненты.

СКФ хроматография является аналогом высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ). Использование в качестве подвижной фазы СКФ среды - как правило, CO<sub>2</sub>, иногда с добавлением органического со-растворителя - позволяет проводить разделение без потери эффективности при высокой скорости потока и

сравнительно невысоких давлениях на колонке. При равной эффективности, важнейшими преимуществами СКФ хроматографии по сравнению с ВЭЖХ являются высокая скорость и резкое снижение эксплуатационных расходов за счет дешевизны подвижной фазы и значительно более длительной службы колонок. Дополнительные преимущества - высокая растворимость веществ в подвижной фазе, низкая пожароопасность, легкость выделения фракций.

Одним из мировых лидеров в производстве исследовательского и промышленного оборудования, основанного на использовании уникальных свойств СКФ сред, является компания Thar Technologies Inc. (США). Используя собственную мощную научно-производственную базу, компания уже более 15 лет поставляет широкий спектр серийного и уникального оборудования, в том числе:

- линейку СКФ хроматографов для высокопроизводительного анализа, а также полупрепаративного и препаративного разделения широкого спектра соединений;
- полный спектр решений в области СКФ экстракции - от лабораторных (объем экстрактора 0,1 - 5 л) и пилотных (12-50 л) систем до многоцелевых промышленных установок объемом до 6000 л; предлагаемые системы позволяют решать широкий круг задач по экстракции компонентов разнообразного сырья в зависимости от целей заказчика;
- аппаратуру для проведения химических реакций в СКФ средах;
- оборудование для получения высокодисперсных материалов по технологиям RESS и SAS.

Все системы компании Thar Technologies Inc. имеют модульную конструкцию и могут модифицироваться под новые задачи.

ЗАО "ШАГ" является эксклюзивным дистрибьютором продукции компании Thar Technologies Inc. в России и странах СНГ. Помимо подбора и поставки оборудования ЗАО "ШАГ" осуществляет его пуск и наладку, гарантийное и пост-гарантийное обслуживание. Кроме того, всем заинтересованным организациям предлагается сотрудничество в проведении исследований и разработке СКФ технологий.

## STUDY OF HYDROSILYLATION REACTION MECHANISM BY MEANS OF COMPUTER CHEMISTRY

Knyazev S.P., Belyakova Z.V.<sup>1,2</sup>, Chernyshev E.A.<sup>1</sup>, Storozhenko P.A.<sup>1</sup>

Moscow Lomonosov State Academy of Fine Chemical Technology, Moscow, Russia

<sup>1</sup>State Scientific Research Institute of Chemistry and Technology of Organoelement  
Compounds (GNIChTEOS), Moscow, Russia

E-mail: eos 2004 @inbox.ru

## ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ ГИДРОСИЛИЛИРОВАНИЯ МЕТОДАМИ КОМПЬЮТЕРНОЙ ХИМИИ

Князев С.П., Белякова З.В.<sup>1,2</sup>, Чернышев Е.А.<sup>1</sup>, Стороженко П.А.<sup>1</sup>

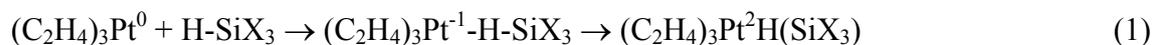
Московская государственная академия тонкой химической технологии  
имени М.В. Ломоносова

<sup>1</sup>Государственный научно-исследовательский институт химии и технологии  
элементоорганических соединений, Москва

E-mail: eos 2004 @inbox.ru

Реакция гидросилилирования олефинов является одной из основных реакций синтеза кремнийорганических соединений. Несмотря на многочисленные исследования этой реакции, многие особенности ее протекания остаются непонятыми, например, большая активность в этих реакциях комплексов Pt(0) в сравнении с комплексами Pt(II) и хлорсиланов в сравнении с алкоксисиланами. Общепринятый механизм гидросилилирования Чока и Хэррода не соответствует некоторым экспериментальным данным. Результаты компьютерных расчетов реакции гидросилилирования в присутствии фосфиновых комплексов[1] не позволяют сделать однозначных выводов о закономерностях реакции с олефиновыми комплексами, которые обычно используются при гидросилилировании различных непредельных соединений.

В данной работе проведены компьютерное моделирование и *ab initio* расчеты (Gaussian98, B3LYP/LanL2DZ) первых стадий реакции гидросилилирования на модельных комплексах Pt(0) и Pt(II) с трихлорсиланом и триметоксисиланом, выявлены новые закономерности строения и образования этиленовых и кремнийгидридных комплексов платины.



где X = Cl, OCH<sub>3</sub>

Показано, что для (1, X = Cl) реакция может протекать через промежуточное образование системы с мостиковой Pt–H–Si связью (рис. 1) с последующей ее перегруппировкой в кремнийгидридный комплекс платины:

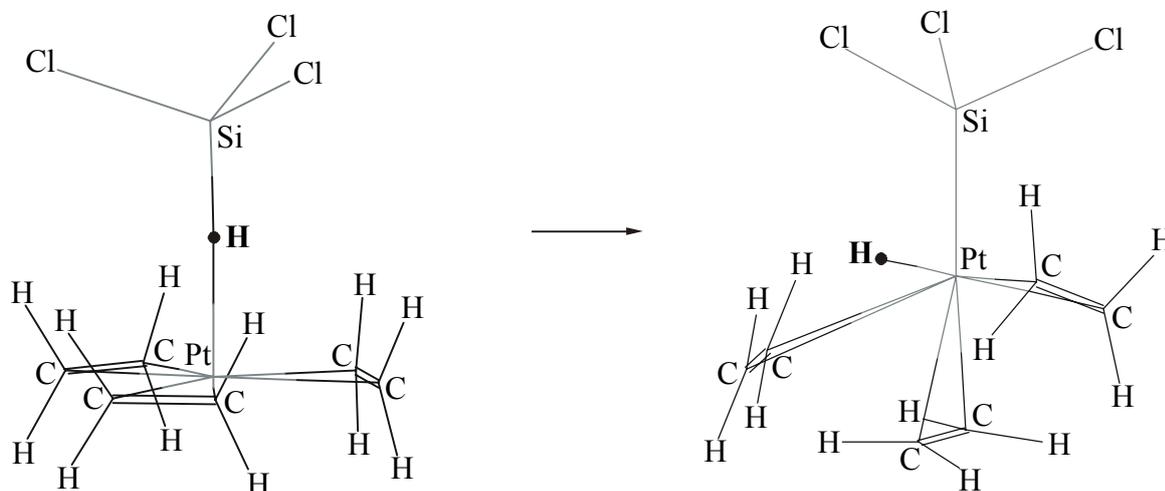


Рисунок 1. Структуры молекулярных систем на отдельных стадиях реакции (1) (Gaussian98, B3LYP/LanL2DZ)

Полученные данные свидетельствуют о промежуточном образовании в реакции (1, X = Cl) относительно устойчивого комплекса  $(C_2H_4)_3Pt-H-SiCl_3$ , включающего мостиковую трехцентровую связь Pt–H–Si. В конечном итоге, наиболее стабильным продуктом реакции является платинакремнийгидридный комплекс с  $\sigma$ -связями Pt–H и Pt–Si. Один из этиленовых лигандов при этом "уходит" от Pt и координационно перестает с ней связываться (Рис.1). Расчет полной поверхности потенциальной энергии системы, включающей перегруппировку комплекса  $(C_2H_4)_3Pt-H-SiCl_3$  в  $H-Pt-SiCl_3(C_2H_4)_3$ , свидетельствует о незначительном потенциальном барьере этой реакции, оцениваемой в 15–20 ккал/моль.

Характерные изменения происходят в характере промежуточных структур и параметрах продуктов реакций в случае участия в процессе триэтоксисилана и комплекса Pt(II). Стабильные мостиковые структуры не образуются. Минимум на координате сближения двух реакционных центров соответствует образованию ван-дер-ваальсовых комплексов на расстоянии 3,2–3,6 Å. При дальнейшем сближении энергия системы возрастает по экспоненте. Анализ энергии и термодинамических параметров платинакремнийгидридных комплексов с  $\sigma$ -связями Pt–H и Pt–Si свидетельствует о меньшей их устойчивости в сравнении с начальной системой, включающей

## РР-III-7

изолированные молекулы. Результаты расчета структур и координат сближения молекул трихлорсилана и комплекса Pt(0) приведены в таблице 1.

Таблица 1. Значения общей энергии (E, ккал/моль), энтальпии (H, ккал/моль), свободной энергии (G, ккал/моль) и энтропии (S, кал/моль·К) промежуточных продуктов и продуктов реакций 1 и 2 (кремнийплатинагидридные  $\sigma$ -комплексы) относительно реагентов.

Система	Параметр	$\Delta E$ , ккал/моль	$\Delta H$ , ккал/моль	$\Delta S$ , кал/моль·К	$\Delta G$ , ккал/моль
Реакция 1, X = Cl					
Pt-H-Si -комплекс		-5,43	-4,56	-25,35	3
Продукты		-11,45	-10,01	-15,72	-5,32
Реакция 1, X = OCH <sub>3</sub> (C <sub>3</sub> – симметрия HSi(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )					
Промежуточный компл. (Pt-H=3,2 Å)		-1,15			
Продукты		-0,75	-0,08	-27,86	8,39
Реакция 2, X = Cl					
Промежуточный компл. (Pt-H=3,6 Å)		-6,15			
Продукты		6,36	7,41	-34,30	17,64
Реакция 2, X = OCH <sub>3</sub> , (C <sub>3</sub> – симметрия HSi(OCH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> )					
Продукты		-1,35	-0,35	-41,50	12,02

Работа по исследованию закономерностей реакции гидросилилирования продолжается.

Работа выполнена при финансовой поддержке Президента РФ молодых российских ученых и ведущих научных школ (грант НШ-1811. 2003.3, Госконтракт, шифр РИ-112 / 001 / 552).

Литература:

- [1] Shigeyoshi Sakaki, Nobuteru Mizoe, Manabu Sugimoto, *Organometallics* 1998,17, 2510-2523.

**ELECTRONICALLY EXCITED STATES OF OXYGEN IN OXIDATIVE CATALYSIS AND IN EXOEMISSION****Krylova I.V.**Chemistry Department, Moscow Lomonosov State University, Moscow, Russia  
E-mail: krylova @ kge.msu.ru**ЭЛЕКТРОННО-ВОЗБУЖДЕННЫЕ СОСТОЯНИЯ КИСЛОРОДА В ОКИСЛИТЕЛЬНОМ КАТАЛИЗЕ И В ЭКЗОЭМИССИИ****Крылова И.В.**Химический факультет, Московский государственный университет  
им. М.В. Ломоносова, Москва  
E-mail: krylova @ kge.msu.ru

Участие электронно-возбужденного синглетного кислорода  $^1\text{O}_2$  в окислительном катализе впервые было обнаружено еще в 70-х гг прошлого столетия [1]. К настоящему времени, однако, появилось лишь небольшое число работ, выполненных в этом направлении. Термическая генерация и эмиссия синглетного кислорода в процессе нагревания частично восстановленных оксидов ванадия, молибдена, вольфрама была обнаружена в [2]. Полное окисление (например, до  $\text{V}_2\text{O}_5$ ) приводило к исчезновению эмиссии  $^1\text{O}_2$ . Появление  $^1\text{O}_2$  объясняется авторами образованием новой фазы - ряда оксидов состава  $\text{V}_n\text{O}_{2n-1}$ . В [3] с использованием ИК-спектрометра высокого разрешения на поверхности  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и корунда обнаружены хорошо разрешенные полосы поглощения (ПП) и эмиссии различных состояний адсорбированного кислорода, в том числе, в электронно-возбужденном состоянии  $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ . Термическая генерация равновесного синглетного кислорода в атмосфере воздуха обнаружена в [4] на цеолите ZSM-5 при  $T > 140^\circ\text{C}$ .

В настоящем докладе излагаются результаты исследования электронно-возбужденных состояний кислорода в оксидах разной природы (изоляторов, полупроводников) методом экзоэмиссии [5]. Низкотемпературная (4-700 K) эмиссия зарядов (электронов и ионов) происходит с поверхности твердых тел в результате физико-химических превращений (адсорбции, десорбции, окисления, коррозии, гетерогенно-каталитических реакций и др.), а также после механических или радиационных воздействий (электронной бомбардировки, ЭБ). После спада эмиссионного тока (при температуре «возбуждения») нагревание в линейном режиме

## РР-III-8

приводит к появлению пиков термостимулированной эмиссии (ТСЭ), температурное положение которых для многих оксидов совпадает [6]. Анализ литературных данных в области как ТСЭ, так и окислительного катализа, приводит к выводу, что температурное положение пиков ТСЭ определяется зарядовыми превращениями слабосвязанного с поверхностью (низкокоординированного  $O_2$ ) кислорода по схеме:  $O_{2\text{газ}} \rightarrow O_{2\text{ адс}} \rightarrow O_{2\text{ пов}}^- \rightarrow O_{\text{ адс}}^- \rightarrow O_{\text{ реш}}^{2-}$ . Эта же схема используется для интерпретации механизма многих гетерогенно каталитических реакций окисления. Интенсивность пиков ТСЭ возрастает в результате термической адсорбции (или фотосорбции) кислорода.

Отмечается, что пики в спектрах термопрограммированной десорбции (ТПД) кислорода с оксидов расположены в одних и тех же температурных интервалах, совпадающих с температурами зарядовых превращений кислорода (по данным ЭПР). Так, в случае  $TiO_2$ , восстановленного в  $H_2$  или подвергнутого ЭБ, по данным ЭПР и электрофизических измерений возникают дефекты – центры окраски, активно взаимодействующие с  $O_2$  газовой фазы при комнатной температуре. В результате полосы поглощения этих дефектов оказываются устойчивыми в вакууме при комнатной температуре, но полностью отжигаются при  $T \approx 280$  °С. Установлено [7], что термопрограммированное обесцвечивание (ТПО) и ТПД кислорода происходят параллельно и имеют  $T_{\text{макс}} \approx 400$  К:  $O_2^- \rightarrow O_2 + e^-$ ; и далее  $O_2^- + ne^- \rightarrow O^-$ ,  $O^{2-}$  [7]. По нашим данным, ТСЭ и ТПД с  $TiO_2$ , как и большинства других оксидов имеют основные пики при  $T = 140 - 160$  и  $T \approx 280$  °С [6].

Мы полагаем, что пики ТСЭ с оксидов обусловлены присутствием на поверхности электронно-возбужденных форм кислорода. В [8] обнаружена способность  $Al_2O_3$  и цеолитов HZSM-5 с разным соотношением  $SiO_2/Al_2O_3$  (от 40 до 400) генерировать синглетный кислород. Для всех исследованных образцов кривая ТПД для  $O_2(^1\Delta g)$  имеет четкий максимум при  $T=140-160$  °С. На  $Al_2O_3$  количество удерживаемого  $O_2(^1\Delta g)$  в 5-6 раз превышало его количество на HZSM-5 с  $SiO_2/Al_2O_3 = 40$ , а при  $SiO_2/Al_2O_3=400$  оно было наименьшим. Показано также, что синглетный кислород  $O_2(^1\Delta g)$  участвует в процессах превращения углеводородов на исследованных цеолитных катализаторах, в частности, при образовании катион-радикалов как активных интермедиатов дальнейших превращений субстрата [8].

В [5,6] установлено, что наиболее интенсивные пики ТСЭ и ТПД для  $Al_2O_3$  и  $SiO_2$ , содержащих хемосорбированный кислород, расположены при  $T=140-160$  °С. причем в случае  $Al_2O_3$  интенсивность пиков была значительно выше. Сопоставление данных,

касающихся ТСЭ оксидов [5,6] и генерации синглетного кислорода [3,8] позволяет считать, что ТСЭ с оксидов обусловлена присутствием (и десорбцией) синглетного кислорода, и ТСЭ является одним из способов его обнаружения в оксидах разной природы.

Литература:

- [1] J.P.Guillori, C.M.Siblom. J.Catal..1978.V.54.P. №1.P.24
- [2] И.А.Мясников. Журнал физической химии . 1994. Т.68. №4.С.698
- [3] В.Б.Копылов, И.А.Яковлев. Журнал общей химии. 2001. Т.71. №4. С. 684
- [4] А.Н.Романов,М.Я.Быховский,Ю.Н.Руфов, В.Н.Корчак. Кинетика и катализ.2000. Т.41.№6.С.861
- [5] И.В.Крылова. Химическая электроника. М. МГУ.1993. 160 С.
- [6] И.В.Крылова. Химическая физика. 2004. Т.23. №7. С.9
- [7] В.Н.Кузнецов, Т.К.Крутицкая. Кинетика и катализ. 1996. Т.37. №3. С. 472
- [8] М.В.Вишнецкая, А.Н.Емельянов, Н.В.Щербаков, Ю.Н.Руфов, А.Н.Ильичев, Е.Е.Князева Химическая физика.2004.Т.23. №5. С.40

## THE QUANTUM-CHEMICAL CALCULATION OF INHIBITION MECHANISM

Kukueva V., Kirillov A.

Fire Safety Institute, Cherkassy, Ukraine  
 E-mail:kukueva@yahoo.com

The development of theoretical tools to describe and understand reactions in the complicated physical-chemical processes has been quite parallel to the experimental one. The latter is particularly important if one wants theoretical input into a search for activity or selectivity for a given chemical reaction. Such studies could easily provide new insight on agent efficacy and the chemical pathways responsible for flame inhibition. The chemical theory suggests that inhibition takes place because of radical scavenging by the inhibitor [1]. The scavenging agent can be the inhibitor itself, or its stable and unstable breakdown products. The mechanism can be presented by such reaction consequence:



Where Inh – inhibiting particles, M – mechanical substrate, X – active centers of flame.

The elementary reactions during the flame inhibition have been investigated by the ab initio method with 6-31G\*\* basis set. The scavenging efficacy during intermolecular interaction between active centers of flame (O, OH, H) and flame inhibitors destruction products have been estimated by the binding energy value. The most effective fire suppressants have been choosing for the study: diethylamine ((C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH) and three fluorine bromine methane CF<sub>3</sub>Br. The destruction ways of the inhibitor molecules shows the active inhibition agents. For the diethyl amine the more probable reaction channel for destruction: (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>NH → 2C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>· + NH: (E<sub>destr</sub> = 39,19 kcal/mol), three fluorine bromine methane: CF<sub>3</sub>Br → CF<sub>3</sub>· + Br· (E<sub>destr</sub> = 33,77 kcal/mol). The following step of research was the calculation of intermolecular interaction between active centers of flame (ACF) and active inhibiting components. The results of calculations are shown in the table 1.

**The calculation by ab initio method in the 6-31G\*\* basis set  
of the interaction between active centers of flame and destruction products of fire  
suppressants.**

Table 1.

№ π/π	ACF	Active inhibiting components			
		NH <sup>•</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> <sup>•</sup>	CF <sub>3</sub> <sup>•</sup>	Br <sup>•</sup>
2	H <sup>•</sup>	0.08	0.13	0.14	0.09
3	OH <sup>•</sup>	- 0.01	0.06	0.09	- 0.02
5	O <sup>•</sup>	0.09	0.16	-	0.1

As we can see from the calculation results the most efficient scavenger of active centers of flame is bromine atom because it can to bind as well as H<sup>•</sup> and OH<sup>•</sup>. For the diethyl amine destruction leads to three active components, which can interact with H<sup>•</sup> (NH<sup>•</sup> + 2H<sup>•</sup> Br<sup>•</sup> → NH<sub>3</sub>) and OH<sup>•</sup> (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>•</sup> + OH<sup>•</sup> → C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH). So, the inhibiting activity has been explained by the quantum-chemical calculations. In generally the fire suppressants destruction products can be arranged in such order by their activity: Br<sup>•</sup> → C<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>•</sup> → NH<sup>•</sup>. As far as the halogenated fire suppressants are dangerous for ecology of the environment, we can recommend the application of the diethyl amine as inhibitor agents in the chain combustion. These results are in good agreement with experimental results [1].

## Reference:

- 1 N.Vora, J.E.Siow, N.M.Laurendeau, Combustion and flame 126: 1393-1401 (2001)

**ELECTRONIC AND STRUCTURAL ASPECTS OF METAL – PROMOTER AND PROMOTER – SUPPORT INTERACTION IN RUTHENIUM-CESIUM CATALYSTS FOR AMMONIA SYNTHESIS**

**Larichev Yu.V., Moroz B.L., Moroz E.M., Zaikovskii V.I., Kriventsov V.V., Bukhtiyarov V.I.**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia  
E-mail: larichev@catalysis.nsk.su

**ЭЛЕКТРОННЫЕ И СТРУКТУРНЫЕ АСПЕКТЫ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ МЕТАЛЛ-ПРОМОТОР И ПРОМОТОР-НОСИТЕЛЬ В РУТЕНИЙ-ЦЕЗИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ СИНТЕЗА АММИАКА**

**Ларичев Ю.В., Мороз Б.Л., Мороз Э.М., Зайковский В.И., Кривенцов В.В., Бухтияров В.И.**

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

Нанесенные рутениевые катализаторы, промотированные соединениями щелочных металлов (в частности, соединениями цезия), считаются перспективными для синтеза аммиака при относительно низких температурах и давлениях. До сих пор, однако, нет единого мнения по поводу того, в какой химической форме находится промотор в этих катализаторах и в чем причина его влияния. В настоящем докладе сообщается о результатах изучения химического состояния, морфологии и механизма действия щелочного промотора в нанесенных системах Ru-Cs<sup>+</sup>/MgO и Ru-Cs<sup>+</sup>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> методами РФА, радиального распределения электронной плотности (РРЭП), ЭМВР, EXAFS и РФЭС. Образцы готовили методом пропитки с использованием неводных растворов RuOHCl<sub>3</sub> или Ru(acac)<sub>3</sub> и Cs<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, после чего обрабатывали H<sub>2</sub> при 450°C. Перед измерением спектров образцы дополнительно восстанавливали в камере спектрометра при 350 °С.

При исследовании катализатора Ru-Cs<sup>+</sup>/MgO методом РФА не выявлено присутствие в нем окристаллизованных фаз промотора. Среди рефлексов металлического рутения, наблюдаемых на дифрактограмме этого катализатора, сильно ослаблен и уширен рефлекс Ru (1.0.2.), моделирование дифрактограммы методом полнопрофильного анализа свидетельствует о разупорядоченности кристаллитов металла в направлении 0.0.1. Для катализатора Ru-Cs<sup>+</sup>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> наблюдаются рефлекссы, характерные для высокодисперсного алюмината цезия. Согласно данным методов

РРЭП и EXAFS, частицы Ru в катализаторах Ru-Cs<sup>+</sup>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> более разупорядочены, чем в катализаторах Ru-Cs<sup>+</sup>/MgO. На ЭМ снимках образцов Ru-Cs<sup>+</sup>/MgO отчетливо видны частицы Ru, покрытые тонким слоем соединения цезия, в то время как в случае Ru-Cs<sup>+</sup>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> подобного покрытия не наблюдается. Методом РФЭС установлено валентное состояние рутения и цезия в этих системах, а также выявлена природа электронного взаимодействия металл-промотор. Запись спектров Cs3d<sub>5/2</sub> и Mg(Al)2s катализаторов при их нагревании до 625 °С с подъемом температуры по линейному закону позволила оценить подвижность промотора на поверхности катализатора.

На основании данных проведенного исследования сделаны следующие заключения:

1. В катализаторах Ru-Cs<sup>+</sup>/MgO промотор после высокотемпературной обработки находится в виде субоксида Cs<sub>2+x</sub>O, слабо связанного с подложкой и находящегося, в основном, либо на поверхности частиц металлического рутения, либо в непосредственной близости от них.
2. Покрытие частиц Ru слоем Cs<sub>2+x</sub>O вызывает снижение работы выхода электрона из этих частиц ввиду поляризующего влияния ионов цезия. В свою очередь, это облегчает диссоциацию молекул диазота на поверхности Ru, которую считают лимитирующей стадией механизма синтеза аммиака. Кроме того, промотор способствует образованию дефектов упаковки в структуре частиц Ru (перпендикулярно кристаллографическому направлению 0.0.1.), которые могут являться активными центрами синтеза аммиака, или стабилизирует такие дефекты.
3. В катализаторах Ru-Cs<sup>+</sup>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> промотор находится в форме поверхностного алюмината цезия Cs<sub>2</sub>Al<sub>2</sub>O<sub>4</sub> и прочно связан с носителем. Вследствие этого, содержание ионов цезия вблизи рутениевых частиц минимально, и они не влияют на работу выхода электрона из частиц Ru.

Сделанные выводы объясняют, почему рутений-цезиевые катализаторы на основе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при малых содержаниях цезиевого промотора значительно менее активны в синтезе аммиака, чем катализаторы на основе MgO.

## FTIR STUDY OF HCN ADSORPTION ON OXIDE ADSORBENTS

Litkevich A.M., Chizhik A.I., Tsyganenko A.A.

V.A. Fock Institute of Physics of St.Petersburg State University, St.Petersburg, Russia  
E-mail: tsyg@photonics.phys.spbu.ru

Although prussic acid is a valuable starting material for polymeric synthesis and the product of its dissociation – the CN group- is very abundant in the interstellar space and is considered as one of the most important predecessors of first biological molecule formation, the mechanism of HCN adsorption on oxide adsorbents is poorly studied so far.

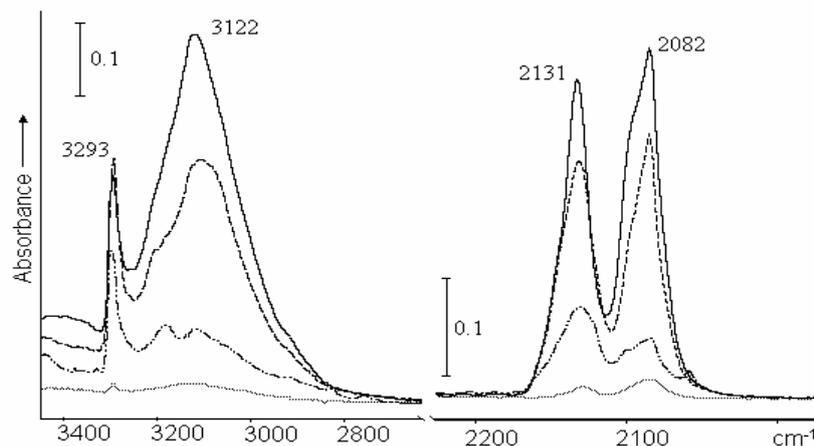
In this work we have studied HCN adsorption on a number of zeolites and oxides in order to establish spectral manifestations of adsorption in different forms and to estimate the applicability of this molecule and of CN<sup>-</sup> ion produced by its dissociation as tests for surface acidity and basicity.

Two different stainless steel IR cells for variable temperature measurements were used. One described elsewhere [1] enables spectra of the sample pretreated at temperatures up to 1200 K to be registered at 55-370K in the presence of gas phase without breaching the thermoinsulation due to the second pair of windows, which separate the sample-containing volume from the thermoinsulating space. In another one, which does not have inner windows, sample could be heated or cooled by liquid nitrogen *in situ*, during spectrum registration. In this case the temperature of the sample was not lower than about 120 K because of poorer thermal contact of the sample with the sample holder, but the range of high temperatures was expanded up to about 700 K. The temperature, monitored by a thermocouple inserted in the coolant volume in the former cell was close enough ( $\Delta T \sim 5$  K) to that of the sample due to about 0.5 torr of He gas inserted into sample-containing volume. In the latter case special calibration using a second thermocouple attached to the sample was needed. The cell was equipped with the Edwards Baratron pressure gauge for pressure measurements up to 10 torr with the accuracy about 0.005 torr. If needed, higher pressures (up to 1000 torr) could be measured by a second gauge in the dosing volume of the vacuum system. Spectra were registered by a FTIR Nicolet 510 spectrometer with the resolution of  $4 \text{ cm}^{-1}$ .

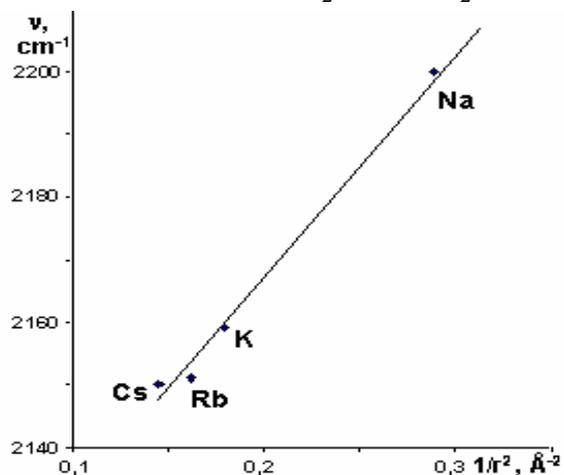
KX, RbX, and CsX zeolite samples were prepared from a commercial NaX by a standard procedure of ionic exchange. Zeolite samples were carefully heated in vacuum up to 723 K and pretreated at this temperature for 1 h. TiO<sub>2</sub> and ZnO were treated at the same temperature in vacuum and oxygen, silica was heated in vacuum at 873K. HCN was normally let into the cooled cell, which was then warmed until the bands of adsorbed molecules appear. After that the cell was cooled again, and a series of spectra was run at 77 K at different coverages obtained by desorption at different temperatures, up to about 600 K.

On silica HCN adsorption leads to the shift of the band of silanol groups to  $3400\text{ cm}^{-1}$ , while the band of H-bonded molecules appears at  $3246\text{ cm}^{-1}$ . After saturation of silanols other bands at  $3142$  and  $2107\text{ cm}^{-1}$  continue to grow, which, evidently, belong to molecules H-bonded via CH group to siloxane oxygen atoms. Spectrum of HCN adsorbed on  $\text{TiO}_2$  (anatase) depends dramatically on sample pretreatment conditions. Fig. 1 shows the results obtained after evacuation at  $723\text{ K}$ . Narrow bands at  $3293$  and  $2131\text{ cm}^{-1}$  are absent if the sample is pre-exposed to water vapor and should be assigned to coordinately bonded molecules. Another pair of bands at  $3122$  and  $2082\text{ cm}^{-1}$  (fig. 1) corresponds to weaker form of molecular adsorption. Great shift of CH stretching band to lower wavenumbers enables us to associate it with molecules bound to surface oxygen ions by H-bond:  $\text{NCH}\cdots\text{O}$ . The same form of adsorption was observed in the spectra of  $\text{ZnO}$  (bands  $3134$  and  $2100\text{ cm}^{-1}$ ) In the spectrum of  $\text{NaY}$  zeolite such CH band appears at  $3010\text{ cm}^{-1}$ , while for  $\text{NaX}$ ,  $\text{KX}$ ,  $\text{RbX}$  and  $\text{CsX}$  it moves gradually down to  $2900\text{ cm}^{-1}$ , evidently, reflecting the increasing basicity of surface oxygen.

Fig. 1. FTIR spectrum of HCN adsorbed on  $\text{TiO}_2$ , pretreated at  $723\text{ K}$ , registered at different surface coverages



On heating zeolites X samples at  $373$ - $573\text{ K}$  after HCN adsorption, bands of molecularly adsorbed species disappear, and the bands at  $3570$  and  $2200$ - $2150\text{ cm}^{-1}$  grow, which, evidently, are due to OH groups and  $\text{CN}^-$  ions formed as a result of dissociative adsorption, as observed earlier for  $\text{TiO}_2$  and  $\text{SiO}_2$  heated in HCN [2]. Band positions of the  $\text{CN}^-$  ions



increase from Cs to Na, so that the frequency values plotted against  $1/r^2$  reveal a linear dependence (fig. 2), as expected for vibrational Stark effect in the electric field of cations [3].

Fig. 2. Stretching frequency of  $\text{CN}^-$  ion in X zeolites as a function of cation radius.

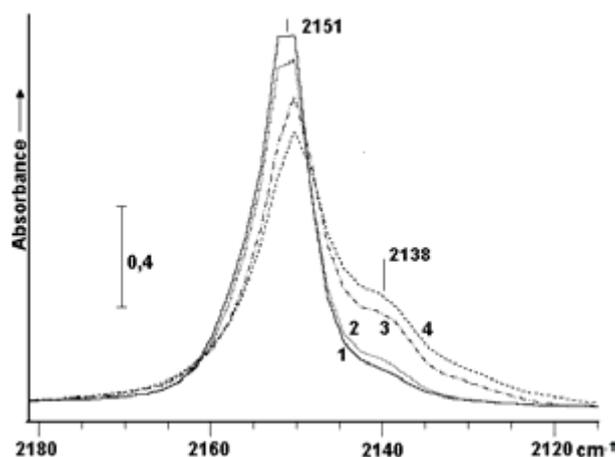


Fig 3. FTIR spectrum of  $\text{CN}^-$  ion in RbX at 120 (1), 220 (2), 340 (3) and 390 K (4).

Our study of temperature dependence of spectra in a wide temperature interval has shown that like CO molecules for some zeolites,  $\text{CN}^-$  complexes with the cations exist in two forms, which are in a temperature-dependent equilibrium between each other. As seen from fig. 3, the bands of Rb-CN and Rb-NC species have their maxima at 2151 and 2138  $\text{cm}^{-1}$ , while their intensity ratio displays reversible variations with temperature. From the van't Hoff plot the value of isomerization enthalpy can be measured, which for CsX zeolite is about 3 kJ/mol. It should be noted that for X zeolites CO-OC equilibrium was not observed. This was explained by strong CO interaction with very basic O atoms of zeolite framework. Repulsion of  $\text{CN}^-$  ion from the anions enables one to see its interaction with large cations even if they are surrounded by basic oxygen atoms.

Thus, using FTIR spectroscopy one can distinguish different forms of HCN adsorption: H-bond with OH-groups or surface oxygen, coordination or dissociation leading to OH and  $\text{CN}^-$  ions. The latter reveal adsorption isomerism, forming with the cations both C- and N-bonded complexes. HCN molecules can be used as a test for surface basic sites, in particular, weak basic sites that can hardly be tested by  $\text{CHF}_3$ , while  $\text{CN}^-$  ion is a test for Lewis acid sites, especially on basic surfaces.

#### References:

- 1 Otero Areán C., Manoilova O.V., Tsyganenko A.A. et al. *Eur.J.Inorg.Chem.*, 2001 p.1739.
- 2 Rasko J., Bansagi T., Solymosi F. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4 (2002) 3509.
- 3 Storozhev P.Yu., Yanko V.S., Tsyganenko A.A. et al. *Appl. Surface Sci.*, 238 (2004) 390.

**THE ALGORITHM SOLVING INVERSE PROBLEMS  
TAKING INTO ACCOUNT NON-HOMOGENEITY OF CATALYSTS**

**Maksyutova E.R., Spivak S.I., Monakov Yu.B.**

Bashkir State University, Ufa, Russia  
E-mail: makella@rambler.ru

**АЛГОРИТМ РЕШЕНИЯ ОБРАТНЫХ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАДАЧ  
С УЧЕТОМ НЕОДНОРОДНОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ**

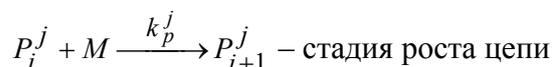
**Максютова Э.Р., Спивак С.И., Монаков Ю.Б.**

Башкирский государственный университет, Уфа  
E-mail: makella@rambler.ru

В настоящей работе рассматриваются вопросы исследования каталитических систем, обладающих свойством полицентровости. Полицентровость означает, что в системах существуют активные центры (АЦ) различной природы и кинетической активности. Изучение каталитических комплексов на основе неодима и ванадия, проводящих ионно-координационную полимеризацию диенов, показало, что в них присутствуют до 4-х типов АЦ [1]. Важным при исследовании является вопрос о доле вклада каждого активного центра в образование полимера. Эти значения могут быть рассчитаны, исходя из соотношений скоростей стадий на каждом типе АЦ. Поэтому, для точной оценки важно знание полного набора значений констант скоростей элементарных стадий процесса. Необходимо решить обратную задачу поиска кинетических констант на основании известной кинетической схемы процесса и экспериментальным данным по конверсии и средним молекулярным массам.

Кинетическая схема процесса полимеризации диенов предполагает наличие трех стадий: инициирования АЦ, роста цепи, кинетического обрыва цепи. При описании процесса были приняты следующие допущения: 1) стадия инициирования АЦ считается прошедшей; 2) концентрация АЦ является постоянной величиной.

Тогда кинетическая схема имеет вид:



## РР-III-12

$P_i^j + A \xrightarrow{k_A^j} Q_i + P_1^j$  – стадия передачи цепи на алюминийорганическое соединение (АОС)

В данной схеме приняты обозначения: М – мономер; А – АОС;  $P_i^j$  – растущая полимерная цепь с  $i$ -звеньями на  $j$ -м типе АЦ;  $Q_i$  – «мертвая» полимерная цепь с  $i$ -звеньями;  $k_p^j, k_M^j, k_A^j$  – константы скоростей стадий роста цепи, передачи на мономер и АОС соответственно.

Согласно кинетической схеме строится математическая модель, представляющая собой систему нелинейных дифференциальных уравнений. Поскольку количество уравнений в системе бесконечно, то ее преобразуют методом моментов [2]. Соотношения моментов позволяют рассчитать усредненные значения среднечисленной и средневесовой молекулярных масс:

$$M_n(t) = M_0 \frac{\lambda_1(t) + \sum_{j=1}^n \mu_1^j(t)}{\lambda_0(t) + \sum_{j=1}^n \mu_0^j(t)} \quad M_w(t) = M_0 \frac{\lambda_2(t) + \sum_{j=1}^n \mu_2^j(t)}{\lambda_1(t) + \sum_{j=1}^n \mu_1^j(t)}$$

здесь  $\lambda_n$  и  $\mu_n^j$  – соответственно моменты неактивных и активных цепей  $n$ -ого порядка на  $j$ -ом типе АЦ.

Обратная задача сводится к нахождению минимума функционала:

$$R(K^j) = \sum_i (X_i^{calc} - X_i^{exp})^2$$

где  $K^j$  – вектор констант скоростей реакций на  $j$ -ом типе АЦ;  $X_i$  – рассчитанные и экспериментальные значения молекулярной характеристики  $X$  в  $i$ -ый момент времени.

Обратная задача решается отдельно для каждого типа АЦ, оптимизация функционала проводится по методу Хука-Дживса. Полученные значения констант скоростей элементарных стадий дают возможность рассчитать значения средних молекулярных масс для каждого типа АЦ в отдельности и для всего процесса в целом, а также оценить вклад каждого типа АЦ в процесс образования полимера.

Литература:

- 1 Сигаева Н.Н., Усманов Т.С., Широкова Е.А., Будтов В.П., Спивак С.И., Монаков Ю.Б. О распределении по активности ионно-координационных каталитических систем при полимеризации диенов // Докл. АН – 1999 – Т.365, №2 – С.221-224.
- 2 Подвальный Л.С. Моделирование промышленных процессов полимеризации. – М.: Химия, 1979. – 256 с.

MECHANISM OF CARBOMETALLATION OF OLEFINS WITH  
TRIETHYLALUMINIUM CATALYSED BY  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$

Marchenko Yu.E., Vildanova R.F., Pechatkina S.V., Parfenova L.V.,  
Khalilov L.M., Dzhemilev U.M.

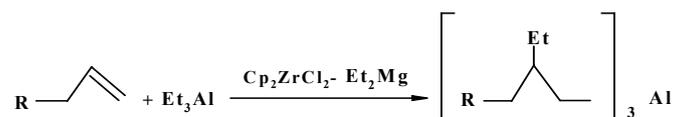
Institute of Petrochemistry and Catalysis RAS, Ufa, Russia  
E-mail: [\\_ink@anrb.ru](mailto:_ink@anrb.ru)

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА КАРБОМЕТАЛЛИРОВАНИЯ ОЛЕФИНОВ  
ТРИЭТИЛАЛЮМИИЕМ ПРИ УЧАСТИИ  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$

Марченко Ю.Е., Вильданова Р.Ф., Печаткина С.В., Парфенова Л.В.,  
Халилов Л.М., Джемилев У.М.

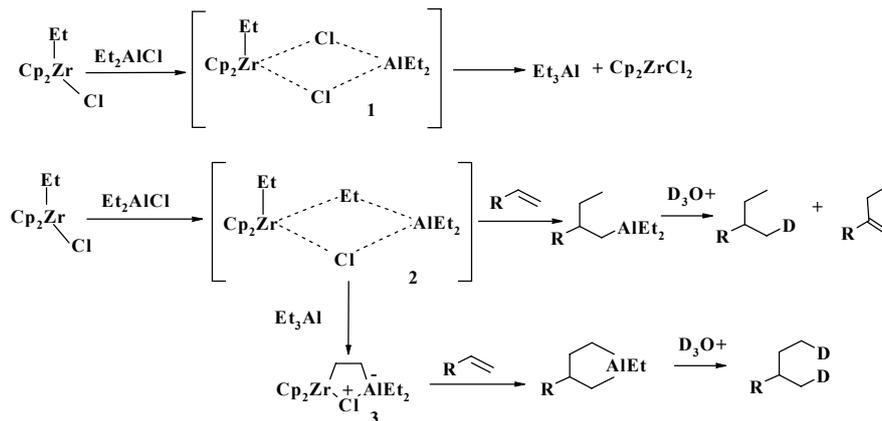
Институт нефтехимии и катализа РАН, Уфа  
E-mail: [\\_ink@anrb.ru](mailto:_ink@anrb.ru)

Известно, что реакция карбальюминирования олефинов алюминийорганическими соединениями при участии в качестве катализатора  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  [1] протекает по схеме:



Настоящая работа посвящена изучению механизма данной реакции с установлением структуры интермедиатов, ответственных за направление реакции карбометаллирования. Согласно [2,3] ключевым интермедиатом в реакции карбальюминирования ацетиленов является комплекс **1**. Мы попытались осуществить синтез данного комплекса **1** реакцией  $\text{Cp}_2\text{ZrClEt}$  с  $\text{Et}_2\text{AlCl}$ , однако вместо ожидаемого целевого соединения образуются  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  и  $\text{AlEt}_3$ , идентифицированные методом ЯМР спектроскопии. Между тем, при взаимодействии  $\text{Cp}_2\text{ZrClEt}$  с  $\text{AlEt}_3$  образуется ранее описанный комплекс **2** [4]. В работах [3,5] показано, что комплекс **2** может переходить в 5-членный биметаллический комплекс **3**, который отвечает за циклометаллирование олефинов (Схема 1).

Схема 1.



Поскольку в хлорсодержащих растворителях наблюдается увеличение выхода продукта карбаломинации, методом ЯМР  $^1\text{H}$  было изучено влияние природы растворителя на стабильность промежуточных комплексов **2** и **3** в системе  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2\text{-AlEt}_3$ . В качестве растворителей использовали  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$  и  $\text{C}_6\text{D}_6$ . Мольные доли образующихся биметаллических комплексов рассчитывали исходя из площади сигналов циклопентадиенильных колец, которые в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  резонировали в области 5-6 м.д. Отнесение сигналов было сделано на основании работы [4].

Кинетические кривые комплексов **2** и **3** в бензоле и дихлорметане проходят через максимум. На стабильность комплексов **2** и **3** сильное влияние оказывает природа растворителя. Так, в бензоле комплекс **3** сохраняется более продолжительное время, чем комплекс **2**, поэтому в данном растворителе наблюдается преобладание продуктов циклометаллирования. В дихлорметане стабильность комплекса **2** больше чем **3**. Если

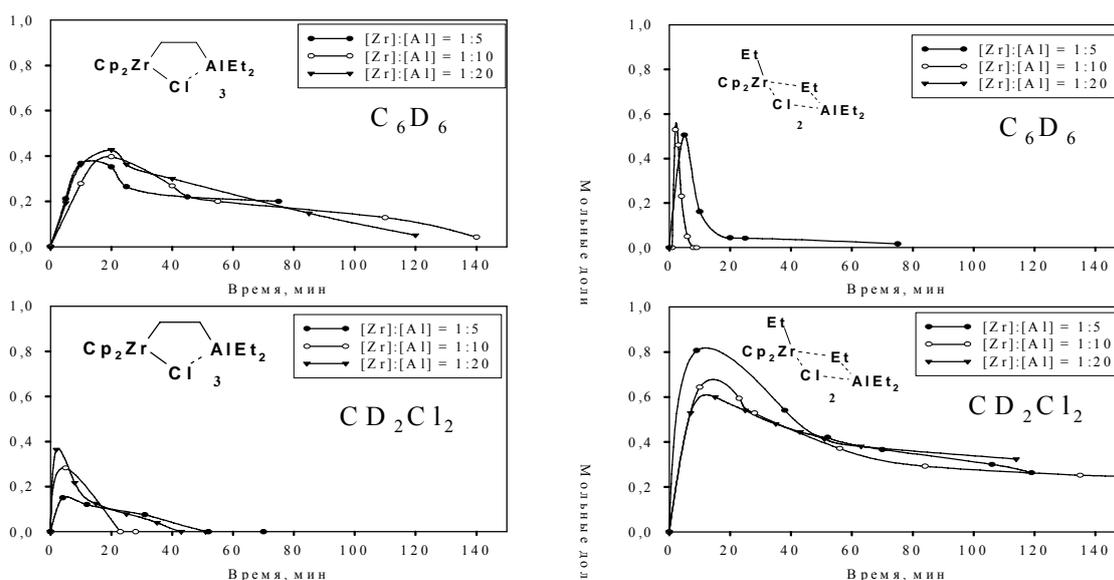


Рис. 1. Зависимость концентрации комплексов **2** и **3** от времени в  $\text{C}_6\text{D}_6$  и  $\text{d}_2$ -дихлорметане ( $20^\circ\text{C}$ ).

предположить, что комплекс **2** отвечает за карбальюминирование исходного олефина, то эти результаты согласуются с экспериментальными данными по влиянию природы растворителя на кинетические параметры гидроалюминирования (Рис. 1).

Таким образом, в результате проведенных исследований установлено, что ключевым интермедиатом в реакции карбометаллирования является биядерный комплекс состава  $\text{Cp}_2\text{ZrEtCl-AlEt}_3$  (**2**).

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта по поддержке ведущих научных школ (проект № НШ-2189.2003.3), гранта Президента Российской Федерации "Молодые кандидаты наук" (проект № МК-2647.2003.03), РФФИ (проекты №№ 05-03-32367, 05-03-97912, 05-03-97905).*

Литература:

- 1 Dzhemilev U.M., Vostrikova O.S. // J. Organomet. Chem.-1985.-285.-P.43-51.
- 2 Negishi E.-i. et al, // JACS, 1997, P.9577.
- 3 Negishi E.-i., Kondakov D. Y. et al //JACS, 1996, P.1577.
- 4 W. Kaminsky und H.-J. Vollmer //Liebigs Ann. Chem, 1975, P. 438.
- 5 Халилов Л.М., Парфенова Л.В., Русаков С.В., Ибрагимов А.Г., Джемилев У.М., //Изв. АН, Сер. хим., 2000, №12, С.2086.

**IN SITU IR SPECTROSCOPY STUDY OF THE MECHANISM OF METHANOL TRANSFORMATION OVER OXIDE CATALYSTS**

**Matyshak V.A., Beresina L.A., Korshak V.N., Burdeynaya T.N.<sup>1</sup>, Tretyakov V.F.<sup>1</sup>,  
Lin G.I.<sup>1</sup>, Rosovskii A.Ya.<sup>1</sup>**

N.N. Semenov Institute of Chemical Physics RAS, Moscow, Russia

<sup>1</sup>A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis RAS, Moscow, Russia

E-mail: matyshak@polymer.chph.ras.ru

**О МЕХАНИЗМЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ МЕТАНОЛА НА ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ ПО ДАННЫМ ИК СПЕКТРОСКОПИИ IN SITU**

**Матышак В.А., Березина Л.А., Корчак В.Н., Бурдейная Т.Н.<sup>1</sup>, Третьяков В.Ф.<sup>1</sup>,  
Лин Г.И.<sup>1</sup>, Розовский А.Я.<sup>1</sup>**

Институт химической физики им. Н.Н.Семенова РАН, Москва

<sup>1</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, Москва

E-mail: matyshak@polymer.chph.ras.ru

Метанол является одним из ключевых реагентов в синтезе различных продуктов. Основные маршруты превращения метанола – синтез ДМЭ (реакция дегидратации), МФ (реакция дегидрирования), формальдегида (реакция окисления), а также получение углеводов (моторные топлива). В последнее время все большее внимание уделяется процессам получения H<sub>2</sub>-содержащих газовых смесей из метанола, что во многом обусловлено разработкой технологии топливных элементов, работающих на водороде. Смесей, богатые водородом, можно получать путем каталитического разложения, парового и автотермического риформинга метанола.

Наиболее активными катализаторами в процессах получения водородсодержащих смесей из метанола являются модифицированные Cu-содержащие системы [1, 2], а также катализаторы, содержащие в своём составе благородные металлы [3, 4]. В настоящей работе основное внимание уделяется промышленному катализатору синтеза метанола СНМ-1 (CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), который проявляет высокую активность и в процессах получения водородсодержащих газовых смесей из метанола. Поскольку промышленный катализатор СНМ-1 является сложной трехкомпонентной системой, для установления природы процессов, протекающих на различных составляющих, исследование выполнено на ряде катализаторов по мере усложнения состава:  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> → Cu/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> → CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Методика исследований [5] заключалась в одновременном измерении концентрации поверхностных соединений методом ИК спектроскопии *in situ* и скорости образования продуктов реакции хроматографическим методом в стационарном режиме, в процессе установления стационарного режима протекания реакции превращения метанола или при выключении метанола из потока реакционной смеси.

В условиях реакции превращения метанола на поверхности  $10\%Cu/\gamma-Al_2O_3$ , также как и на поверхности  $\gamma-Al_2O_3$ , существуют формиатный и альдегидоподобный комплексы, мостиковая и линейная метокси-группы, образованные с участием геминальных и терминальных гидроксильных групп. Закономерности превращения поверхностных соединений на обоих катализаторах качественно одинаковы:

- в отсутствие метанола в газовой фазе взаимодействие между двумя мостиковыми метокси-группами приводит к образованию диметилового эфира в газовой фазе. В присутствии метанола в газовой фазе наблюдается взаимодействие метанола из газовой фазы с мостиковой метокси-группой на поверхности. Эта реакция дает главный вклад в процесс образования диметилового эфира.
- линейная метокси-группа десорбируется с образованием метанола в газовой фазе, образует поверхностный формиат и альдегид. В процессе образования формиатного и альдегидного поверхностных комплексов участвует не более 10% линейных метокси-групп.
- источником образования  $CO_2$  в газовой фазе являются формиатный комплекс, источником  $CO$  - альдегидный поверхностный комплекс.

Существенным различием свойств этих катализаторов является состав продуктов: в присутствии медьсодержащего катализатора кроме ДМЭ и  $CO_2$  обнаруживаются значительные количества водорода и некоторое количество  $CO$ . Этот факт объясняется тем, что в присутствии меди на поверхности становится возможной стадия рекомбинации атомов водорода, являющаяся основной реакцией образования водорода.

Восстановление катализатора  $10\%Cu/\gamma-Al_2O_3$  приводит снижению активности, увеличению селективности по отношению к водороду, увеличению констант скоростей расходования метоксигрупп, уменьшению стационарной концентрации метоксигрупп. Такие изменения связаны с уменьшением количества активных центров и увеличением скорости поверхностной диффузии на восстановленной поверхности.

## РР-III-14

По данным спектрокинетических измерений в условиях реакции превращения метанола на поверхности катализатора СНМ1 обнаруживаются формиатный и карбонатный комплексы. Продуктами процесса являются  $H_2$ ,  $CO_2$ , метилформиат (МФ) и СО. Поверхность катализатора СНМ1 представляет собой поверхность оксида меди, модифицированную оксидами алюминия и цинка. На такой поверхности при взаимодействии с метанолом образуются метоксигруппы, связанные с координационно ненасыщенными катионами поверхности. Метоксигруппы быстро превращаются в формиатный, карбонатный и альдегидный комплексы. Альдегидный комплекс превращается далее в метилформиат. Анализ спектрокинетических данных показывает, что основным источником  $CO_2$  является превращение карбоната, СО получается через промежуточное образование и расходование метилформиата. Источником водорода является также превращение формиатного комплекса.

На всех трех катализаторах проведено исследование влияние добавок воды или кислорода в реакционную смесь на активность и природу поверхностных реакций

### Литература:

- 1 Lindström B., Pettersson L., Menon P.G. // *Appl. Catal. A: Gen.* 2002. V.234. P.111.
- 2 Zhang X., Shi P. // *J.Mol. Catal. A: Chem.* 2003. V.194. P.99.
- 3 Iwasa N., Mayanagi T., Ogawa N. // *Catal. Lett.* 1998. V.54. P.119.
- 4 Kapoor M.P., Raj A., Matsumura Y. // *Microporous and mesoporous materials.* 2001. V.44-45. P.565.
- 5 Matyshak V.A., Krylov O.V. // *Catal. Today.* 1996. V.25. P.1.

**IR STUDY OF AMINOACIDS ADSORPTION ON OXIDES:  
ROLE OF ADSORBENT****Nikitin T.Ya., Tsyganenko N.M., Tsyganenko A.A.**

V.A. Fock Institute of Physics of St.Petersburg State University, St.Petersburg, Russia

E-mail: timur@photonics.phys.spbu.ru

**ИК-СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АДСОРБЦИИ  
АМИНОКИСЛОТ НА ПОВЕРХНОСТИ ОКСИДОВ:  
РОЛЬ АДСОРБЕНТА****Никитин Т.Я., Цыганенко Н.М., Цыганенко А.А.**

Научно-исследовательский институт физики им. В.А.Фока СПбГУ, Санкт-Петербург

E-mail: timur@photonics.phys.spbu.ru

Особенности взаимодействия аминокислот, как бифункциональных соединений, с поверхностью дисперсных оксидов необходимо учитывать в целом ряде задач прикладной биологии, медицины, при создании сенсоров и т.д. Метод ИК-спектроскопии может дать информацию о структуре образующихся поверхностных соединений и о специфике их связывания с поверхностью оксида.

В работах [1-6] подробно рассмотрены различные способы адсорбции аминокислот, преимущественно из водных растворов и на образцах, находящихся в контакте с атмосферой.

В настоящей работе нами разрабатывались способы адсорбции аминокислот на прессованных таблетках дисперсных оксидных адсорбентов, очищенных в вакууме при высоких температурах. С использованием ранее описанной кюветы [7], были испробованы два способа адсорбции. В обоих случаях образец, помещенный в стеклянную или кварцевую трубку, тренировали в вакууме и в кислороде при заданной температуре, а кусочек предварительно спрессованного порошка адсорбата заранее помещали в вакуумируемый отросток стеклянной трубки на установке. Для адсорбции из раствора, растворитель - обычно это обезвоженная муравьиная кислота - конденсировали на адсорбате и каплей получившегося раствора смачивали таблетку адсорбента. Затем растворитель удаляли вакуумированием и перемещали образец в держатель с помощью никелевого манипулятора и магнита. После этого образец помещали между окнами кюветы для регистрации спектра, или прогревали в вакууме в стеклянной трубке для исследования термодесорбции при последовательно возрастающих температурах.

В другой методике реализовывалась адсорбция из газовой фазы при повышенной температуре. Образец был изолирован в части трубки, отделенной тонкой стеклянной

## РР-III-15

мембраной, и вначале вакуумировался через обходной капилляр, который затем запаивали, оставляя адсорбент в замкнутом объеме с адсорбатом. После прогрева всего объема до температуры возгонки адсорбата, мембрану разбивали, образец с адсорбированным веществом перемещали в держатель и далее производили все манипуляции, как было описано выше.

Предварительные данные по адсорбции глицина из раствора в муравьиной кислоте были опубликованы нами ранее [8]. Было показано, что спектры адсорбированного глицина и его пленки на подложке ZnSe очень похожи (кривая 3, рис. 1 и кривая 6, рис. 2 соответственно). После десорбции при 150°C большая часть молекулярно адсорбированной аминокислоты уходит и появляется ряд новых полос при 1683, 1470, 1325 см<sup>-1</sup> (кривая 3 на рис. 1.)

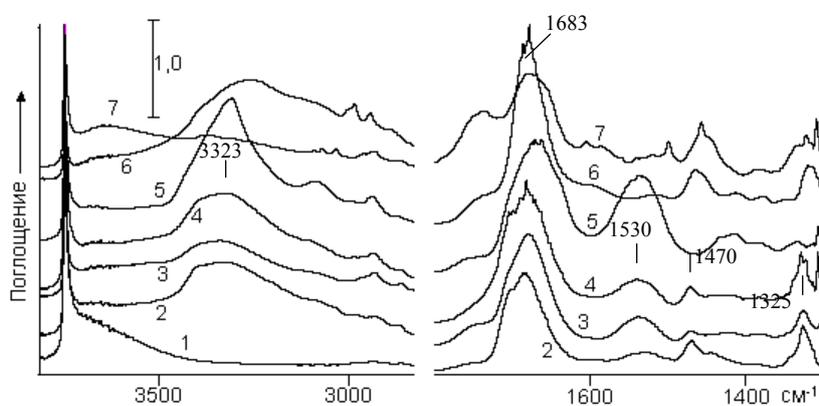


Рис.1. ИК-Фурье спектр оксида кремния, вакуумированного при 430 °С, до (1) и после адсорбции DKP (2), Gly (3), Gly-Gly (4), Gly-Gly-Gly (5), Ala (6) и Phe (7) из раствора в муравьиной кислоте с последующей откачкой при 150 °С. Спектр образца до адсорбции в низкочастотной области вычтен

Те же полосы видны после адсорбции дикетопиперазина (DKP) и глицилглицина (Gly-Gly) (кривые 2 и 4, рис. 1), но в спектрах других соединений они отсутствуют. Это может означать, что основным продуктом хемосорбции Gly-Gly на оксиде кремния является DKP, и что глицин тоже превращается в дикетопиперазин, по-видимому, через промежуточный пептид Gly-Gly, что находится в согласии с данными предыдущих исследований [1, 2]. Анализ других спектров позволяет предполагать, что аланин (Ala) и фенилаланин (Phe) на SiO<sub>2</sub> также образуют аналогичные циклические структуры.

Спектр глицина, адсорбированного на оксиде кремния из газовой фазы при 170 °С (кривая 5, рис. 2) аналогичен наблюдаемому при адсорбции из раствора муравьиной кислоты. Если проводить в тех же условиях адсорбцию на образце TiO<sub>2</sub>, тренированном при 430°C, в спектре глицина видны две сильные полосы при 1552 и 1358 см<sup>-1</sup>, которые, согласно [5] можно отнести к поглощению карбоксилатных групп (кривая 1, рис. 2). В случае адсорбции глицина на MgO наблюдаются две полосы: 1590 и 1411 см<sup>-1</sup>, также относимые к колебаниям COO<sup>-</sup>, и плечо 1638 см<sup>-1</sup> (кривая 4, рис. 2), приписываемое колебанию NH<sub>3</sub><sup>+</sup> [5]. Таким образом, в случае подложки TiO<sub>2</sub> и MgO происходит связывание молекулы глицина с поверхностью посредством группы COO<sup>-</sup>.

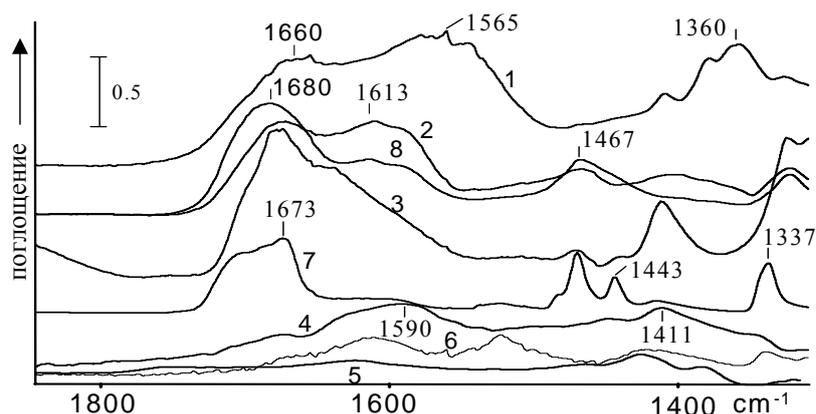


Рис. 2. ИК-спектры: глицина, адсорбированного из газовой фазы на  $\text{TiO}_2$  (1),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (2), мезопористом кремнеземе (3),  $\text{MgO}$  (4), аэросиле  $\text{SiO}_2$  (5); пленки глицина на подложке  $\text{ZnSe}$  (6); ДКР в  $\text{KBr}$  (7); ДКР, адсорбированного из газовой фазы на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (8).

Сходство спектров адсорбированных на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  глицина и ДКР (кривые 2 и 8 соответственно, рис. 2), дает основание предположить, что на поверхности оксида алюминия, как и на  $\text{SiO}_2$ , происходит образование циклического продукта – дикетопиперазина. Такое предположение согласуется и с литературными данными [9].

Спектр глицина, адсорбированного на мезопористом кремнеземе также проявляет сходство со спектром ДКР на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и имеет сильную полосу при  $1411\text{ см}^{-1}$ , которую можно отнести к группе  $\text{COO}^-$  (кривая 3, рис. 2).

Эти предварительные данные показывают, что природа поверхности сильно влияет на адсорбцию аминокислот. В сходных условиях на более ковалентных адсорбентах типа  $\text{SiO}_2$  образуются циклические соединения (2,5-дикетопиперазин и его аналоги), в то время как на поверхности ионных структур, таких как  $\text{MgO}$ , преобладают ионные формы адсорбции.

Работа частично финансировалась из средств гранта INTAS 03-51-5698. Авторы признательны Тельбизу Г.М. за предоставленный образец мезопористого кремнезема.

#### Литература:

- [1] Basyuk V.A., Gromovoy T.Yu., Chuiko A.A. *Rus. J. Applied Spectroscopy*. 55 (1991) 405.
- [2] Ming Meng, Lorenzo Stievano and Jean-Francoit Lambert. *Langmuir*, 20 (2004) 914.
- [3] Pradier C.-M., Salmain M., Zheng L., Jaouen G. *Surface Sci.*, 502-503 (2002) 193.
- [4] Басюк В.А., Теорет. и эксперим. химия, 26, (1990) 97.
- [5] Gianmario Martra, Satoshi Horikoshi, Masakazu Anpo et al. *Res. Chem. Intermed.*, 28, (2002) 359.
- [6] Lars Ojamäe, Christian Aulin, Henrik Pedersen et al. *Journal of Colloid and Interface Science*, (in press)
- [7] Otero Areán C., Manoilova O.V., Tsyganenko A.A. et al. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2001 p.1739.
- [8] Tsyganenko N.M., Nikitin T.Ya., Zakharov N.V. et al. *Proc. 1<sup>st</sup> Intern. Meeting APHYS-2003, Badajoz, Spain, 2003. Abstr. 397.*
- [9] Juraj Bujdak and Bernd M. Rode, *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* 29 (1999) 451.

**APPLICATION OF «IN SITU» MAGNETIC METHODS TO STUDY  
Co-SUPPORTED CATALYSTS FOR FISHER-TROPSH SYNTHESIS**

**Pankina G.V., Chernavskii P.A., Lunin V.V.**

Chemistry Department, Moscow Lomonosov State University, Moscow, Russia

E-mail: pankina@kge.msu.ru

**ПРИМЕНЕНИЕ МАГНИТНЫХ МЕТОДОВ «IN SITU» ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ  
Co-НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ СИНТЕЗА ФИШЕРА-ТРОПША**

**Панкина Г.В., Чернавский П.А., Лунин В.В.**

Химический факультет, Московский государственный университет

им. М. В. Ломоносова, Москва

E-mail: pankina@kge.msu.ru

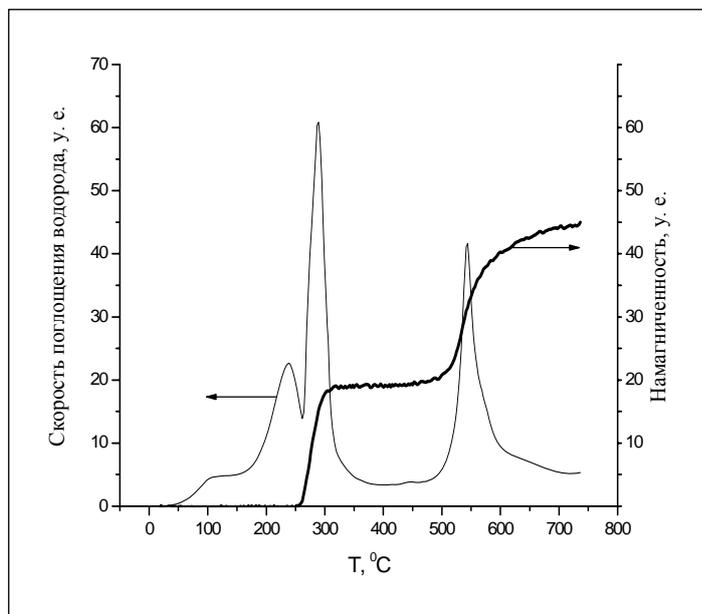
Известно, что размер частиц металлического Co в Co-нанесенных катализаторах синтеза Фишера-Тропша (СФТ) определяет такие каталитические свойства, как активность и селективность. Для крупных частиц Co (более 20 нм) селективность не зависит от размера частиц, однако, с уменьшением размера частиц селективность по C<sub>5+</sub> падает, а по метану растет. В то же время с уменьшением размера частиц растет активность катализатора в конверсии CO. При этом следует иметь в виду, что в реальном катализаторе имеет место распределение частиц по размерам (РЧР), что существенно затрудняет задачу поиска оптимальных размеров частиц Co в катализаторах СФТ.

В настоящем сообщении рассматривается магнитный метод “in situ” для решения задачи о влиянии условий приготовления Co-нанесенных катализаторов СФТ на распределение частиц Co по размерам.

Впервые показана возможность получения распределения частиц Co по размерам для систем, содержащих как суперпарамагнитные, так и однодоменные частицы. Показано, что в ряде случаев наблюдается бимодальное распределение частиц Co в Co-нанесенных катализаторах СФТ. Обсуждается вопрос о влиянии различных факторов в процессе приготовления катализаторов на форму распределения.

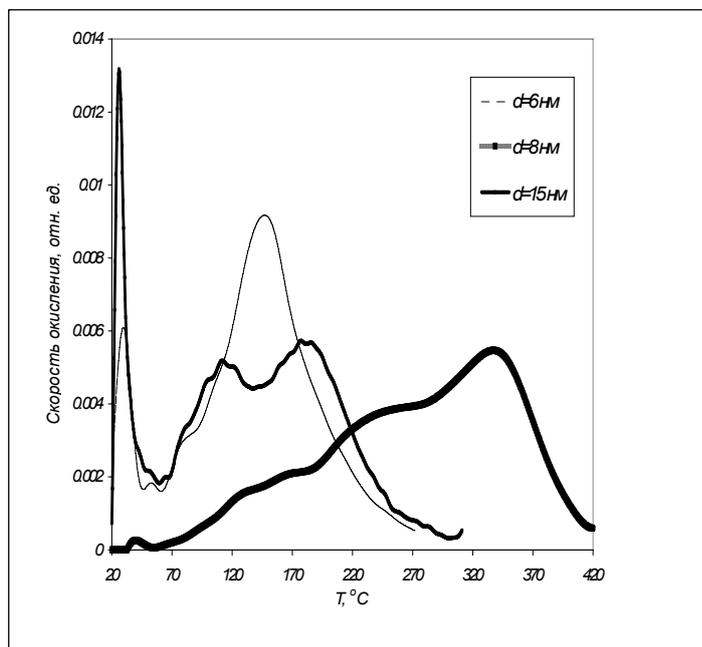
На рис.1 приведена зависимость скорости поглощения водорода в процессе восстановления катализатора 10%Co/ZrO<sub>2</sub> из которой следует, что первые два пика на спектре отвечают реакциям восстановления Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> => CoO => Co. Однако только применение метода непрерывного измерения намагниченности позволяет установить,

что третий пик на спектре ТПВ соответствует образованию дополнительного количества металлического Со. Кроме того, можно утверждать, что процесс, протекающий в интервале температур от 250 до 300 °С, отражает образование сравнительно крупных частиц Со, в то время как процесс, протекающий при температуре 500 °С и выше, отвечает образованию более мелких частиц Со.



**Рис. 1. Зависимость скорости поглощения водорода и изменения намагниченности в процессе ТПВ катализатора 10%Со/ZrO<sub>2</sub>.**

На рис. 2 приведен спектр ТПО для ряда катализаторов Со/SiO<sub>2</sub>. В данном случае за изменениями, происходящими с катализатором, наблюдали не по поглощению кислорода, как в традиционном методе ТПО, а по скорости изменения намагниченности, сопровождающей окисление металлического Со.



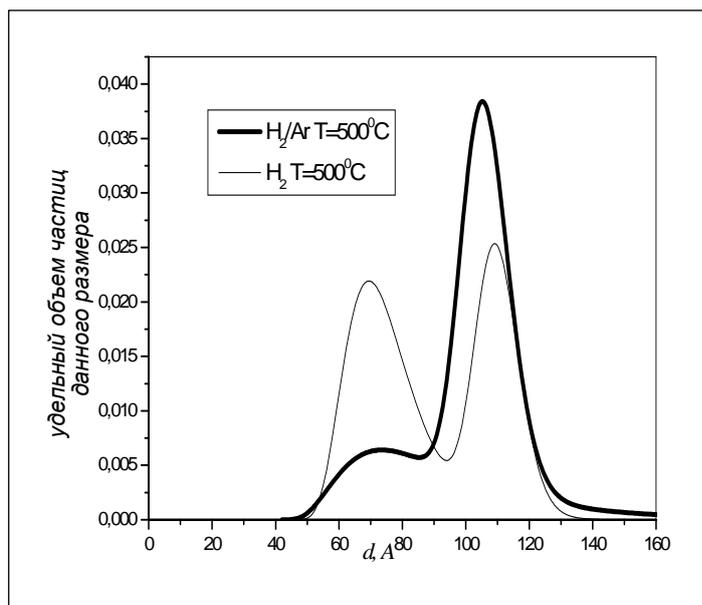
**Рис.2. Зависимость скорости окисления наночастиц Со от их размера в процессе ТПО.**

Из рис. 2 видно, что температура максимума скорости окисления растет с ростом среднего размера частиц Со, найденного независимыми методами.

Полученная нами эмпирическая зависимость  $T_{\text{макс}}$  скорости окисления от размера частиц позволяет произвести оценку среднего размера частиц Со по данным спектра ТПО.

## РР-III-16

Количественную информацию о распределении частиц металла по размерам можно получить, исследуя магнитные свойства частиц [1]. Преимущество магнитного метода, в данном случае, состоит в том, что такие измерения можно производить на любом этапе синтеза катализатора, и, таким образом, исследовать влияние различных факторов на распределение частиц металла по размерам. На рис. 3 приведено распределение частиц металла по размерам для катализатора  $\text{Co/SiO}_2$ , восстановленного в газовых смесях с различным содержанием водорода.



**Рис. 3. Распределение частиц Co по размерам в катализаторе  $\text{Co/SiO}_2$  восстановленном в чистом водороде и водороде, разбавленном аргоном.**

Из рис. 3 видно, что использование пониженной концентрации водорода при восстановлении приводит к обогащению распределения сравнительно более крупными частицами. Принципиальным моментом является также наблюдаемое бимодальное распределение частиц металла по размерам. Зачастую, используемые средние размеры частиц металла, определяемые стандартными методами дифракции рентгеновских лучей или селективной хемосорбцией, в данном случае не имеют физического смысла, как это следует из данных, приведенных на рис. 3.

Таким образом, используемый нами метод магнитных измерений *in situ* позволяет исследовать вопрос о влиянии различных факторов в процессе приготовления катализаторов, содержащих ферромагнитные металлы, как на средние размеры частиц металлов, так и на распределение этих частиц по размерам. Такое исследование позволяет уже в процессе приготовления целенаправленно управлять дисперсностью нанесенного металла, что, в свою очередь, позволит оптимизировать каталитические свойства, в частности, в такой важной для будущего реакции как синтез Фишера-Тропша.

Таким образом, используемый нами метод магнитных измерений *in situ* позволяет исследовать вопрос о влиянии различных факторов в процессе приготовления катализаторов, содержащих ферромагнитные металлы, как на средние размеры частиц металлов, так и на распределение этих частиц по размерам. Такое исследование позволяет уже в процессе приготовления целенаправленно управлять дисперсностью нанесенного металла, что, в свою очередь, позволит оптимизировать каталитические свойства, в частности, в такой важной для будущего реакции как синтез Фишера-Тропша.

### Литература:

- 1 Sudarikova N., Perov N., Bagrets A., Lermontov A.S., Pankina G.V., Chernavskii P.A. // Journal of Magnetism and Magnetic Materials. 2004. v. 272-276 B2. p. 1565.

**FROM CATALYTIC HYDRO-, CARBO- AND CYCLOMETALLATION OF OLEFINS TO POLYMERIZATION OF ZIGLER-NATTA: IS IT SO FAR?**

**Parfenova L.V., Khalilov L.M., Spivak S.I., Dzhemilev U.M.**

Institute of Petrochemistry and Catalysis RAS, Ufa, Russia

E-mail: luda\_parfenova@yahoo.com

**ОТ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ГИДРО-, КАРБО- И ЦИКЛОМЕТАЛЛИРОВАНИЯ ОЛЕФИНОВ ДО ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЦИГЛЕРА-НАТТА: ДАЛЕКО ИЛИ БЛИЗКО?**

**Парфенова Л.В., Халилов Л.М., Спивак С.И., Джемилев У.М.**

Институт нефтехимии и катализа РАН, Уфа

E-mail: luda\_parfenova@yahoo.com

В результате цикла работ, начатого нами с 1997 года, посвященного изучению механизмов цикло-, гидро- и карбометаллирования олефинов под действием  $\pi$ -комплексов циркония, было изучено строение промежуточных комплексов, их взаимопревращения в этих реакциях и рассчитаны кинетические параметры [1-5]. Были получены ответы на многие вопросы, но они в свою очередь поставили новые проблемы. Вот некоторые из них:

1) почему в зависимости от типа алюминийорганического соединения (АОС) реализуется то или иное направление реакции: гидро-, карбо- или циклометаллирование?

2) почему в системе  $\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2\text{-AlBu}_3^i$ - алкен образуется изобутилен, а в системе  $\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2\text{-AlEt}_3$ - алкен в основном этан, немного этилена и этилиденов  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Et})\text{R}$ ?

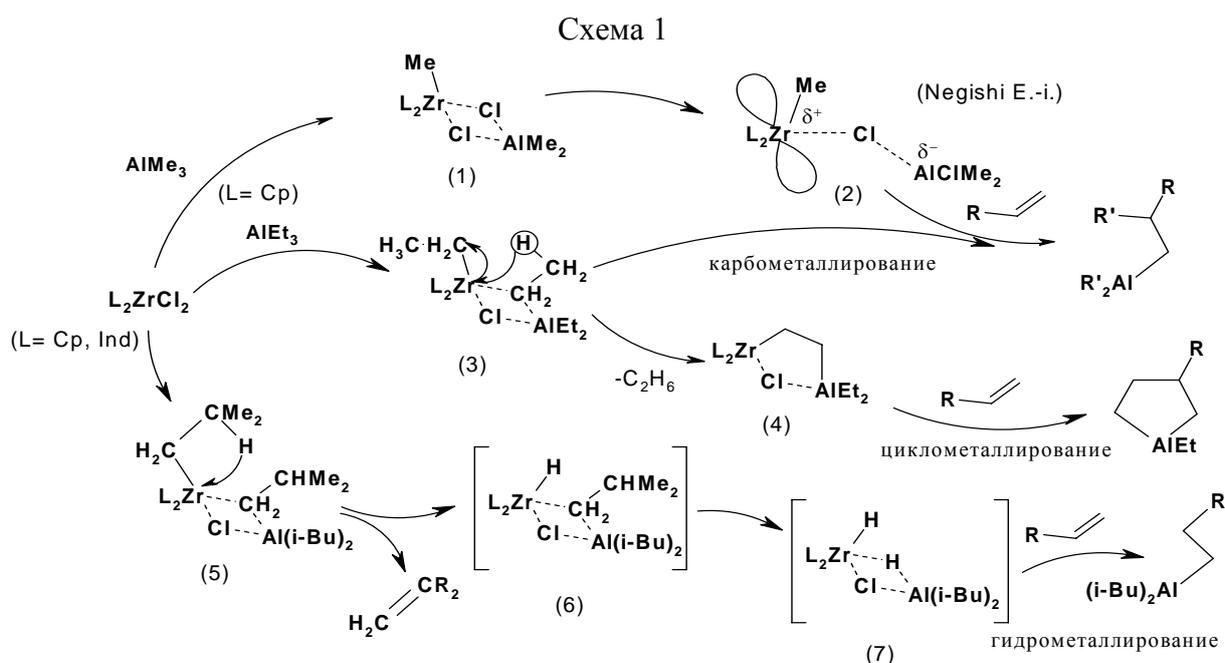
3) почему замена Cr- лиганда в составе циркониевого катализатора на инденильный ускоряет процесс циклометаллирования в системе с  $\text{AlEt}_3$ , но замедляет гидрометаллирование в системе с  $\text{AlBu}_3^i$ ?

4) почему в изучаемых системах не образуются продукты олиго- или полимеризации олефинов?

Попытаемся вкратце ответить на эти вопросы. Действительно, оказалось, что в изучаемых системах  $\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2\text{-АОС}$  большое значение имеет тип заместителей в АОС. Реакция  $\text{AlMe}_3$  с алкеном или ацетиленом в присутствии каталитических количеств  $\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2$  идет исключительно по пути карбометаллирования. Исследование Негиши [6] системы  $\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2\text{-AlMe}_3$  показало существование межлигандного обмена атомом хлора

## РР-III-17

и метильными группами между цирконием и алюминием, результатом чего явилось образование биметаллических Zr,Al-комплексов **1**, **2** (Схема 1), которые алкилируют непредельные соединения. Замена метильной группы на этильную в составе АОС значительно увеличивает скорость межлигандного обмена [7]. Кроме того, с последним начинает конкурировать процесс С-Н активации - β-гидридный перенос, и в продуктах реакции, кроме продуктов карбометаллирования, можно наблюдать продукты гидро- и циклометаллирования. Если за направление карбометаллирования отвечают алкильные биметаллические комплексы циркония **1-3**, то для образования продуктов циклометаллирования требуется сочетание и межлигандного обмена, и β-гидридного переноса. В результате этих процессов формируется ключевой пятичленный биметаллический комплекс **4**, который циклометаллирует олефины [1] и ацетилены [6]. Дальнейшее увеличение заместителя в составе АОС, например, использование  $\text{AlBu}^i_3$ , приводит исключительно к продуктам гидрометаллирования. Здесь безраздельно властвует процесс β-гидридного переноса, в результате которого формируются устойчивые гидридные комплексы, которые гидрометаллируют олефины [4]. Таким образом, разные типы АОС по-разному активируют цирконоценовые комплексы и реализация того или иного направления зависит от конкуренции двух процессов: межлигандного обмена алкильными группами между атомами циркония и алюминия, и β-гидридного переноса.



Суть второго вопроса заключается в следующем: как именно осуществляется C-H активация? В теоретических расчетах [2] было показано, что в алкильном комплексе **3** наиболее энергетически выгодным оказывается перенос атома водорода с метила мостиковой этильной группы. Действительно, если предположить, что  $\beta$ -гидридный перенос осуществляется таким образом, то это хорошо объясняет образование этана и ключевого биметаллического комплекса **4** в системе  $\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2\text{- AlEt}_3$ . Если же предположить, что в комплексе **3** или **5** C-H активация происходит в концевой алкильной группе при цирконии, то понятным становится, как образуется изобутилен в системе  $\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2\text{- AlBu}^i_3$  и гидридные комплексы **6**, **7**. Обнаруженные нами этилен и этилилены  $\text{CH}_2=\text{C}(\text{Et})\text{R}$  (до 10%) в системе  $\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2\text{- AlEt}_3\text{- алкен}$ , свидетельствуют о том, что здесь имеет место конкуренция двух типов  $\beta$ -гидридного переноса.

Третий вопрос связан с изменением электронной плотности на атоме циркония в зависимости от типа  $\pi$ - лигандного окружения. Инденильные лиганды в меньшей степени, чем циклопентаденильные донируют  $\pi$ - электроны, в результате чего понижается электронная плотность на атоме циркония. Это также ускоряет алкил-хлоридный обмен [7] и C-H активацию. Поэтому в реакции алкенов с  $\text{AlEt}_3$  под действием катализатора  $\text{Ind}_2\text{ZrCl}_2$  увеличивается выход продуктов циклоалюминирования. Замедление гидрометаллирования в системе с  $\text{AlBu}^i_3$  может быть связано с увеличением скорости образования неактивных по отношению к олефинам гидридных комплексов.

Дальнейшее уменьшение электронной плотности на атоме циркония за счет введения активаторов - кислот Льюиса (например, алюмооксидов [9]) приводит к появлению процесса полимеризации. Но только ли дело в величине положительного заряда на цирконии? Этот фактор конечно важен, ведь он позволяет удерживать растущую полимерную цепь на атоме металла. Нам кажется также важным и то, что введение кислорода или другого гетероатома с большой электроотрицательностью прекращает свободный межлигандный обмен между алюминием и цирконием, тем самым, прекращая миграцию зачатков полимерной цепи от активного центра. Эта миграция в системах  $\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2\text{- триалкилалюминий}$  действует как обрыв цепи, причем на самых ранних стадиях. Вот почему в изучаемых системах не образуются продукты олиго- или полимеризации олефинов.

Конечно же, не может быть однозначного ответа на вопрос: близко или далеко до полимеризации Циглера-Натта. С одной стороны может оказаться близко, поскольку

## РР-III-17

для простых каталитических систем цикло-, гидро- или карбометаллирования, родственной полимеризации, найдены условия, позволяющие направить реакцию в том или ином направлении. С другой стороны может казаться далеко, так как в рамках этой же модели следует, что условия для направления полимеризации, а именно, уменьшение электронной плотности на переходном металле и замедление скоростей алкильного обмена и С-Н активации, взаимоисключают друг друга. Таким образом, требуется найти именно те факторы, которые позволили бы селективно осуществлять то или иное направление реакции гидро-, карбо-, циклометаллирования, олиго- или полимеризации путем направленного изменения электронной плотности (заряда) на центральном атоме циркониевого катализатора, что позволило бы нам заключить: близко или далеко нам до решения поставленной задачи.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта по поддержке ведущих научных школ (проект № НШ-2189.2003.3, рук. Джемилев У.М.), гранта Президента Российской Федерации "Молодые кандидаты наук" (проект № МК-2647.2003.03, рук. Парфенова Л.В.), РФФИ (проекты №№ 98-032912, 03-03-33050, 05-03-32367, 05-03-97912, 05-03-97905).*

### Литература:

- 1 Халилов Л.М., Парфенова Л.В., Русаков С.В., Ибрагимов А.Г., Джемилев У.М., Изв. АН, Сер.хим., 2000, №12, с.2086.
- 2 Русаков С.В., Халилов Л.М., Парфенова Л.В., Ибрагимов А.Г., Пономарев О.А., Джемилев У.М., Изв. АН, Сер. хим., 2001, №12, с.2229.
- 3 Балаев А.В., Парфенова Л.В., Губайдуллин И.М., Русаков С.В., Спивак С.И., Халилов Л.М., Джемилев У.М., ДАН, 2001, т. 381, №3, с.364.
- 4 Парфенова Л.В., Печаткина С.В., Халилов Л.М., Джемилев У.М., Изв. АН, Сер.хим., 2005, №2, с.311.
- 5 Парфенова Л.В., Губайдуллин И.М., Печаткина С.В., Абзалилова Л.Р., Балаев А.В., Спивак С.И., Халилов Л.М., Джемилев У.М., Кинетика и катализ, 2006, №3.
- 6 Negishi E.-i., Yoshida T., JACS, 1981, v. 103, No. 16, p. 4985.
- 7 Beck S., Brintzinger H.H., Inorg. Chim. Acta, 1998, v.270, p.376.
- 8 Negishi E.-i. et al, JACS, 1996, v. 118, p. 9577.
- 9 Sinn H., Kaminsky W. et al, Angew. Chem., 1980, p. 396.

## NANOSTRUCTURED PEROVSKITE-LIKE CATALYSTS BASED ON STRONTIUM COBALTITE

**Podyacheva O.Yu., Nemudry A.P.<sup>1</sup>, Boronin A.I., Kriventsov V.V., Kryukova G.N.,  
Kuznetsov V.V., Ismagilov Z.R.**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia

<sup>1</sup>Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS, Novosibirsk, Russia

E-mail: pod@catalysis.nsk.ru

## НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ ПЕРОВСКИТО-ПОДОБНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ КОБАЛЬТИТА СТРОНЦИЯ

**Подьячева О.Ю., Немудрый А.П.<sup>1</sup>, Боронин А.И., Кривенцов В.В., Крюкова Г.Н.,  
Кузнецов В.В., Исмагилов З.Р.**

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

<sup>1</sup>Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН, Новосибирск

E-mail: pod@catalysis.nsk.ru

Perovskite related oxides of  $\text{SrCo}_{1-x-y}\text{Fe}_y\text{Nb}_x\text{O}_z$  chemical composition were synthesized by ceramic route and studied by XRD, TEM, XPS and EXAFS techniques. The formation of nanostructure in  $\text{SrCo}_{1-x-y}\text{Fe}_y\text{Nb}_x\text{O}_z$  was registered and resulted in appearance of microdomains of 10-100 Å sizes. Microdomain structure in the oxides synthesized allows one to vary oxygen nonstoichiometry  $z$  in a wide range (2.6-3.0) and to obtain oxygen-saturated perovskites with  $z=3.0$  by electrochemical oxidation of oxygen-deficient perovskites with  $z=2.5$  at room temperature. It was elucidated that substitution of Co by Nb in  $\text{SrCo}_{1-x-y}\text{Fe}_y\text{Nb}_x\text{O}_z$  stabilizes the cubic perovskite structure in a wide range of oxygen nonstoichiometry  $z$ . The substantial increase in catalysts activity in reaction of  $\text{CH}_4$  oxidation for oxygen-saturated nanostructured perovskites was revealed compared with oxygen-deficient perovskites. The activation energy of oxygen diffusion inside domains and along interdomain boundaries in  $\text{SrCo}_{1-x-y}\text{Fe}_y\text{Nb}_x\text{O}_z$  were defined and were found to differ by two times.

Исследования, проводимые в последнее десятилетие, показывают, что в оксидных катализаторах, в том числе в перовскитах, в определенных случаях протекает процесс наноструктурирования, приводящий к неоднородному распределению элементов и различных структурных образований как в объеме, так и на поверхности [1-3]. При этом наличие формирования наноструктуры, например в перовскитах, приводит к изменению подвижности кислорода в оксидах [4] и как следствие к изменению каталитической активности в окислительных реакциях [5]. Целью данной работы является синтез катализаторов на основе кобальтита стронция и установление взаимосвязи между структурными особенностями данной системы и ее поведением в реакции окисления метана.

## РР-III-18

Образцы  $\text{SrCo}_{1-x-y}\text{Fe}_y\text{Nb}_x\text{O}_z$  синтезировали керамическим методом. Кислород-дефицитные материалы с  $z < 2.8$  получали путем закалки в жидкий азот или медленного охлаждения после высокотемпературной обработки. Приготовленные кислород-дефицитные образцы подвергали электрохимическому окислению при комнатной температуре по методике, описанной в [4] для получения кислород-насыщенных оксидов.

Было показано, что образование монофазных образцов в системе  $\text{SrCo}_{1-x-y}\text{Fe}_y\text{Nb}_x\text{O}_z$  происходит при  $x=0.05-0.7$ . Согласно данным микроскопии высокого разрешения, рис.1, в синтезированных образцах наблюдается наноструктурирование с образованием доменов размером 50-200Å, которые возникают, по-видимому, в результате расслоения твердых растворов. Образование специфической микродоменной структуры в данных соединениях приводит к резкому возрастанию их реакционной способности в отношении собственного объемного окисления, что позволяет варьировать кислородную нестехиометрию  $z$  в широком интервале (2.6-3.0) и соответственно получать кислород-насыщенные перовскиты с  $z=3.0$  путем электрохимического окисления исходных кислород-дефицитных оксидов с  $z=2.6$  при комнатной температуре. Согласно рентгенографическим данным, исходные кислород-дефицитные образцы с  $z \sim 2.6$ , несмотря на высокую концентрацию кислородных вакансий, характерную для орторомбической структуры браунмиллерита, имеют перовскитную структуру с кубической ячейкой и увеличение кислородной нестехиометрии до  $z=3.0$  не приводит к изменению структуры катализаторов.

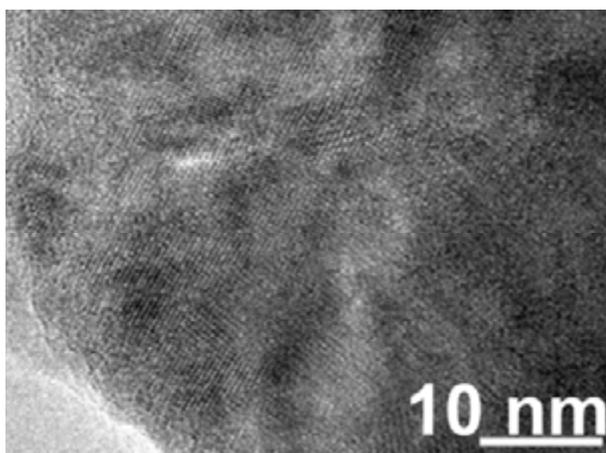


Рис.1. Микрофотография  $\text{SrCo}_{0.5}\text{Fe}_{0.3}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_z$ .

Методом EXAFS показано, что вне зависимости от кислородной нестехиометрии, железо и ниобий занимают неискаженные октаэдрические позиции и зарядовое состояние ниобия равно +5. В свою очередь, установлено, что в системе  $\text{SrCo}_{1-x-y}\text{Fe}_y\text{Nb}_x\text{O}_z$  кобальт находится в сильно искаженных октаэдрических позициях и кислородные вакансии локализуются преимущественно около кобальта. На основании

данных РФЭС сделан вывод о том, что поверхностный Nb находится в состоянии +4 при всех значениях z, а состояние кобальта и соотношение низкокоординированного и высококоординированного кислорода зависят от кислородной нестехиометрии: повышение содержания кислорода в образцах отражается в увеличении количества низкокоординированного или слабосвязанного кислорода.

С помощью релаксационных кривых падения тока от времени при скачкообразном изменении значений потенциала (потенциостатический режим) проведен кинетический анализ процесса электрохимического окисления  $\text{SrCo}_{0.6}\text{Nb}_{0.2}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{2.6}$ . При малых временах реакции для диффузии кислорода получено выражение  $D_0 = 2.1 \cdot 10^{-4} \exp[-(74 \pm 3 \text{ kJ/mol})/RT]$ . Соответственно при больших временах реакции выражение для коэффициента диффузии имеет вид  $D_0 = 10^{-2} \exp[-(44 \pm 7 \text{ kJ/mol})/RT]$ . Полученные различия в коэффициентах диффузии и энергии активации для различных стадий окисления (малые и большие времена реакции) можно объяснить наличием специфической наноструктуры в исследованных перовскитах. При начальной стадии окисления транспорт кислорода лимитируется диффузией кислорода внутри микродоменов (объемная диффузия), в то время как при дальнейшем протекании реакции диффузия кислорода вдоль междоменных границ (поверхностная диффузия) становится лимитирующей.

В работе показано значительное превышение активности кислород-насыщенных перовскитов  $\text{SrCo}_{1-x-y}\text{Fe}_y\text{Nb}_x\text{O}_{3.0}$  в реакции глубокого окисления метана по сравнению с кислород-дефицитными перовскитами  $\text{SrCo}_{1-x-y}\text{Fe}_y\text{Nb}_x\text{O}_{2.6}$ , которое можно объяснить увеличением количества низкокоординированного или слабосвязанного кислорода.

Данная работа выполняется при поддержке грантов РФФИ 05-03-32640 и 05-03-08109.

#### Литература:

- 1 P.J.Gellings and H.J.M.Bouwmeester, *Solid State Aspects of Oxidation Catalysts, Catalysis Today* 58 (1) (2000) 1-53.
- 2 Л.А.Исупова, С.В.Цыбуля, Г.Н.Крюкова, Г.М.Аликина, Н.Н.Болдырева, А.А.Власов, О.И.Снегуренко, В.П.Иванов, В.Н.Коломийчук, В.А.Садыков, *Кинетика и катализ* 43 (1) (2002) 129.
- 3 N.G. Kryukova, G.A. Zenkovets, N, Pfander, R. Schloegl. *Mat. Sci. Eng. A* 343 (2003) 8.
- 4 A.Nemudry, E.L.Goldberg, M.Aguirre and M.A.Alario-Franco, *Solid State Sciences* 4 (2002) 677.
- 5 И.З. Исмагилов, В.В. Кузнецов, А.П. Немудрый, О.Ю. Подъячева. *Кинетика и катализ* 45(5) (2004) 763.

**MATHEMATICAL MODELLING OF CATALYTIC REACTIONS BASED ON DYNAMIC PHENOMENA IN ADSORPTION LAYER**

**Reutova O.A., Gulyaev K.S.**

Omsk State University, Omsk, Russia  
E-mail: reutova@univer.omsk.su

**МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ НА ОСНОВЕ ДИНАМИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ В АДСОРБИРОВАННОМ СЛОЕ**

**Реутова О.А., Гуляев К.С.**

Омский государственный университет, Омск  
E-mail: reutova@univer.omsk.su

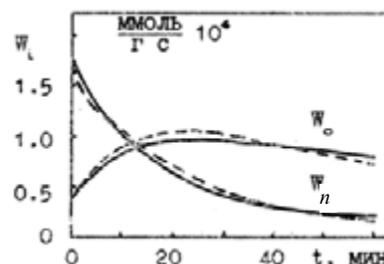
В рамках адсорбционной теории возможно построение достаточно простых математических моделей, объясняющих особенности кинетики каталитических реакций углеводородов с образованием поверхностных продуктов уплотнения. За основу вывода уравнений берется известное положение БЭТ о представлении адсорбированного слоя как совокупности адсорбционных комплексов – «цепочек», начинающихся «звеньями» первого слоя, непосредственно связанными с поверхностью; при этом комплексы не взаимодействуют друг с другом, и допускается образование нескольких слоев. Дополнение механизма каталитической реакции «квазидесорбционной» стадией (саморегенерацией поверхности под воздействием реакционной среды) и миграционной стадией, учитывающей некое взаимодействие между активными центрами разных типов, несколько усложняет систему дифференциальных уравнений. Полученные кинетические зависимости хорошо согласуются как с исследовательскими экспериментами, так и с промышленными испытаниями.

**Дожигание алкилбензолов.** Разработанный подход применен для описания динамики накопления и окисления продуктов уплотнения (ПУ) на алюмомеднохромовом катализаторе полного окисления алкилбензолов (АБ):

$$W_o = k * C_R C_{AB} + k_o C_R \theta_1$$

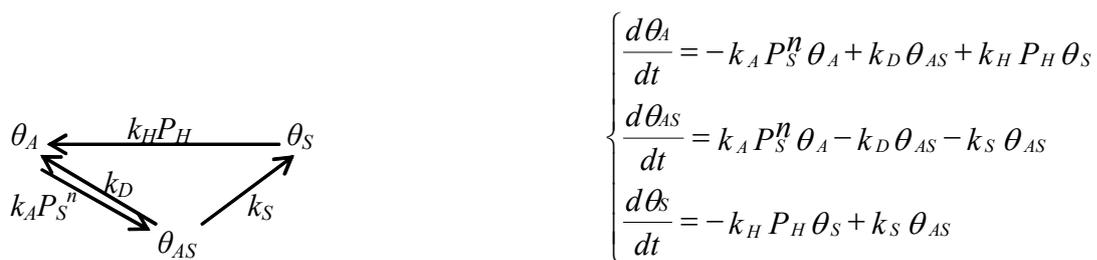
$$W_n = k_m C_{AB} (1 - \theta_S) + k C_{AB} \theta_S - k_o C_R \theta_1$$

Рис. 1. Динамика образования и горения ПУ:  
-- эксперимент; \_\_\_ модель.



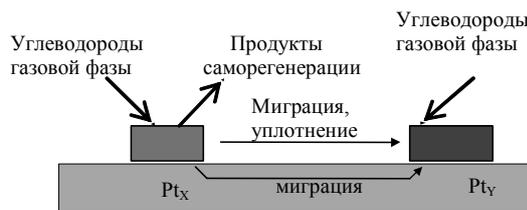
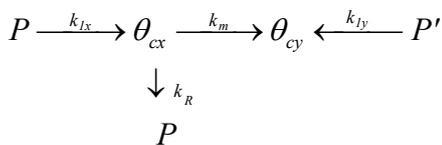
Показано, что количество ПУ превышает емкость монослоя ( $C_m$ ), а стационарная скорость окисления АБ, в основном, определяется скоростью горения ПУ. Отложение ПУ приводит к медленной релаксации скорости реакции к стационарному значению, поэтому в переходном (нестационарном) режиме АБ исчезает из газовой фазы за счет накопления на поверхности в виде ПУ и превращения их в продукты полного окисления:  $W_S = W_n + W_o$ . Скорость окисления  $W_o$ , в свою очередь, является суммой скоростей окисления в адсорбированном слое ( $W_*$ ) и горения ПУ ( $W_{ок}$ ):  $W_o = W_* + W_{ок}$ . Видно (рис. 1), что максимум скорости окисления ( $W_o$ ) достигается раньше, чем прекращается накопление ПУ ( $W_n$ ), что позволило предложить механизм полислоного отложения ПУ с выгоранием только монослоного покрытия. Разработанная модель позволяет повысить точность расчетов процессов дожигания органических выбросов.

**Гидрирование ароматических соединений на сульфидных катализаторах.** Реакция происходит на двух типах активных центров (деароматизации и гидрогенолиза), взаимно превращающихся по схеме:



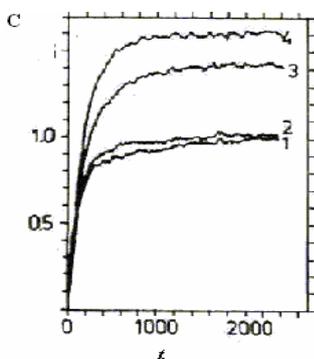
При анализе экспериментальных данных при различных температурах показано, что энергия активации адсорбции S-органических соединений близка к нулю, а их десорбция более чувствительна к температуре, чем сульфидирование активных ( $E_D > E_S$ ); а из-за высокой энергии активации регенерации активных центров гидрирования ( $E_H$ ) процесс необходимо проводить при повышенной температуре. Также определено, что стехиометрический коэффициент для адсорбции S-органических соединений в зависимости от температуры и типа катализатора носит переменный характер.

**Разложение этилена на монокристалле платины.** Предположено, что процесс происходит по механизму компенсированного распада, который после некоторой формализации можно представить в виде схемы, а в терминах покрытий можно записать:



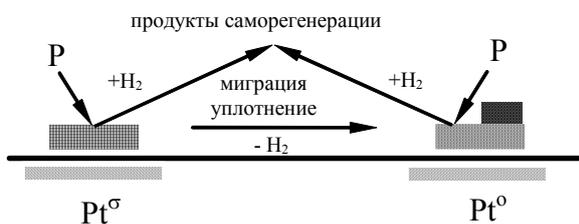
$$\begin{cases} C_{mx} \frac{d\theta_x}{dt} = \xi_x(r_{1x} - r_R - r_M) \\ C_{my} \frac{d\theta_y}{dt} = \xi_y(r_M + r_{1y}) \\ \frac{dC}{dt} = C_{mx} \frac{d\theta_x}{dt} + C_{my} \frac{d\theta_y}{dt} \\ C = C_{mx}\theta_x + C_{my}\theta_y \end{cases}$$

Для описания экспериментальных данных коксонакопления от времени использовано уравнение  $C = f(t)$ . Поскольку содержание кокса превысило монослой, то к модели было добавлено уравнение, описывающее образование на Y-центрах слоев кокса выше первого.



Показано, что  $E_A$  стадии отложения углеводорода из газовой фазы сопоставима с  $E_A$  адсорбции, а высокое значение  $E_A$  стадии нуклеации (зародышеобразования) говорит о том, что это - лимитирующая стадия. При этом ненулевые значения этого параметра соответствуют  $T > 900 \text{ K}$ , что свидетельствует об образовании плотноупакованного углерода лишь при высоких температурах.

**Деактивация катализатора платформинга.** Предположено, что отдельные стадии одной и той же реакции идут на различных активных центрах бифункционального катализатора риформинга  $Pt/\gamma-Al_2O_3$  ( $Pt^0$ ,  $Pt^\sigma$ , КЦ), и механизмы дезактивации этих центров также различны. При выводе зависимости активности от



содержания кокса  $a=f(C)$  необходимо учесть полислоистый характер его отложения, причем на дезактивацию влияют динамические процессы (коксоотложение  $r_C$ , саморегенерация

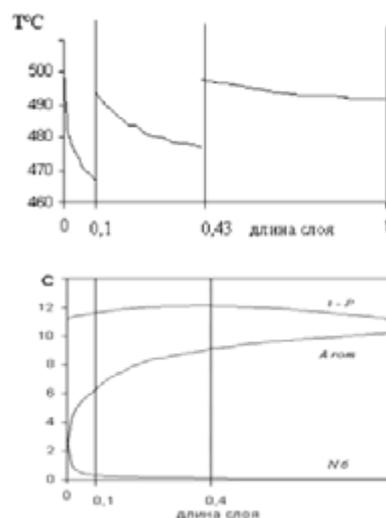
$r_R$ , миграция  $r_M$ ) только в адсорбированном слое (монослое):  $-\frac{da}{dt} = \frac{\xi}{C_m}(r_C - r_R - r_M)$ , где

$\xi$  - коксуемость углеводорода - "предшественника" (коксогена). Полифункциональное протекание реакций риформинга учитывается введением в модель параметра

$S_i$  - степени участия каждого  $i$ -го типа активных центров в данной реакции:  $a = \sum_i S_i a_i$ ;

$$W_j = \sum_j R_j \cdot S_{ij} \cdot a_i$$

Полученная модель сопоставлена с данными для промышленного реактора Омского НПЗ. Показано: по мере дезактивации происходит послышное отравление катализатора коксом, температурные перепады в первом реакторе уменьшаются, в последующих - увеличиваются. Для ароматических и нафтеновых углеводородов концентрационные профили смещаются вниз и вверх, соответственно;- для  $i$ -парафиновых углеводородов с увеличением максимума происходит его смещение вправо по слою - из второго реактора в третий (их концентрация на выходе из реакционного блока возрастает). Эти наблюдения подтверждают выводы математической (кинетической) модели, позволяющей оптимизировать технологический процесс.



**THE TOF-SIMS MEASUREMENTS OF CHLORINE SPECIES PRESENT ON PLATINUM CATALYSTS**

**Ruppert A., Grams J., Paryjczak T.**

Technical University of Lodz, Zeromskiego 116, Lodz, Poland

E-mail: aruppert@mail.p.lodz.pl

Time-of-flight secondary ion mass spectrometry (TOF-SIMS) is applied as a very useful analytical method for surface characterisation of heterogeneous catalysts. Especially it was found as a useful technique which accompanies other physicochemical analyses to determine possible chlorine species on the surface of the catalysts [1]. In our work, it was helpful in finding and explaining good selectivity for platinum oxides supported catalysts in crotonaldehyde hydrogenation.

We have examined bioxide- and monoxide-supported platinum catalysts. The binary oxide supports  $ZrO_2/TiO_2$  and  $ZnO/TiO_2$  were obtained by wet impregnation of  $TiO_2$  from inorganic salts:  $ZrO(NO_3)_2$  and  $Zn(NO_3)_2$ , respectively. Platinum was introduced from hexachloroplatinic acid. The catalysts were preheated in 120 °C, calcined at 200 or 400 °C and reduced at the range of temperatures of 200-600 °C.

In this work, physicochemical properties of the catalysts, tested first in the hydrogenation of crotonaldehyde, were characterised. Following the calcinations in different temperatures, the catalysts were thoroughly analysed by TPR measurements in a broad range of temperature gradients (2-20 °C/min). Special attention was given to the retention of chlorine depending on the used support, interaction of chlorine with the active phase, and possibility of formation of chlorine-platinum species. As it was found in previous works [2,3,4], the presence of chlorine could play a significant role in obtaining good selectivity towards crotyl alcohol in hydrogenation of crotonaldehyde. The chlorine retention was measured by TOF-SIMS apparatus after different pretreatments (preheating, various calcination and reduction temperatures). All the pretreatment temperatures were chosen to be the same as before the catalytic tests, which allowed us to compare the catalytic properties with chlorine retention.

We noticed that in agreement with different dispersion of platinum phase [5], the different TPR profiles were obtained and also some correlation was observed between the TPR hydrogen consumption temperatures (Fig. 1) and the retention of chlorine. We also observed that reductive atmosphere had much higher influence on the retention of chlorine. It also depended strongly on the used support (Tab. 1). Taking into account all the analysed supports with respect to their retention of chlorine, we could put them in the following order:

ZnO>ZrO<sub>2</sub>>TiO<sub>2</sub>. The differences in chlorine retention are probably caused by the various electronegativities of metals in those oxides [6,7]. The retention of higher amount of chlorine during calcination treatment could favour the higher dispersion of the metallic phase during reduction [5], which in turn could help to obtain the more selective catalyst in the hydrogenation of  $\alpha,\beta$ -unsaturated aldehydes.

Tab. 1. Changes of the relative intensities of Cl-containing ions in the catalysts subjected to various pretreatments for various oxides.

Treatment \ Chlorine	Calc. 200°C	Red. 200°C	Red. 500°C
5%Pt/ZrO <sub>2</sub>			
Cl <sup>-</sup> / H	0,78	0,18	0,16
5%Pt/30%TiO <sub>2</sub> /ZrO <sub>2</sub>			
Cl <sup>-</sup> / H	0,70	0,17	0,17
5%Pt/TiO <sub>2</sub>			
Cl <sup>-</sup> / H	0,65	0,20	0,06
5%Pt/5%ZnO/TiO <sub>2</sub>			
Cl <sup>-</sup> / H	0,4	0,4	0,06
5%Pt/95%ZnO/TiO <sub>2</sub>			
Cl <sup>-</sup> / H	0,28	0,27	0,22

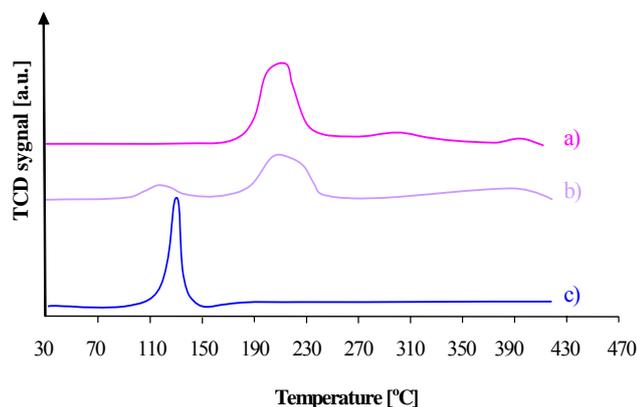


Fig. 1. TPR profiles of the catalysts calcined at 200°C; temperature rate 20°C/min.

- a) 5%Pt/5%ZnO/TiO<sub>2</sub>
- b) 5%Pt/10%ZnO/TiO<sub>2</sub>
- c) 5%Pt/95%ZnO/TiO<sub>2</sub>

#### Literature:

- [1] J. Grams, J. Goralski, B. Szczepaniak, T. Paryjczak, *Pol. J. Env. Stud.* - in press
- [2] M. Abid, G. Ehret, R. Touroude, *Appl. Catal. A: General*, **217** (2001) 219
- [3] K. Liberkova, R. Touroude, *J. Mol. Catal. A*, **180** (2002) 221
- [4] F. Ammari, J. Lamotte, R. Touroude, *J. Catal.*, **221** (2004) 32
- [5] S. Kasaoka, E. Sasaoka, M. Hanaya *Shokubai* **31(6)** (1989) 405
- [6] B.M. Weckhuysen, G. Mestl, M.P. Rosynek, T.R. Krawietz, J.F. Haw, J.H. Lunsford, *J. Phys. Chem. B* **102** (1998) 3773
- [7] B.M. Weckhuysen, M.P. Rosynek, J.H. Lunsford, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **1** (1999) 3157

**DFT QUANTUM-CHEMICAL CALCULATIONS OF BINDING ENERGIES AND VIBRATION FREQUENCIES OF ADSORBED HYDROGEN ATOMS ON Pt(100) AND Pt(111) SURFACES****Sametova A.A., Tsybitkarov V.D., Tapilin V.M., Gorodetskii V.V.**Boreskov Institute of catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia  
E-mail: sametova@catalysis.nsk.su**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ЭНЕРГИИ СВЯЗИ И ЧАСТОТ КОЛЕБАНИЙ АДсорБИРОВАННЫХ АТОМОВ ВОДОРОДА НА ГРАНЯХ Pt(111) И Pt(100) МЕТОДОМ DFT****Саметова А.А., Цыбиткаров В.Д., Тапилин В.М., Городецкий В.В.**Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск  
E-mail: sametova@catalysis.nsk.su

В настоящее время наблюдается значительный прогресс в описании природы химической связи атомов водорода, адсорбированных на гранях Pt(111) и Pt(100), что обусловлено применением современных экспериментальных и теоретических методов исследования поверхности. В отличие от грани Pt(111), адсорбция H<sub>2</sub> вызывает фазовый переход грани Pt(100) из реконструированной (hex)-структуры в нереконструированную (1×1)-структуру. Вследствие 20%-разницы в атомных плотностях этих структур, фазовый переход (hex) → (1×1) сопровождается выдавливанием атомов платины поверх верхнего слоя с образованием структурных дефектов. Согласно нашим исследованиям, выполненным методом спектроскопии потерь энергии электронов высокого разрешения (СПЭЭВР), на реконструированной поверхности (hex) адсорбированный при 170 К слой водорода N<sub>адс</sub> характеризуется колебательным спектром с тремя полосами при 555, 810 и 1260 см<sup>-1</sup> [1]. На грани Pt(111) - полосами при 500 и 1240 см<sup>-1</sup>. Нагревание слоя N<sub>адс</sub> до ~ 250 К сопровождается исчезновением низкочастотных полос. Последующее нагревание до 350 К приводит к десорбции слоя N<sub>адс</sub> и исчезновению высокочастотных полос. Адсорбция H<sub>2</sub> при 170 К на грани Pt(100)-1×1 приводит к появлению только одной полосы при 1230 см<sup>-1</sup>. Соотнесение термодесорбционных и колебательных спектров для слоя N<sub>адс</sub> показывает, что низкотемпературная α<sub>1</sub>-форма на (hex) поверхности с T<sub>дес</sub> ~ 200 К характеризуется двумя полосами при 555 и 810 см<sup>-1</sup>. Более прочносвязанная форма α<sub>2</sub>-N<sub>адс</sub> с T<sub>дес</sub> ~ 220 ÷ 340 К на Pt(111), (hex) и (1×1) характеризуется одной полосой при 1230-1260 см<sup>-1</sup>.

Сопоставление найденных частот с литературными данными позволяет предположить, что форма  $\alpha_2$ -H<sub>адс</sub> с полосой  $\nu_{\text{sym}}$  при  $\sim 1200 \text{ см}^{-1}$  находится в мостиковой структуре. Наличие полос при  $555$  и  $820 \text{ см}^{-1}$  на (hex) и их отсутствие на (1×1), связаны с адсорбцией водорода ( $\alpha_1$ -форма) на структурных дефектах, образующихся в ходе фазового перехода (hex)  $\rightarrow$  (1×1). Показано, что величина  $\theta_{\text{H}}$  на дефектах составляет  $\sim 20\%$  от общей концентрации H<sub>адс</sub> [1]. Удивительно, что на грани Pt(100) высокотемпературная  $\beta$ -форма с  $T_{\text{дес}} \sim 400 \text{ K}$  ( $\theta_{\text{H}} \sim 1 \text{ ML}$ ) не обнаруживает полос в колебательном спектре. Полученные результаты положены в основу теоретического описания природы адсорбционных центров, активных в связывании водорода.

Цель нашей теоретической работы состоит в расчете электронной плотности чистой и покрытой водородом поверхности граней Pt(111) и Pt(100) методом DFT [2], и вычислении на этой основе равновесных расстояний, энергии адсорбции, валентных колебаний атомов H<sub>адс</sub> в зависимости от координационного окружения атомами металла. Поверхность граней Pt(111) и Pt(100)-1×1 моделировали тремя слоями платины в виде «слэбов», приведенных на рис. 1. Адсорбированный атом водорода может находиться на грани Pt(111) в четырех состояниях: 3-х связанном (hcp), 3-х связанном (fcc), 2-х связанном (bridge) и 1-связанном (on-top); на грани Pt(100)-1×1 в трех состояниях: 4-х связанном (hollow), 2-х связанном (bridge) и 1-связанном (on-top), рис.1. При этом частота симметричных валентных колебаний, перпендикулярных поверхности, сильно зависит от числа атомов металла, с которыми координирован атом H<sub>адс</sub>. Частота колебаний ( $\nu_{\text{sym}}$ ) значительно возрастает с уменьшением числа связей в адсорбционном центре. На переходных металлах величина  $\nu_{\text{sym}}$  для 4-х связанного состояния на грани (100) находится в интервале  $510\text{--}660 \text{ см}^{-1}$ ; для 3-х связанного состояния на грани (111) находится в широкой области  $550\text{--}1250 \text{ см}^{-1}$  [1]. Для мостикового состояния  $\nu_{\text{sym}}$  попадает в более высокочастотную область  $1030\text{--}1330 \text{ см}^{-1}$ . Для сравнения, частота валентных колебаний водорода в газовой фазе составляет величину  $4396.6 \text{ см}^{-1}$ .

Расчеты проводили с помощью программы ADF2003-BAND, которая позволяет методом DFT рассчитывать электронную структуру периодических систем. Программа строит блоховские функции из центрированных на атомах систем орбиталей. Нами в качестве базисных функций были использованы орбитали свободных атомов платины и водорода, вычисленные с помощью программы Хермана-Скиллмана. В расчетах заполнение поверхности граней Pt(111) и Pt(100) атомами водорода принимали

### PP-III-21

монослойным. Рассчитанные величины энергии адсорбции (с учетом энергии нулевых колебаний), равновесные расстояния и частоты валентных колебаний атомов водорода для различных мест адсорбции представлены в Таблице 1. Видно, что наиболее энергетически выгодными являются 3-х и 4-х связанные формы адсорбции атома  $H_{адс}$  в fcc и hcp-структурах – на Pt(111) и hollow-структуре на Pt(100); невыгодными – в структуре on-top.

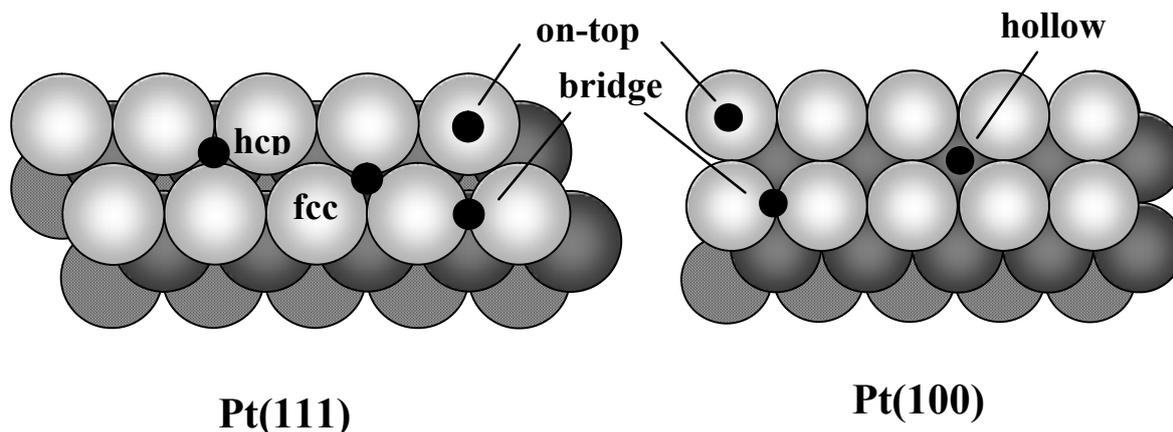


Рис. 1. Координация атомов водорода  $H_{адс}$  (•) на гранях Pt(111) и Pt(100)

Таблица 1.

Координация	$E_{адс}$ , эВ/атом	$r_0$ , Å	$\nu$ , $cm^{-1}$	
Pt(111)	on-top	-0.99	1.61	2022
	bridge	-1.36	1.15	1318
	hcp	-1.48	1.0	1290
	fcc	-1.54	1.0	1281
	fcc*	-0.99	-1.07	752
Pt(100)	on-top	-0.88	1.6	2027
	bridge	-1.42	1.1	1359
	hollow	-1.62	0.5	710

Расчеты показывают, что атом водорода может проникать в приповерхностный слой грани Pt(111), занимая октаэдрическое адсорбционное место fcc\*. Рассчитанные частоты колебаний в 3-х и 2-х связанных формах согласуются с экспериментом.

Работа поддержана грантами № 05-03-32971 и NWO № 047-015-002.

Литература:

- [1] D.Yu. Zemlyanov, M.Yu. Smirnov, V.V. Gorodetskii, Catal. Lett. 43 (1997) 181.
- [2] A.A. Gokhale, S. Kandoi, J.P. Greeley, M. Mavrikakis, J.A. Dumesic, Chem. Eng. Sci. 59 (2004) 4679.

**SURFACE MORPHOLOGICAL CHANGES OF NICKEL FOIL IN THE COURSE OF CATALYTIC OXIDATION OF PROPANE TO SYNTHESIS-GAS**

**Sorokin A.M., Gladky A.Yu., Rudina N.A., Prosvirin I.P., Kaichev V.V., Bukhtiyarov V.I.**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia

E-mail: sorokin@catalysis.ru

**МОРФОЛОГИЧЕСКИЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ НИКЕЛЯ В РЕАКЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ПРОПАНА В СИНТЕЗ-ГАЗ**

**Сорокин А.М., Гладкий А.Ю., Рудина Н.А., Просвирин И.П., Каичев В.В., Бухтияров В.И.**

Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск

E-mail: sorokin@catalysis.ru

В докладе представлены результаты исследований влияния реакционной среды на химический состав и структуру поверхности никеля в реакции каталитического окисления пропана в синтез-газ. Ранее было показано [1,2], что окисление пропана на никеле при недостатке кислорода происходит в режиме автоколебаний, когда состояния высокой активности никелевого катализатора чередуются с состояниями низкой активности, во время которой скорости образования всех продуктов минимальны. Возникновению автоколебаний предшествует длительный индукционный период, характеризующийся низкими скоростями каталитических превращений.

Были исследованы три образца никелевой фольги, полученные на разных стадиях реакции: 1) исходная фольга (99.99 % Ni), предварительно очищенная несколькими циклами ионного травления и нагрева в вакууме до 950°C; 2) фольга, активированная смесью  $C_3H_8/O_2 = 9/1$  при температуре 700°C и давлении 1 Торр в течение 50 мин (данный образец соответствует окончанию индукционного периода); 3) фольга, обработанная в тех же реакционных условиях в течение 750 мин после установления режима автоколебаний. Исследование структурных изменений поверхности катализатора, происходящих под воздействием реакционной среды, было проведено с использованием методов растровой электронной (РЭМ) и сканирующей туннельной (СТМ) микроскопии. Для каждого образца было получено несколько десятков РЭМ- и СТМ-изображений различного масштаба и с разных участков поверхности, наиболее характерные из которых представлены на рисунке 1. Отметим, что использованная в данной работе комбинация методов РЭМ и СТМ позволила совместить получение детальной информации об особенностях рельефа поверхности катализатора в широком диапазоне размеров (от единиц нанометров и до сотен микрон).

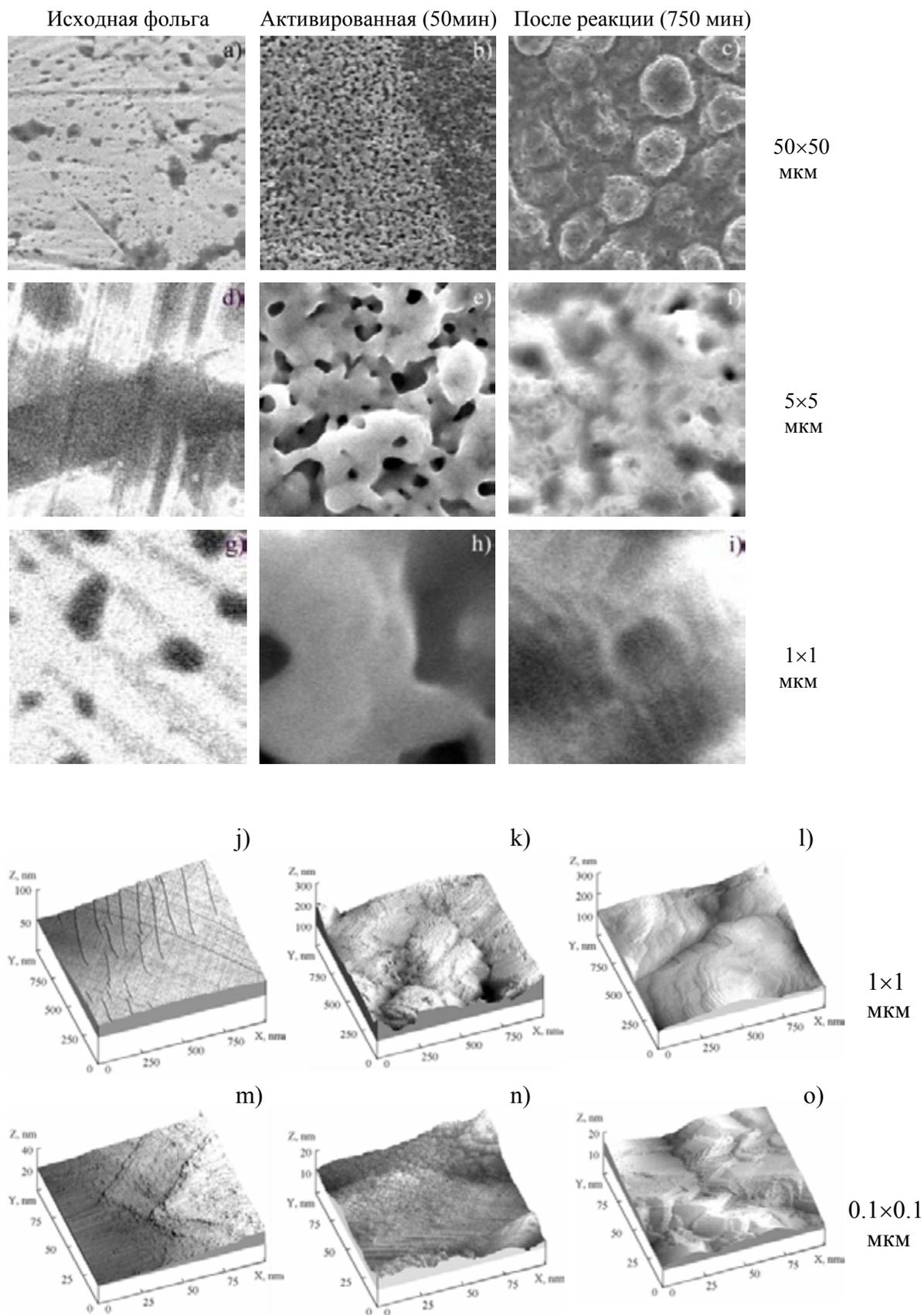


Рис.1. РЭМ (а-і) и СТМ (j-о) изображения поверхности никелевой фольги, полученные в разных стадиях работы катализатора в реакции окисления пропана

## РР-III-22

Исходная фольга имеет относительно гладкую поверхность (Рис.1a,d), характерными особенностями которой являются ярко выраженные протяженные террасы шириной 100-200 нм, разделенные ступенями высотой 5-15 нм (Рис.1g,j,m). Рельеф поверхности никеля претерпевает значительные изменения в процессе окисления пропана – существенно возрастает ее шероховатость, проявляется фасетирование. Так, поверхность активированного катализатора имеет развитую пористую структуру с размерами пор 100-1000 нм (Рис.1b,e,h). При этом СТМ-изображения демонстрируют наличие кристаллитов со значительно меньшими, чем у исходной фольги (десятки нанометров) размерами террас (Рис.1k,n). Длительная работа катализатора в реакции окисления пропана приводит к сглаживанию рельефа поверхности: уменьшаются размеры пор, снижается их поверхностная концентрация (Рис.1c,f). Фасетирование поверхности проявляется и в данном случае (Рис.1i,l,o), однако границы террас имеют более округлую форму.

Таким образом, представленные данные свидетельствуют о том, что реакционные условия приводят к существенным изменениям морфологии поверхности никелевой фольги, протекающим как при активации катализатора, так и в процессе автоколебаний скорости реакции. Логично предположить, что при переходе реакции в режим автоколебаний морфология поверхности может претерпевать периодические изменения, которые соответствуют активному и неактивному состоянию системы. Обсуждение наблюдаемой взаимосвязи изменений в морфологии поверхности никеля с особенностями протекания каталитической реакции проводится с использованием имеющихся в литературе представлений о причинах возникновения автоколебаний в данной системе и собственных данных, полученных методом *in situ* РФЭС.

**Благодарность.** Авторы благодарят Российский Фонд Фундаментальных Исследований за финансирование данной работы, грант № 04-03-32667.

Литература:

- 1 Gladky A.Yu., Ermolaev V.K., Parmon V.N. // *Catal. Lett.* 2001. V. 77. P. 103.
- 2 Гладкий А.Ю., Каичев В.В., Ермолаев В.К., Бухтияров В.И., Пармон В.Н. // *Кинетика и Катализ.* 2005. Т. 46. С. 269.

**KINETICS AND MECHANISM OF 2-METHOXYETHANOL AQUEOUS ALKALI  
OXIDATION CATALYSED BY PALLADIUM ON ACTIVATED CARBON**

**Staroverov D.V., Varlamova E.V., Suchkov Yu.P., Shvets V.F.**

D. Mendeleev University of Chemical Technology of Russia, Moscow, Russia  
E-mail: stardv@ppty.ru

**КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ВОДНО-ЩЕЛОЧНОГО ОКИСЛЕНИЯ  
2-МЕТОКСИЭТАНОЛА, КАТАЛИЗИРУЕМОГО ПАЛЛАДИЕМ,  
НАНЕСЕННЫМ НА АКТИВИРОВАННЫЙ УГОЛЬ**

**Староверов Д.В., Варламова Е.В., Сучков Ю.П., Швеиц В.Ф.**

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева, Москва  
E-mail: stardv@ppty.ru

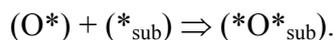
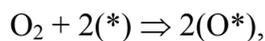
Окисление спиртов и сахаров в водно-щелочных растворах кислородом на нанесенных благородных металлах привлекает внимание, во-первых, как экологически чистый метод получения ценных продуктов и промежуточных реагентов для тонкого синтеза и, во-вторых, как модельная реакция для исследования механизмов гетерогенного катализа и дезактивации катализаторов.

Волюмометрическим методом исследована кинетика окисления 2-метоксиэтанола в водно-щелочном растворе молекулярным кислородом в присутствии катализатора 2 % Pd на активированном угле:

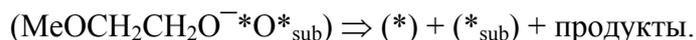
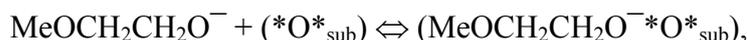
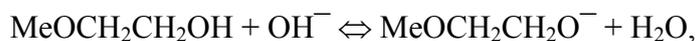


Показано, что при проведении процесса в условиях изолирования (т. е. при псевдонулевых порядках по реагентам в рамках каждого опыта) скорость расходования кислорода снижается, асимптотически приближаясь к постоянному значению. Сделан вывод, что основная реакция окисления спирта сопровождается дезактивацией катализатора, имеющей обратимый характер. Анализ характера изменения скорости реакции во времени показал, что активность катализатора меняется под влиянием двух противоборствующих процессов — окислительного действия кислорода и восстановительного действия водно-щелочного раствора спирта. При этом дезактивация катализатора имеет порядок по кислороду, близкий к 0,5, и порядок по метоксиэтанола, близкий к -1. Сделан вывод, что причиной снижения активности катализатора является переокисление (*over-oxidation*) вследствие проникновения диссоциативно сорбированного кислорода в подповерхностный (*subsurface*) слой металла:

### РР-III-23



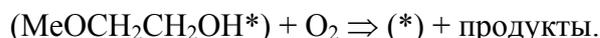
Реактивация описывается рациональной функцией от произведения концентраций метоксиэтанола и NaOH. Очевидно, она обусловлена взаимодействием поверхностного соединения спирта и щелочи с подповерхностным кислородом:



Исследованием влияния условий процесса на начальную скорость окисления (т. е. на свежем, недеактивированном катализаторе) было установлено, что реакция имеет нулевые порядки как по исходному метоксиэтанолю, так и по щелочи, тогда как порядок по кислороду — первый. Сделан вывод, что лимитирующая стадия основной реакции протекает на непереокисленной поверхности металла с участием метоксиэтанола и молекулярного кислорода, но без участия щелочи. Метоксиэтанол сорбируется активно:



тогда как кислород участвует в реакции в слабосорбированной форме или из объема:



На основании предложенных механизмов реакции и обратимой дезактивации катализатора выведено математическое описание кинетики исследованной реакции, в котором активность катализатора определяется в терминах степени переокисления  $X_{ov}$ , равной доле переокисленной внешней поверхности металла. В этом случае скорость расходования кислорода описывается уравнением:

$$\frac{dn_{\text{O}_2}}{m_{\text{cat}} d\tau} = k_{\text{Ox}}^{\text{eff}} (1 - X_{ov}) \frac{C_{\text{O}_2}}{C_{\text{ME}}},$$

а степень переокисления катализатора подчиняется балансу скоростей переокисления и реактивации:

$$\frac{dX_{ov}}{d\tau} = k_R^{\text{eff}} X_{ov} \frac{C_{\text{NaOH}} C_{\text{ME}}}{1 + K^{\text{eff}} C_{\text{NaOH}} C_{\text{ME}}} - k_D^{\text{eff}} (1 - X_{ov}) \frac{\sqrt{C_{\text{O}_2}}}{C_{\text{ME}}},$$

где  $k_{\text{Ox}}^{\text{eff}}$ ,  $k_D^{\text{eff}}$ ,  $k_R^{\text{eff}}$ ,  $K^{\text{eff}}$  — эффективные константы;  $n_{\text{O}_2}$  — число молей поглощенного кислорода;  $m_{\text{cat}}$  — масса катализатора,  $\tau$  — время;  $C_{\text{O}_2}$ ,  $C_{\text{ME}}$ ,  $C_{\text{NaOH}}$  — концентрации растворенного кислорода, метоксиэтанола и щелочи.

**TOF-SIMS AND SEM-EDS SURFACE STUDY OF NICKEL - MOLYBDENUM CATALYSTS SUPPORTED ON Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>****Szynkowska M.I., Lesniewska E., Rogowski J., Grams J., Paryjczak T.**

Institute of General and Ecological Chemistry, Technical University of Lodz,  
Zeromskiego 116, 90-924 Lodz, Poland  
E-mail: miszynk@p.lodz.pl

Preparation conditions, calcination temperature and content of active phase form a very important aspect having a great effect on physico-chemical properties of catalysts. Time of flight secondary ion mass spectrometry (TOF-SIMS) due to its high surface sensitivity appears more and more popular in surface investigation of catalysts and determination of the homogeneity and distribution of the active species [1-3]. Scanning electron microscopy (SEM) allows the morphology analysis of catalysts and energy dispersive spectrometer EDS enables to make qualitative interpretation of received pictures.

In this work TOF-SIMS and SEM-EDS methods were used for surface studies of nickel-molybdenum catalysts supported on alumina. The influence of different calcination temperatures (500, 700, 900, 1200°C) and different content of metals (3 wt.% Ni and 9, 12 wt.% Mo) on changes in morphology of catalysts and dispersion of active phase were studied.

The series of Ni-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts were prepared by a “repeated” wetness impregnation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Fluka), first with aqueous solutions of ammonium heptamolybdate tetrahydrate ((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O) and next with nickel (II) nitrate heksahydrate (Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O) both from Fluka. After the first impregnation step the catalyst was dried at 130 °C in air for 1h and calcinated at 500 °C under a flow of air for 4h. After the second impregnation catalysts were dried at 130°C in air for 1h and calcined under a flow of air for 4h at 500, 700, 900 and 1200 °C . The real amount of supported molybdenum and nickel as well as the quantity of impurities which are present in the alumina were checked by ICP-AES analysis using Thermo Jarrell Ash spectrometer (USA).

TOF-SIMS mass spectra and images of ions of the series of catalysts surface were obtained using secondary ion mass spectrometer TOF-SIMS IV, ION-TOF GmbH (Muenster, Germany) with high mass resolution (9000 for m=29u), equipped with time of flight analyzer of reflectron type and a 25 kV pulsed <sup>69</sup>Ga<sup>+</sup> primary ion gun in the static mode. At first powder samples were tableted in order to obtain plain surface, which allows achieving higher lateral and mass resolution.

### PP-III-24

The SEM measurements were performed using S-4700 scanning electron microscope produced by HITACHI (Japan), equipped with energy dispersive spectrometer EDS (Thermo Noran, USA). Images were recorded at several magnifications using back scattered electron BSE YAG-type. EDS method made it possible to determine the content of elements in the studied microarea of a catalyst surface layer on the basis of the obtained characteristic X-ray spectra.

The results indicate a great influence of calcination temperature on changes in nickel and molybdenum morphology, size and dispersion on the catalyst surface. For example we compare SEM pictures (figure 1) and the secondary ions surface images (figure 2) of 3%Ni-9%Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts calcined at 500 °C (a) and 1200 °C (b). Analysis of these images shows nonhomogenous distribution of nickel and molybdenum species on the surface, which change with increase of calcination temperature. The nickel and molybdenum clusters with a size of several micrometers are clearly visible.

In TOF-SIMS mass spectrum active phase ions like: Ni<sup>+</sup>, NiH<sup>+</sup>, NiOH<sup>+</sup>, NiH<sub>2</sub>O<sup>+</sup>, Mo<sup>+</sup>, MoH<sup>+</sup>, MoO<sup>+</sup>, MoOH<sup>+</sup>, MoO<sub>2</sub><sup>+</sup>, MoO<sub>2</sub>H<sup>+</sup>; metal isotopes: <sup>58</sup>Ni<sup>+</sup>, <sup>60</sup>Ni<sup>+</sup>, <sup>61</sup>Ni<sup>+</sup>, <sup>62</sup>Ni<sup>+</sup>, <sup>64</sup>Ni<sup>+</sup>, <sup>92</sup>Mo<sup>+</sup>, <sup>94</sup>Mo<sup>+</sup>, <sup>95</sup>Mo<sup>+</sup>, <sup>96</sup>Mo<sup>+</sup>, <sup>97</sup>Mo<sup>+</sup>, <sup>98</sup>Mo<sup>+</sup>, <sup>100</sup>Mo<sup>+</sup> and support ions Al<sup>+</sup>, AlH<sup>+</sup> were visible. The existence of any interactions between an active phase (Ni, Mo) and the support was not observed. The variation of Ni<sup>+</sup>/Al<sup>+</sup> and Mo<sup>+</sup>/Al<sup>+</sup> intensity ratio as a function of the Ni and Mo dispersion on the surface of Ni-Mo/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts calcined at different temperatures were calculated.

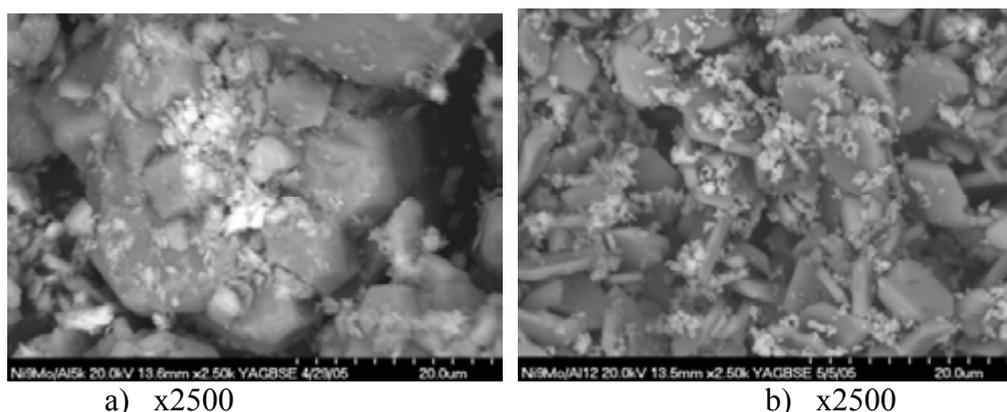


Fig.1. SEM picture obtained using BSE detector of 3%Ni-9%Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts a) calcined at 500° C and b) calcined at 1200° C

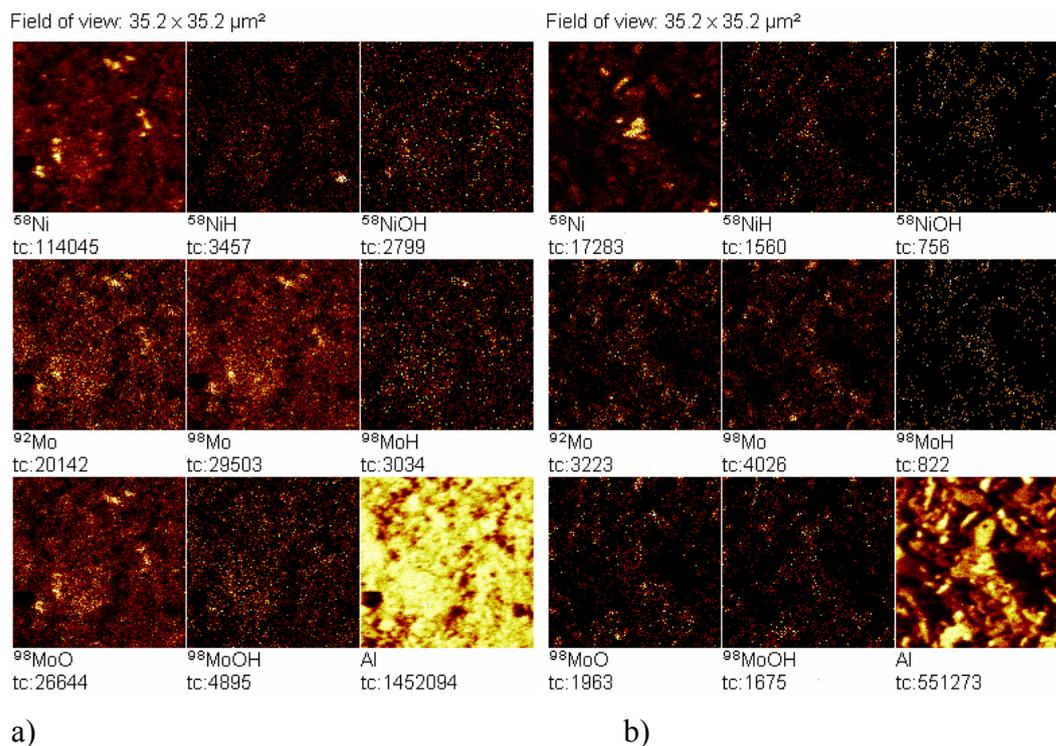


Fig.2. TOF-SIMS images of 3%Ni-9%Mo/ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts calcined at a)500 and b)1200° C

The obtained results illustrate the ability of TOF-SIMS and SEM techniques to detect differences in the dispersion of the active phase in a supported-oxide catalysts.

*The financial support of this work by the Polish Scientific Research Council (grant 4 TO9 B 057 25) is gratefully acknowledged.*

#### References:

- 1 J. C. Vickerman, D. Briggs (ed), TOF-SIMS: Surface Analysis by Mass Spectrometry, IM Publications and Surface Spectra Limited, Huddersfield, 2001
- 2 T. Paryczak, M.I. Szykowska, Spektrometria mas jonów wtórnych z analizatorem czasu przelotu jonów (TOF-SIMS) w badaniach fizyko-chemicznych powierzchni ciał stałych Przem. Chem. 82(3), 199, 2003.
- 3 J. Grams, M.I. Szykowska, Applications of Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometry (TOF-SIMS) to Investigations of Metal/Support Catalysts „Surface Science Research Developments”, C. P. Norris(ed.); Nova Science Publishers, ISBN: 1-59454-158-2, pp 226-33, 2004.

## DFT-CALCULATIONS OF ( $\eta^3$ -ALLYL)PALLADIUM COMPLEXES WITH ETHYLAMINES

Tkatchenko O.Yu.

Moscow Lomonosov State Academy of Fine Chemical Technology, Moscow, Russia

E-mail: out@pochta.ru

## DFT-РАСЧЕТЫ $\eta^3$ -АЛЛИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ С ЭТИЛАМИНАМИ

Ткаченко О.Ю.

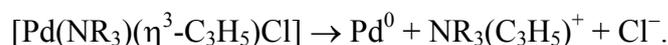
Московская государственная академия тонкой химической технологии (МИТХТ)

им. М.В. Ломоносова, Москва

E-mail: out@pochta.ru

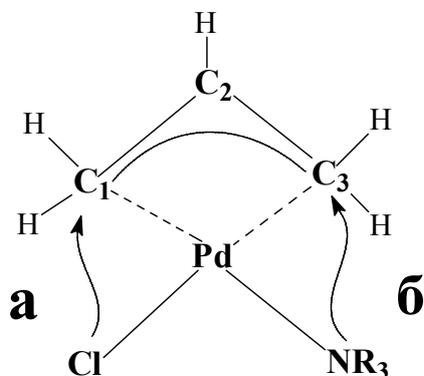
$\eta^3$ -Аллильные комплексы палладия играют важную роль в катализе и управляемом каталитическом синтезе различных органических соединений. Для прогнозирования реакционной способности комплексов необходимо располагать информацией о влиянии состава координационной сферы на их структуру.

Связь между составом, строением и реакционной способностью  $\eta^3$ -аллильных комплексов палладия была изучена на примере реакции распада:



Ранее экспериментально было установлено, что этот процесс мономолекулярный и проходит через внутрисферную атаку нуклеофила на один из концевых атомов углерода аллильного лиганда, и в ряду этиламинных производных при переходе от моно- к ди- и триэтиламину монотонно возрастает реакционная способность (скорость распада) [1]. Однако из этих данных невозможно

определить, какая атака предпочтительнее: хлорид-иона (**рис.1** - направление **а**) или амина (**рис.1** - **б**).



**Рис.1.** Направления нуклеофильной атаки

С целью уточнения механизма реакции были выполнены расчеты серии комплексов  $[\text{Pd}(\text{NH}_{3-n}(\text{C}_2\text{H}_5)_n)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Cl}]$ , где  $n = 0, 1, 2, 3$ . Применялся метод функционала плотности (DFT) с вычислением обменно-корреляционной энергии в приближении РВЕ [2] в базе с псевдопотенциалом SBK [3] (использовалась программа Д.Н. Лайкова МГУ им. М.В. Ломоносова [4]).

На первом этапе изучалось влияние донорных свойств аминов на структурные и зарядовые характеристики комплексов – реагентов исследуемой реакции.

Предложена оценка силы трансвлияния лигандов на основе геометрических характеристик – разности длин связей Pd-C<sub>3</sub> и Pd-C<sub>1</sub> в *цис*- и *транс*-положении к амину NR<sub>3</sub> соответственно (параметр ΔPd-C *цис-транс*). Показано, что в ряду n = 1, 2, 0, 3 трансвлияние амина уменьшается (**табл.1**). При исключении из зависимости комплекса с аммиаком (n=0) ослабление трансвлияния амина можно объяснить увеличением донорных свойств амина, происходящем в полученном ряду с ростом числа этильных групп n.

**Таблица 1**

Трансвлияние лиганда L в комплексах [Pd(η<sup>3</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)ClL] - параметр ΔPd-C *цис-транс*, Å

Лиганд L	Cl <sup>-</sup>	NH <sub>3-n</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>n</sub> , n =			
		1	2	0	3
Δ Pd-C <i>цис-транс</i>	0,000	0,032	0,039	0,040	0,061

  
 ослабление трансвлияния

Анализ зарядов на реакционных центрах (**табл.2**) в предположении, что атака тем вероятнее, чем меньше отрицательный заряд на атакующем нуклеофиле, показал: атака хлорид-иона (см. **рис. 1 - а**) более вероятна для производных с n=0 и 1, а при n=2 и 3 – более вероятна атака амином (см. **рис. 1 - б**). При этом отличия в зарядах для производных n=1 и 2 очень невелики. Изменение зарядов в ряду n = 0, 1, 2, 3 показало, что возрастание донорных свойств амина не влияет на вероятность атаки для Cl<sup>-</sup> и заметно увеличивает ее для амина.

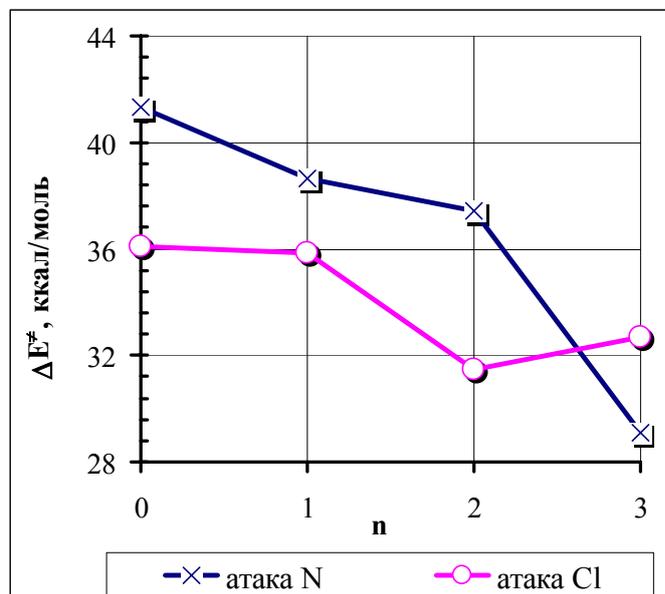
**Таблица 2**

Маллиkenовские заряды на атомах в комплексах [Pd(NH<sub>3-n</sub>(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>n</sub>)(η<sup>3</sup>-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>)Cl], e

NH <sub>3-n</sub> (C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>n</sub> =	NH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub> C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	NH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub>	N(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>
n =	0	1	2	3
C <sub>1</sub>	-0,35	-0,35	-0,34	-0,33
Cl	-0,59	-0,59	-0,60	-0,60
C <sub>3</sub>	-0,39	-0,40	-0,41	-0,42
N	-0,80	-0,64	-0,45	-0,19

## РР-III-25

На втором этапе исследовалось влияние типа атакующего нуклеофила и донорных свойств аминов на высоту барьера внутрисферной нуклеофильной атаки ( $\Delta E^\ddagger$ ) – начальной стадии реакции распада, приводящей к образованию  $\eta^2$ -олефинового комплекса.



**Рис.2.** Зависимость высоты энергетического барьера  $\Delta E^\ddagger$  от числа метильных групп  $n$

Уменьшение барьера согласуется с экспериментальными данными и с предсказаниями на основе зарядовых характеристик.

Таким образом, в ряду комплексов  $[\text{Pd}(\text{NH}_3\text{-}_n(\text{C}_2\text{H}_5)_n)(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Cl}]$  ( $n = 0, 1, 2, 3$ ) между составом, строением и реакционной способностью прослеживается следующая связь: изменения геометрии, происходящие с ростом числа донорных этильных групп, отвечают усилению трансвлияния амина и увеличению вероятности его нуклеофильной атаки. В указанном ряду для комплексов с  $n=0, 1$  и  $2$  более вероятна внутрисферная нуклеофильная атака хлорид-ионом, а при  $n=3$  механизм реакции меняется и более вероятна атака амином.

### Литература:

- [1] Маркович Л.М., Белов А.П. Кинетика и катализ. 1983. Т.24, №6. С.1323.
- [2] Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Phys. Rev. Lett. 1996. V.77. P.3865.
- [3] Stevens W.J., Basch H., Krauss M. J.Chem. Phys. 1984.V.81 P.6026.
- [4] Laikov D.N. Chem. Phys. Lett. 1997. V.281. P.151.

Было показано (рис.2), что для производных с  $n = 0, 1$  и  $2$  ниже активационный барьер  $\Delta E^\ddagger$  и более вероятна атака хлорид-ионом (см. рис.1 – а), а для  $n = 3$  – более вероятна атака амином (рис.1 – б). Это, в основном, согласуется с предсказаниями на основе зарядовых характеристик.

С ростом числа донорных этильных групп  $n$  (см. рис.2) высота барьера  $\Delta E^\ddagger$  уменьшается: монотонно в случае атаки амином, и немонотонно в случае атаки хлорид-

QUANTUM-CHEMICAL MODELLING OF REDUCTION OF POLYNUCLEAR  
 $\text{Mo}_2\text{Mg}_2$  COMPLEXES, WHICH ARE PRECURSORS OF HIGHLY ACTIVE  
 NITROGEN FIXING CLUSTERS

**Filina T.A., Shestakov A.F.**

Institute of Problems of Chemical Physics RAS, Chernogolovka, Russia

E-mail: tfil@icp.ac.ru, as@icp.ac.ru

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ВОССТАНОВЛЕНИЯ  
 ПОЛИЯДЕРНЫХ  $\text{Mo}_2\text{Mg}_2$  КОМПЛЕКСОВ, ЯВЛЯЮЩИХСЯ  
 ПРЕДШЕСТВЕННИКАМИ КЛАСТЕРОВ С ВЫСОКОЙ  
 АЗОТФИКСИРУЮЩЕЙ АКТИВНОСТЬЮ

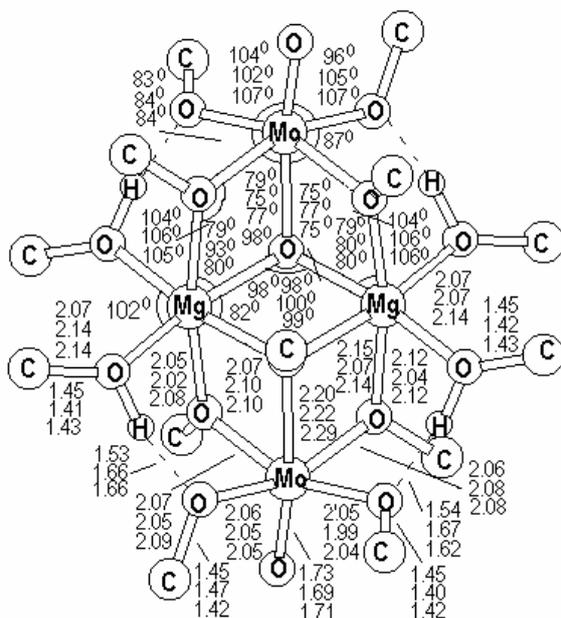
**Филина Т.А., Шестаков А.Ф.**

Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка

E-mail: tfil@icp.ac.ru, as@icp.ac.ru

Азотфиксирующие системы на основе кластерных комплексов молибдена являются уникальными гомогенными каталитическими системами [1], однако точное строение активного центра до сих пор остается неизвестным. Известны только структуры предшественников кластеров, проявляющих каталитическую активность по отношению к молекулярному азоту, в частности, полиядерных комплексов  $[\text{Mo(VI)O}_2\text{Mg}(\text{MeOH})_2(\text{OMe})_4]_2$  (1) и  $[\text{Mo(V)O}_2\text{Mg}(\text{MeOH})_2(\text{OMe})_4]_2$  (2) [2]. Для понимания особенностей строения активных комплексов методами функционала

плотности B3LYP/LANL2DZ и PBE/SBK рассчитана структура исходных комплексов 1 и 2 и проведено моделирование их восстановления. Как видно из рисунка 1, найденные геометрии комплекса 2 хорошо соответствуют данным рентгено-структурного анализа (значения, полученные методом B3LYP/LANL2DZ; данные дифракции; PBE/SBK, сверху соответственно).





**ENERGY PROFILE STUDY FOR METALLOCENE INTERACTION WITH OLEFIN MOLECULE IN THE PRESENCE OF Al-CONTAINING ACTIVATOR**

**Fushman E.A., Ustynyuk L.Yu.<sup>1</sup>**

Institute of Chemical Physics RAS, Moscow, Russia

<sup>1</sup>Chemistry Department, Moscow Lomonosov State University, Russia

E-mail: elga@polymer.chph.ras.ru

**РАСЧЕТЫ ЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ПРОФИЛЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МЕТАЛЛОЦЕНА С МОЛЕКУЛОЙ ОЛЕФИНА В ПРИСУТСТВИИ Al-СОДЕРЖАЩЕГО АКТИВАТОРА**

**Фушман Э.А., Устынюк Л.Ю.<sup>1</sup>**

Институт химической физики Российской академии наук, Москва

<sup>1</sup>Московский Государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва

E-mail: elga@polymer.chph.ras.ru

Недавно в экспериментальной [1] и теоретической [2] работах был предложен механизм образования каталитического центра полимеризации олефинов путем “двойной активации” металлоцена (M) Al-содержащим активатором. Этот механизм предусматривает образование аддукта металлоцена сразу с двумя алюминиевыми центрами. Идея “двойной активации” была выдвинута как способная объяснить образование активных ионных пар и экспериментально наблюдаемое появление и возрастание активности систем при переходе от эквимольных к более высоким отношениям Al : M.

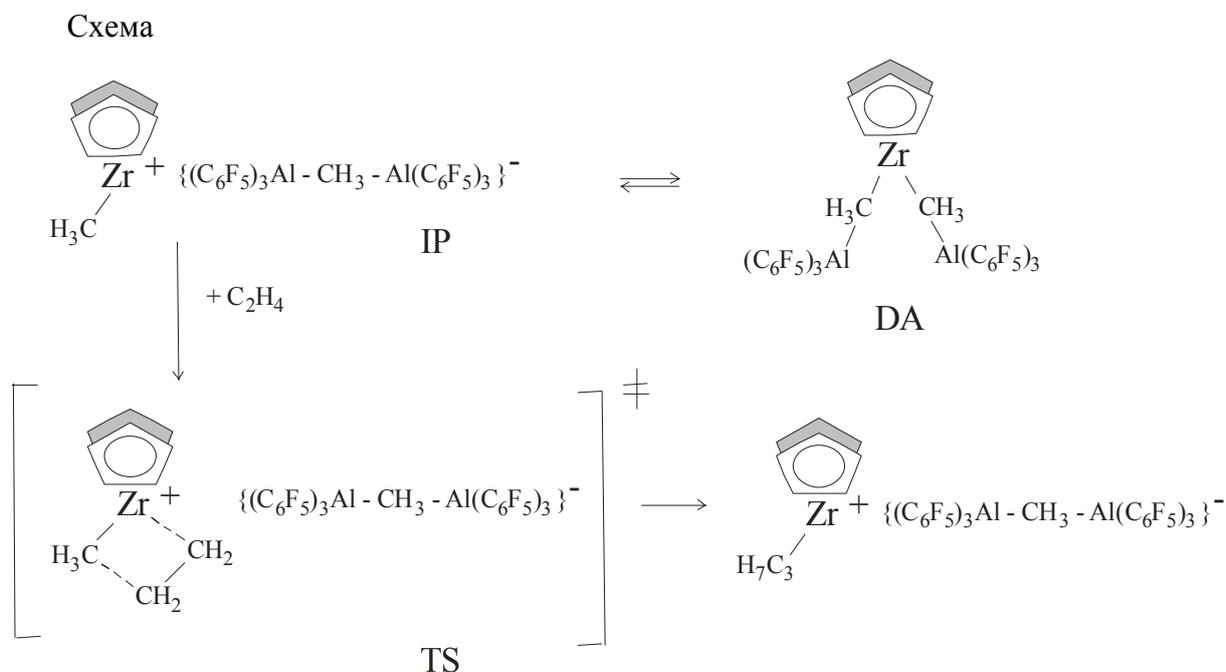
В настоящей работе исследовано взаимодействие металлоценов с одной, двумя и тремя молекулами Al-содержащего активатора на примере  $Al(C_6F_5)_3$ . Рассматривались системы на основе  $Cp^*$ -цирконоценов ( $Cp^* = \eta^5-C_5H_5, \eta^5-C_5Me_5, \eta^5-C_{13}H_9$ ) в сочетании с  $Al(C_6F_5)_3$ . Показано, что для эффективной активации необходимо одновременное участие двух Al-центров в определённой пространственной конфигурации. Установлено, что в то время как часть металлоцена существует в виде каталитически активной частицы – ионной пары  $Cp^*_2ZrMe^+[ \equiv Al-Me-Al \equiv ]^-$  (IP), другая часть существует в виде стабильного неактивного соединения - двойного аддукта  $Cp^*_2Zr(Me-Al \equiv)_2$  (DA) (схема). Соединение типа DA было ранее выделено в свободном состоянии и идентифицировано методом РСА [1]. Разница энергий активной и неактивной частиц ( $\Delta E(IP-DA)$ ) была использована в качестве параметра, характеризующего число активных центров. Найдено, что растущая полимерная цепь и введение  $CH_3$ -групп в

## PP-III-27

C<sub>5</sub>-кольцо увеличивают их долю. При переходе от Cp- к Flu-производным заметного увеличения числа активных центров не происходит.

Распространение описанного выше подхода на MAO-содержащие системы позволило объяснить высокие отношения Al:M, требующиеся для эффективной полимеризации. А именно, два льюисовских кислотных центра в алюмоксановой глобуле должны быть расположены приблизительно на расстоянии 4.3 Å и ориентированы атомами Al в направлении друг друга. Чем больше соотношение Al:M, тем выше вероятность реализации такой конфигурации.

Реакционная способность активного центра IP для систем Cp<sub>2</sub>\*ZrMe<sub>2</sub>/Al(C<sub>6</sub>F<sub>5</sub>)<sub>3</sub> охарактеризована с помощью высоты максимального энергетического барьера на пути его взаимодействия с олефином. Для этого были оптимизированы геометрии переходных состояний образования связи C-C. На основании всех полученных данных проведены сравнительные оценки активности систем на основе рассматриваемых предкатализаторов.



Расчеты проводились с использованием метода DFT, функционала плотности PBE и трёхэкспоненциальных базисных наборов функций гауссова типа. Расчёты включали релятивистские поправки с использованием метода псевдопотенциалов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (коды проектов 04-03-33042 и 05-03-33114).

### Литература:

- 1 *Chen E. Y.-X., Abboud K.A. // Organometallics. 2000. V. 19. P. 5541.*
- 2 *Eilertsen J. L., Stivneng J. A., Ystenes M., Rytter E. // Future Technology for Polyolefin and Olefin Polymerization Catalysis. Tokyo: Technol. and Education Publ. 2002. P. 111.*

**MODEL OF THE HETEROGENEOUS CHEMICAL REACTION  $H_2+O_2$  WITH PARTICIPATION OF MOLECULES IN THE PRECURSOR STATE AND SYMPTOMS OF ADSORPTION MECHANISM**

**Kharlamov F.V., Kharlamov V.F.**

Orlov State Technical University, Orel, Russia  
E-mail: Kharl@ostu.ru

**МОДЕЛЬ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ  $H_2+O_2$  С УЧАСТИЕМ МОЛЕКУЛ, ЗАХВАЧЕННЫХ В ПРЕАДСОРБЦИОННОЕ СОСТОЯНИЕ, И ПРИЗНАКАМИ АДСОРБЦИОННОГО МЕХАНИЗМА**

**Ф.В. Харламов, Харламов В.Ф.**

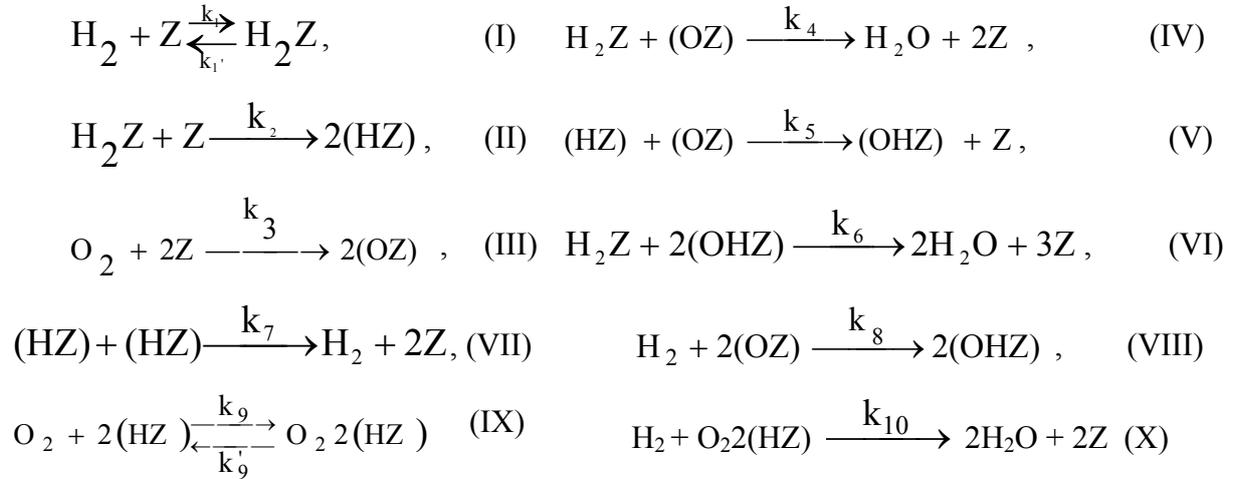
Орловский государственный технический университет, Орел  
E-mail: Kharl@ostu.ru

Наблюдаемые в опытах кинетические параметры «модельных» каталитических реакций ( $H_2+O_2$ ,  $CO+O_2$  и т.д.) соответствуют адсорбционному механизму Ленгмюра-Хиншельвуда (ЛХ). Однако, наличие проблем («pressure and material gap» и др.) при описании экспериментальных результатов с помощью механизма ЛХ позволяет обратиться к альтернативным моделям каталитических реакций, протекающих на границе твердое тело-газ. Подход, реализованный в данной работе, состоит в использовании модели реакции, имеющей признаки механизма ЛХ, но не содержащей характерных для механизма ЛХ стадий вида:  $(AZ)+(BZ)\rightarrow AB+2Z$ , где  $(AZ)$ ,  $(BZ)$  – хемосорбированные молекулы;  $AB$  – молекула продукта реакции;  $Z$  – центр адсорбции.

Известно, что хемосорбция молекул газа на поверхности твердых тел осуществляется через преадсорбционное состояние (precursor state). Установлено: в элементарных актах образования молекул продукта некоторых реакций участвуют преадсорбированные частицы. В настоящей работе решена обратная кинетическая задача для модели реакции  $2H_2+O_2\rightarrow 2H_2O$  на платине, в которой образование молекул  $H_2O$  осуществляется в стадиях с участием преадсорбционных молекул  $H_2$ . Показано: в рамках одной модели с однозначно определенными параметрами могут быть объяснены экспериментальные результаты, полученные разными авторами при давлениях газовой смеси  $P=(10^{-3}-10^5)$ Па и температуре  $T=(293-603)$  К, что соответствует преодолению «pressur-gap». Принято, что при протекании на

**РР-III-28**

поверхности платины гетерогенной реакции окисления водорода доминируют следующие процессы:



где Z – центр адсорбции; H<sub>2</sub>Z, O<sub>2</sub>2(HZ) – молекулы водорода и кислорода в состояниях преадсорбции; (HZ), (OZ), (OHZ) – хемосорбированные частицы; k<sub>1</sub> – k<sub>10</sub> – константы скорости реакций. Кинетические уравнения, описывающие поведение системы реакций (I - X), имеют вид:

$$\dot{n}_1 = k_1 n - k_1' n_1 - k_2 n_1 n - k_4 n_1 n_3 - k_6 n_1 n_4^2, \quad (1)$$

$$\dot{n}_2 = 2k_2 n_1 n - k_5 n_2 n_3 - 2k_7 n_2^2 - 2k_9 n_2^2 + 2k_9' n_5, \quad (2)$$

$$\dot{n}_3 = 2k_3 n^2 - k_4 n_1 n_3 - k_5 n_2 n_3 - 2k_8 n_3^2, \quad (3)$$

$$\dot{n}_4 = k_5 n_2 n_3 - 2k_6 n_1 n_4^2 + 2k_8 n_3^2, \quad (4)$$

$$\dot{n}_5 = k_9 n_2^2 - k_9' n_5 - k_{10} n_5, \quad (5)$$

$$n_1 + n_2 + n_3 + n_4 + n = 1, \quad (6)$$

где n<sub>1</sub> = [H<sub>2</sub>Z], n<sub>2</sub> = [(HZ)], n<sub>3</sub> = [(OZ)], n<sub>4</sub> = [(OHZ)], n<sub>5</sub> = [O<sub>2</sub>2(HZ)], n = [Z] - безразмерные концентрации веществ на поверхности твердого тела. При этом скорость реакции равна: J = k<sub>4</sub> n<sub>1</sub> n<sub>3</sub> + 2k<sub>6</sub> n<sub>1</sub> n<sub>4</sub><sup>2</sup> + 2k<sub>10</sub> n<sub>5</sub>. Удовлетворительное совпадение теоретических кривых с экспериментальными достигнуто при следующих параметрах (единицы измерений величин k<sub>i</sub> – с<sup>-1</sup>; P<sub>1</sub>, P<sub>2</sub> - Па):

$$\begin{aligned} k_1 &= 1.22 \cdot 10^7 \cdot P_1; & k_1' &= 4 \cdot 10^{12}; & k_2 &= 10^9; & k_3 &= 2.6 \cdot 10^3 \cdot P_2; \\ k_4 &= 2 \cdot 10^9; & k_5 &= 2 \cdot 10^3; & k_6 &= 10^{12}; & k_8 &= 8.62 \cdot P_1; \\ k_9 &= 97 \cdot P_2; & k_9' &= 7.65 \cdot 10^7; & k_{10} &= 10^3 \cdot P_1; \end{aligned} \quad (7)$$

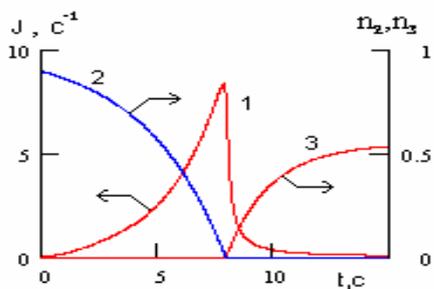
$$k_7 = 1.5 \cdot 10^9 \exp \left[ - E_7 (RT)^{-1} \right], \quad E_7 = 65 (1 - 0.5 \bar{n}_2) \frac{\text{кДж}}{\text{моль}},$$

где  $\bar{n}_2 \approx n_{2 \max} - n_{2 \min}$ ;  $n_{2 \max}$ ,  $n_{2 \min}$  – максимальное и минимальное значения величины  $n_2$  на интервале изменения давления водорода  $P_1$  или давления кислорода  $P_2$ .

Полученные результаты при исследовании модели (1)-(7) соответствуют следующим экспериментальным данным. Энергия активации процесса десорбции молекул  $H_2$  с поверхности зависит от степени покрытия поверхности платины водородом и равна  $65 \pm 2 \text{кДж моль}^{-1}$ , когда  $n_2 < 0.5$ , и убывает в несколько раз с ростом  $n_2$ , когда  $0.5 < n_2 < 1$ . Коэффициентам прилипания молекул  $H_2$  и  $O_2$  в хемосорбционное состояние. В случае давлений смеси  $P \sim 10^{-3}$  Па зависимость  $J(P_1)$  содержит участок начального роста и область, где скорость реакции не зависит от давления водорода. В первой области парциальных давлений водорода выполняется условие  $J \sim P_1^2 P_2^{-1}$ , во второй области  $J \sim P_1^0 P_2$ . Ширина первой области пропорциональна  $P_2$ . В случае давления смеси  $P \sim 1$  Па кривые  $J(P_1)$  и  $J(P_2)$  проходят через максимум. При избытке кислорода выполняется условие  $J \sim P_1^2 P_2^{-1}$ . При избытке водорода или кислорода реакция замедляется; положение максимума на кривых  $J(P_1)$  и  $J(P_2)$  отвечает избытку кислорода в смеси. Величина парциального давления водорода  $P_{1 \text{ м}}$ , при котором скорость реакции максимальна, зависит только от отношения  $P_1 P_2^{-1}$ , а не от давлений водорода и кислорода в отдельности. В опытах со стехиометрической смесью скорость реакции не зависит от давления смеси  $P$ . Для «средних» давлений  $P \sim (10^2 - 10^3)$  Па с ростом температуры максимум на кривой  $J(P_2)$  смещается в сторону меньшего избытка кислорода. При «больших» давлениях  $P \sim (10^4 - 10^5)$  Па с ростом парциального давления одного из реагентов (и постоянном давлении другого) скорость реакции возрастает по линейному закону. При переходе от малых к большим давлениям вероятность химического превращения при столкновении молекулы газа с поверхностью уменьшается в  $\sim 10^4$  раз. Скорость реакции уменьшается в 1.3-2.0 раза при замене молекул  $H_2$  молекулами  $D_2$  как при избытке водорода так и при избытке кислорода в смеси. Отметим, что изотопный эффект и эффект уменьшения вероятности образования молекул  $H_2O$  при переходе от низких к высоким давлениям имеют парадоксальный характер и не получили объяснения в рамках модели, основанной на механизме ЛХ.

Пример численного решения дифференциальных уравнений (1)-(6) с параметрами (7) приведен на рисунке.

РР-III-28



Изменение во времени скорости образования молекул  $H_2O$  (1) и поверхностных концентраций частиц  $O$  (2) и  $H$  (3) на платине, покрытой адсорбированным кислородом ( $n_3(0)=0.9$ ) под воздействием нелетающих из газовой среды молекул  $H_2$ .  $P_1=5 \cdot 10^{-5}$  Па,  $P_2=0$ ,  $T=300$  К.

Реакция начинается не сразу и её скорость достигает максимума после индукционного периода, что соответствует одному из основных признаков механизма ЛХ.

**QUANTUM CHEMICAL STUDY OF THE FORMATION OF NORBORNADIENE-NICKEL COMPLEXES IN CATALYTIC HOMO CYCLODIMERIZATION OF NBD**

**Shamsiev R.S., Flid V.R.**

Moscow Lomonosov State Academy of Fine Chemical Technology, Moscow, Russia

E-mail: shamsiev@pisem.net

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ  
НОРБОРНАДИЕНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ НИКЕЛЯ В ПРОЦЕССЕ  
КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ГОМОДИМЕРИЗАЦИИ НБД**

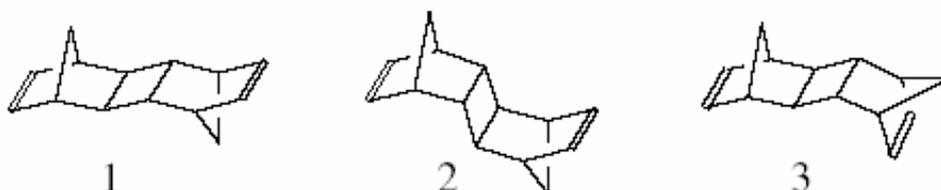
**Шамсиев Р.С., Флид В.Р.**

Московская Государственная Академия тонкой химической технологии

им. М.В. Ломоносова, Москва

E-mail: shamsiev@pisem.net

Каталитические процессы циклоприсоединения бицикло[2.2.1]гепта-2,5-диена (норборнадиена, НБД) являются мощным инструментом в синтезе полициклических соединений. Среди многочисленных катализаторов процесса циклодимеризации НБД соединения никеля наиболее эффективно осуществляют  $[2\pi+2\pi]$ -циклоприсоединение. Продуктами таких реакций в основном являются циклодимеры НБД – экзо–транс–экзо (1), эндо–транс–эндо (2) и экзо–транс–эндо (3) изомеры пентацикло[8.2.1.1<sup>4,7</sup>.0<sup>2,9</sup>.0<sup>3,8</sup>]тетрадека–5,11–диена.



Как свидетельствуют многочисленные экспериментальные данные [1, 2] молекула НБД в комплексах никеля может координироваться как по  $\eta^2$ -, так и по  $\eta^4$ -типу. В то же время при  $\eta^2$ -координации возможно экзо– или эндо–ориентация молекулы норборнадиена. Данный факт объясняет большое количество образуемых изомерных форм как промежуточных, так и конечных комплексов никеля. Задача настоящего исследования заключалась в изучении поверхности потенциальной энергии норборнадиеновых комплексов никеля различного состава.

Проведенное нами квантово–химическое исследование, выполненное методом функционала плотности [3], показало возможность существования тетра- $\eta^2$ -норборнадиенникеля как с экзо–координацией, так и с эндо–координацией молекул

## РР-III-29

НБД, причем энергетически более предпочтительна экзо-координация всех молекул НБД. Экзо-координация энергетически выгодна и в случае комплексов  $Ni(\eta^2\text{-НБД})_3$  и  $Ni(\eta^4\text{-НБД})(\eta^2\text{-НБД})_2$ .

Работа выполнена при финансовой поддержке МИТХТ (грант-2005) и РФФИ (гранты 05-03-08134 ОФИ-а; 04-03-32436).

### Литература:

- [1] Флид В.Р., Манулик О.С., Белов А.П., Кинетика и катализ, 2000, т.41, N5, с.658;
- [2] Флид В.Р., Кузнецов В.Б., Белов А.П., Кинетика и катализ, 2000, т.41, N5, с.666;
- [3] Расчеты выполнены в программе "Prigoda", созданной в МГУ Д. Лайковым:  
D.N. Laikov, Chem. Phys. Lett., 1997, v.281, p.151.

**APPLICATION OF LOW TEMPERATURE IR SPECTROSCOPY *IN SITU* FOR  
STUDY OF THE MECHANISM OF ALKANE CONVERSION OVER PROMOTED  
ALUMINUM CHLORIDE**

**Shilina M.I., Bakharev R.V., Smirnov V.V.**

Chemistry Department, Moscow Lomonosov State University, Moscow, Russia  
E-mail: mish@kinet.chem.msu.ru

The establishment of detailed mechanism of the alkane transformation by Lewis acids is hindered by the difficulty of registration of the active intermediates and unstable molecular complexes. For these purposes the methods of low temperature condensation and matrix isolation have been applied. Conditions of limited molecular mobility at low temperatures allow to divide the process into separate stages and to select the most advantageous direction of reaction.

Catalysts on a basis of aluminum chloride complexes with different promoters of catalytic activity were prepared by the low temperature co-condensation method. Dynamics of the catalyst formation and their properties were monitoring *in situ* by spectral (IR, UV/vis) methods. Species of the various compositions were obtained; unknown earlier spectral characteristics and the regions of their thermal stability were revealed at 80-290 K.

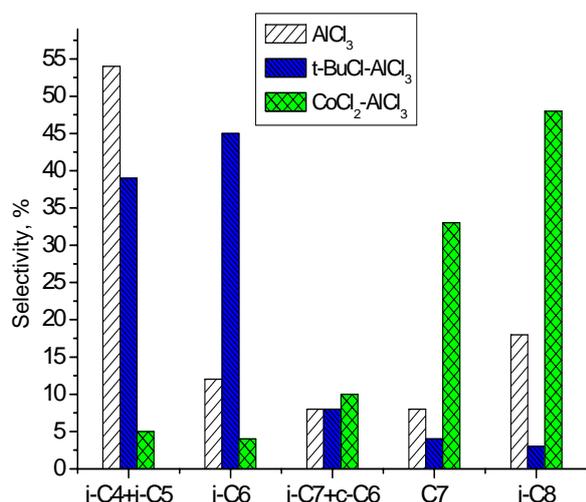
The possibility of accomplishing alkane isomerization and cracking of paraffins by aluminum chloride catalysts at low temperatures 150-220 K (including those in the solid phase) was first proved. It was established that the use of different promoters, such as transition metal halides or alkylhalides not only essentially increases the total conversion of normal and branched alkanes but rather changes significantly reaction selectivity. The route and mechanisms of hydrocarbon transformations depends on promoter.

The detailed spectral studies of the deposits of aluminum chloride and cobalt chloride were carried out in a wide range of reagent ratio and temperatures. On the basis of comparison of the experimental and calculated vibrational spectra we have established that depending on conditions at least 4 different complexes are formed, in which the coordination number of cobalt varies from 3 up to 6 [1]. The complexes of structure 1:1 and 2:1 are only precursors of the real catalyst; the active particles are forming only at interaction of different complexes. Reductions of absorption bands of initial I and II complexes occur at temperatures 120-150 K and the absorption bands of a new adduct grow. The accumulation of isomerization products correlates with process of formation active intermediate particles. Besides the greatest hydrocarbon conversion is observed at a reagent ratio close to 2 where formation of labile

### PP-III-30

complexes occurred most favorably as shown the spectral data. The presumable structures of observable labile particles are offered on the basis of vibrational spectra and quantum-mechanical accounts. These intermediates represent ionic species containing atom cobalt simultaneously in cation and anion parts. The activity of such particles can be caused by not characteristic coordination numbers of metal atoms both at cobalt and at aluminium. The presence of coordination unsaturated cobalt or aluminum atoms makes possible stabilization of the charged particles in the coordination sphere of the metal.

Another species are formed in aluminium chloride – alkylhalide structured catalytic systems. Secondary and tertiary butylcations have been registered for the first time at joint condensation of aluminum chloride and chloroalkanes (2-chloro-butane and 2-chloro-2-methylpropane), their IR spectra and thermal stability have been studied [2]. Aluminum chloride anions ( $\text{Al}_3\text{Cl}_{10}^-$ ,  $\text{Al}_2\text{Cl}_7^-$  or  $\text{AlCl}_4^-$ ) participating in stabilization of the carbenium



ions are revealed. The stability of the tert- and secondary carbocation and the conditions of their existence are various. For example, the t-butyl-cation is formed at reagent interaction at 80 K and is steady down to 250 K. Its spectrum is registered even at the presence of organic matrices at large dilution. The molecular complexes of 1:1 and 2:1 structures alongside with ionic ones are registered and their IR spectra are studied.

Depending on promoter (alkyl halide or cobalt chloride) alkane transformation by aluminum chloride catalysts developed on various routes. The basic products of n-octane conversion, for example (Fig.1), were n-heptane and monomethylheptanes for the cobalt chloride while the formation of light hydrocarbons was observed for reactions with 2-chloro-2-methylpropane and 2-chlorobutane as promoters. The last product composition is typical of reactions occurring on classical carbenium ion mechanism of the alkane transformations.

The particular interest causes unusual product composition of n-octane low-temperature conversion on the catalytic system with transition metal halide, namely the formation of considerable amounts of n-heptane. This can occur in result of intramolecular rearrangements of a stable carbonium ion intermediate, which can form by interaction of carbenium ion with a saturated alkane [3]. As theoretical study shown [4] this ion is the common intermediate for a number of acid-catalysed reactions of hydrocarbons such us hydride transfer, alkylation,

dehydrogenation and disproportionation. The last is one of the most favorable routes and can give carbenium ion and n-alkane with length of a carbon chain on unity smaller. The formation of n-heptane from n-octane at low temperatures is the result of disproportionation of carbonium ion intermediate, hydride transfer leads to the isomerization products.

The reasons of the differences in promoter action are discussed on a basis of the spectral investigations of the organized catalytic systems and intermediate products.

References:

- 1 M.I.Shilina, R.V.Bakharev, V.V.Smirnov. Russ. Chem. Bull., Int. Ed., 2004, 53, 297
- 2 M.I.Shilina, R.V.Bakharev, A.V.Petukhova, V.V.Smirnov. Russ. Chem. Bull., Int. Ed., 2005, 54, 149
- 3 M.I.Shilina, R.V.Bakharev, V.V.Smirnov, Doklady Physical Chemistry, 2005, 401, 63
- 4 M.Boronat, P. Viruela, A. Corma. J. Phys. Chem. B. 1999, 103, 7809

**QUANTUM-CHEMICAL RESEARCH OF ELECTRONIC STRUCTURE OF  
OXYGENAL MONONUCLEAR COBALT COMPLEXES WITH SCHIFF BASES**

**Yuldasheva G.A., Kudrina I.K.**

National Center for Examination of Medicines, Almaty, Kazakhstan

E-mail: oarkhipkin@rambler.ru

**КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО  
СТРОЕНИЯ ОКСИГЕНИРОВАННЫХ МОНОЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ  
КОБАЛЬТА С ОСНОВАНИЯМИ ШИФФА**

**Юлдашева Г.А., Кудрина И.К.**

Национальный центр экспертизы лекарственных средств, Алма-Ата, Казахстан

E-mail: oarkhipkin@rambler.ru

Смешанные амидокислотноимидозольные комплексы Co(II), называемые синтетическими переносчиками кислорода, могут служить моделями активного центра в таком сложном биологическом соединении, как гемеретрин.

Обзор и анализ большого числа публикаций, посвященных механизму влияния природы лигандов на активацию кислорода, сделан в монографии [1]. В данной работе Уф-спектры и электронное строение низкоспиновых моноядерных комплексов кобальта с тетрадентантными основаниями Шиффа исследовано методом ZINDO/S [2], специально параметризованном для расчета электронных спектров и анализа электронной структуры.

В работе [3] получены термодинамические характеристики для процесса оксигенации в неводных растворах толуола и 1,8% пиридина или 1,8% CH<sub>3</sub>-имидозола на низкоспиновых ([4-6] метод ЭПР) моноядерных комплексах кобальта Ib-VIb (рис.).

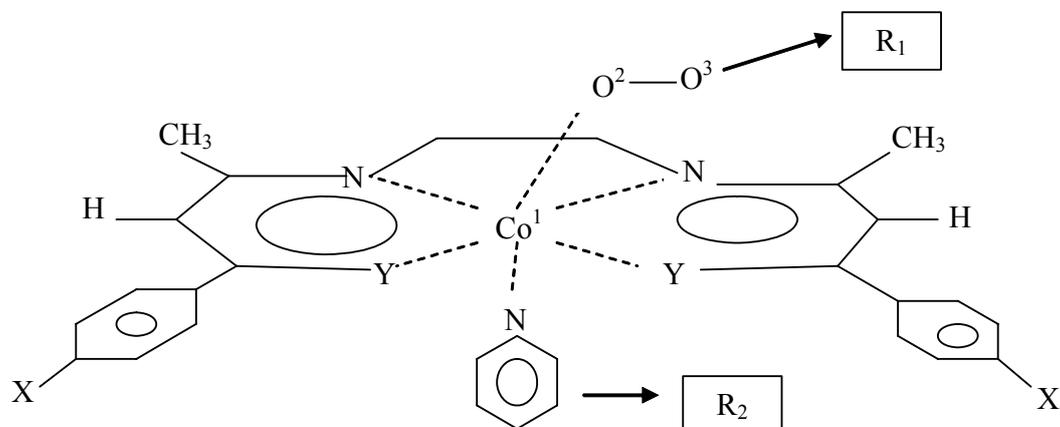


Рис. Комплексы Ia, Y=O, X=H, b без O<sub>2</sub>; IIa, Y=O, X=CH<sub>3</sub>, b без O<sub>2</sub>; IIIa, Y=O, X=OCH<sub>3</sub>, b без O<sub>2</sub> IVa, Y=S, X=H, b без O<sub>2</sub>; Va, Y=S, X=CH<sub>3</sub>, b без O<sub>2</sub>; VIa, Y=S, X=OCH<sub>3</sub>, b без O<sub>2</sub>; VII, Y=O, X=H R<sub>2</sub>, R<sub>1</sub>-CH<sub>3</sub> -имидозол; VIII, R<sub>1</sub>-O<sub>2</sub>, R<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub> --имидозол

Полуэмпирическим методом PM3 [7] рассчитаны теплоты образования оксигенированных комплексов Ia-VIa ( $\Delta H^{\text{теор}}$ ). На качественном уровне метод PM3 воспроизводит энергии оксигенации, между  $\Delta H^{\text{эксп}}$  и  $\Delta H^{\text{теор}}$  наблюдается симбатная зависимость.

В работе [3] процесс оксигенации изучался также методом УФ-спектроскопии в неводном растворе толуола и 1,8%  $\text{CH}_3$ -имидозола. Методом ZINDO/S рассчитаны энергии и интенсивности электронных переходов в структурах VII-VIII. Геометрические параметры комплексов VII-VIII получены в результате оптимизации геометрии методом PM3. Близость экспериментальных и рассчитанных энергий электронных переходов свидетельствует о возможности образования в растворе структур VII-VIII.

Успешное описание УФ-спектров методом ZINDO/S позволяет исследовать в рамках этого метода электронное строение соединений подобного типа.

Таблица. Экспериментальные значения теплот образования оксигенированных комплексов Ia- VIa ( $\Delta H^{\text{эксп}}$ , ккал/моль) и некоторые зарядовые характеристики Ia,b- VIa,b (заряды на ионе кобальта и атомах  $\text{O}_2$ , энергии ВЗМО ( $E^{\text{ВЗМО}}$ , эВ), перенос электронной плотности на разрыхляющие  $\pi$ -орбитали  $\text{O}_2$  ( $\Delta\rho_\pi$ )) в рамках метода ZINDO/S.

	$-\Delta H^{\text{эксп}}$	$\text{Co}^1$	$\text{O}^3$	$\text{O}^4$	$-E^{\text{ВЗМО}}$	$\Delta\rho_\pi$
Ia	16,2±0,3	0.213	-0.164	-0.370	4.14	-0.859
Ib	-	0.230	-	-	2.30	-
IIa	16,3±0,8	0.213	-0.164	-0.370	4.52	-0,862
IIb	-	0.210	-	-	2.26	-
IIIa	16,5±0,4	0.216	-0.165	-0.368	4.09	-0,835
IIIb	-	0.244	-	-	2.02	-
IVa	8,05±0,3	0.092	-0.233	-0.320	4.25	-0,779
IVb	-	0.130	-	-	2.35	-
Va	11,20±0,3	0.101	-0.157	-0.387	4.14	-0,785
Vb	-	0.140	-	-	2.26	-
VIa	10,8±0,6	0.107	-0.158	-0.382	4.26	-0,800
VIb	-	0.139	-	-	2.29	-

## РР-III-31

Расчеты показали, что в комплексах Ib-VIb в ВЗМО дают вклад d-орбитали иона кобальта, а в Ia-VIa ВЗМО занята в основном  $\pi_g$ -орбиталями молекулы кислорода. При переходе от комплексов Ia,b-IIIa,b к IVa,b-VIa,b энергии ВЗМО практически не меняются. А перенос заряда с лигандов на ион кобальта в IVb-VIb даже больше, чем в Ib-IIIb.

Пакет программ HyperChem, дает возможность графически воспроизводить распределение электронной плотности в пространстве на каждой МО. Характерное распределение электронной плотности на разрыхляющих  $\pi_g$  и связующих  $\pi_u$  орбиталях молекулы кислорода позволяют выделить МО с вкладом  $\pi_g$ -орбиталей.

Сопоставление  $\Delta H^{\text{экс}}$  и  $\Delta\rho^{\pi_g}$  дает возможность предположить, что главным фактором, определяющим активацию молекулы кислорода, является локализация электронной плотности на разрыхляющих  $\pi_g$ -орбиталях. При этом  $\Delta\rho^{\pi_g}$  не зависят от  $E_d^{\text{ВЗМО}}$  и переноса заряда на ион кобальта в каталитических комплексах Ib-VIb. Вероятно, они определяются степенью перекрывания d-орбиталей иона кобальта и  $\pi$ -орбиталей молекулы кислорода.

### Литература:

- 1 Ю.И. Братушко. Координационные соединения 3d-переходных металлов с молекулярным кислородом. Киев.: Наукова думка. 1987.
- 2 W. P. Anderson, W. D. Edwards, M.C. Zerner // Inorg.Chem. 1986.V.25. P.2728.
- 3 L.S. Chen, M.K. Koehler, B.C. Pestel, S.C. Cummings // J. Am. Chem. Soc. 1978. V.100. N 3. P.7243.
- 4 H.C. Stynes, J.A. Ibers // J. Am. Chem. Soc. 1972.V.94. P. 5125.
- 5 B.M. Hoffman, D.L.Diemente, F.Basolo // J. Am. Chem. Soc. 1970. V.92. P.61.
- 6 B.M. Hoffman, F.Basolo, D.L.Diemente // J. Am. Chem. Soc. 1973. V. 95. P.6497.
- 7 J. Stewart // J. Comp. Chem. 1991. V.12. N.3. P.320.

**Workshop of the International Science  
and Technology Center**

**CATALYSIS IN SOLVING  
THE PROBLEMS OF HYDROGEN  
ENERGETICS AND ENVIRONMENT  
PROTECTION**



## **ДИЗАЙН РЕАКТОРОВ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕЗ-ГАЗА (ГЕНЕРАТОРОВ СИНТЕЗ-ГАЗА) ПУТЕМ СЕЛЕКТИВНОГО ОКИСЛЕНИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗА С СИСТЕМОЙ БЫСТРОГО И ЭКОНОМИЧНОГО ЗАПУСКА**

**Бризицкий О.Ф., Терентьев В.Я., Христолюбов А.П., Садыков В.А.<sup>1</sup>,  
Павлова С.Н.<sup>1</sup>, Кузьмин В.А.<sup>1</sup>**

РФЯЦ- ВНИИЭФ, Саров

<sup>1</sup>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

Доступность и невысокая цена природного газа выявили реальную потребность в разработке недорогих и малогабаритных реакторов получения синтез-газа (генераторов синтез-газа - ГСГ) методом селективного окисления для использования в устройствах мобильного и стационарного применения. Каталитическое селективное окисление природного газа – это перспективная технология получения синтез-газа для этих устройств, т.к. процесс проводится при малых временах контакта ( $0.03 \div 0.3$  с) и обеспечивает высокое суммарное содержание водорода и оксида углерода в синтез-газе – до 55%. Синтез-газ может использоваться как топливо для некоторых типов энергоустановок на топливных элементах. Синтез-газ может заменить часть или все топливо в ДВС, в том числе и дизельных двигателях. Дизайн реактора и использование того или иного типа катализаторов для реализации селективного окисления природного газа исходит из назначения генератора синтез-газа. Генераторы синтез-газа для стационарных ЭУ на ТЭ должны иметь ресурс работы не менее 40 тыс. часов, они допускают достаточно длительный запуск катализатора (до нескольких часов) и благоприятные условия работы – диапазон регулирования производительности 0.75 от номинального режима. Генератор синтез-газа для мобильного применения может иметь ресурс работы не более пяти тыс. часов, но более жесткие условия запуска (не более минуты) и эксплуатации – большой диапазон регулирования и жесткие климатические требования.

В данном сообщении представлены результаты по разработке трех типов малогабаритных генераторов синтез-газа, которые могут использоваться для получения топлива для мобильных и стационарных энергоустановок на топливных элементах малой мощности (до 10 кВт), а также для получения синтез-газа с целью замены топлива в ДВС.

Были использованы следующие схемные решения:

## ISTC-W-1

1. Радиальная схема с рекуперацией отходящего тепла синтез-газа (Рис. 1), общий вид реактора показан на рис. 3

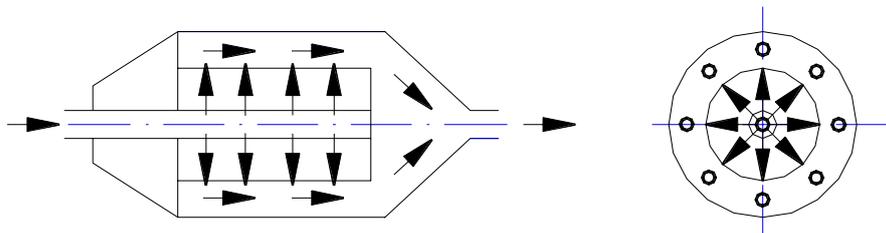


Рис. 1

Рис. 2

2. Осевая схема с реверсом риформируемого потока (рис. 2), общий вид реактора показан на рис. 4.

### 1. Разработка и изготовление ГСГ радиального типа.

Разработка реактора данного типа была произведена с целью его использования в экспериментальной ЭУ на ТОТЭ мощностью 5 кВт. Для селективного окисления природного газа взят гранулированный катализатор в виде колец диаметром  $8 \times 2 \times 6$  из глинозема (98%  $Al_2O_3$ ) с нанесенным активным слоем  $LaNiO_3 + Pt$ , объем катализатора 1.5 литра. Электрический нагреватель установлен по оси реактора и используется только при запуске реактора для нагрева внутренней поверхности радиационной трубы реактора до температуры  $500-550$  °С. Мощность подогревателя - 700 Вт. Выход синтез-газа составил около 45%.

В риформере конструктивно реализована схема раздачи риформируемого потока, позволяющая контролировать температуру лобового слоя.

В процессе испытаний проводились измерения температур и давлений. Регистрация информации, поступающей от датчиков, выполнялась автоматизированной системой контроля АСК-ЭХГ с частотой регистрации один раз в десять секунд. Подача воздуха и природного газа осуществлялась через прецизионные регуляторы расхода газа MKS 1559A 020LRV (PP1 и PP3) и MKS 1559A 200LRV (PP2) соответственно. Управление и контроль PP1, PP2 и PP3 выполнялись при помощи управляющей программы LAB\_MKS-2001.vi. Связь с регуляторами осуществлялась через четырехканальный интерфейс MKS Type 232 и четырехканальный блок MKS 247C. В программе MKS- LabVIEW для управления регуляторами расхода газа PP1 и PP2 (MKS 1559A 020LRV и MKS 1559A 200LRV) реализован режим «ведущий-ведомый». «Ведущим» в данном эксперименте являлся регулятор расхода природного газа PP1,

«ведомым» - регулятор расхода воздуха PP2. Оперативный контроль состава газовых смесей в контрольных точках производился по методике ПМ1-2002 в с использованием программно-аппаратного комплекса на базе хроматографа КРИСТАЛЛ 2000М с записью в файл и синхронизацией по времени.

Проведенные испытания подтвердили правильность принятых при разработке данного риформера схемно-конструкторских решений, направленных на решение проблемы снятия перегрева лобового слоя в случае применения зернистого катализатора.



Рис. 3



Рис. 4

## 2. Разработка и изготовление ГСГ с реверсом риформируемого потока и системой быстрого и экономичного запуска

Разработка данного реактора (рис. 4) проведена с целью поиска схемного решения, которое позволило бы обеспечить быстрый запуск катализатора продуктами полного сгорания углеводородного топлива. В реакторе использован зернистый катализатор  $\text{LaNiO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$  с добавкой инертной засыпки в лобовом слое катализатора. На рис. 5 показан режим разогрева катализатора. Поджог газовой смеси производился от искровой автомобильной свечи. Достигнутое в первых опытах время запуска катализатора составило 70 сек.

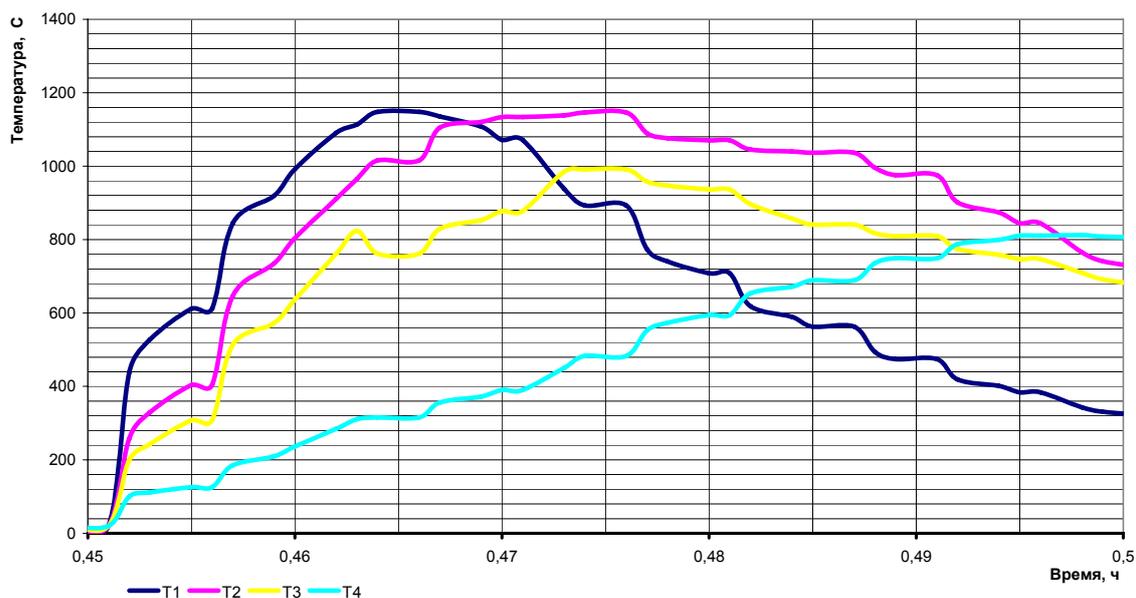


Рис. 5 Динамика разогрева катализатора дымными газами. T1, T2, T3, T4 - температуры лобовой части инертной засыпки, лобовой части катализатора, средней части каталитического слоя, и тыльной части слоя, соответственно.

## Выводы

Разработаны и изготовлены риформеры нового типа, позволяющие использовать зернистый катализатор и рекуперировать тепло отходящих газов. Данные конструкции позволяют также решить проблему перегрева лобовой части каталитического слоя и обеспечить быстрый запуск.

Данная работа поддерживается проектом МНТЦ 2529

**THE SURFACE AND CATALYTIC PROPERTIES OF Ce<sub>1-x</sub>Pr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> AND Ce<sub>1-x</sub>Gd<sub>x</sub>O<sub>2</sub> OXIDES PROMOTED BY PLATINUM AND PALLADIUM****Bukhtiyarov V.I., Kaichev V.V., Borchert H.<sup>1</sup>, Borchert Yu.<sup>1</sup>, Sadykov V.A.**

Boreskov Institute of Catalysis, Novosibirsk, Russia

<sup>1</sup>University of Bremen, Institute of Applied and Physical Chemistry, Bremen, Germany

E-mail: vib@catalysis.ru

Ceria-based materials find a wide range of applications in the field of catalysis. Some of major examples are three-way catalysts for cleaning of exhaust gases from internal combustion engines, catalysts for selective oxidation or dehydrogenation of organic compounds, catalysts for methane conversion into syngas and reforming of hydrocarbons, and electrolyte materials for solid oxide fuel cells. The success of ceria in diverse applications as a catalyst, as a support or as an additive to different catalysts is mainly due to its unique combination of a mixed ionic-electronic conductivity, a large oxygen storage capacity via a facile Ce<sup>4+</sup> ↔ Ce<sup>3+</sup> redox process, an ability of promoting noble-metal activity and dispersion as well as its low cost.

A new tendency in the past decade is the growing interest in the development and use of nanostructured ceria-based materials [1,2]. In a general, nanosized materials can present chemical and physical properties which differ from their bulk analogues. This gives rise to new possibilities to further modify the systems and to improve them with respect to catalytic applications. It is well-known that reducing the particle size of catalyst results in increasing surface area and changing its morphology, thus providing a large number of more reactive edge sites. Again, the high density of defects (grain boundaries, interphase boundaries, dislocations, etc.) which is typical observed in nanostructured materials provides a large number of active sites for gas-solid catalysis, while the diffusion through the nanometer-sized interfacial boundaries promotes fast kinetics of the catalyst activation and reactions.

Here we report on nanostructured praseodymium and gadolinium doped ceria prepared by a modified "Pechini method" [2]. These systems were found to have a high oxygen ion conductivity with the lattice oxygen mobility depending on the doping ions content. Furthermore, as revealed by TPR experiments, the promotion by noble metals allows one to modify the reactivity of the lattice oxygen in the reaction with hydrogen and methane, which is technologically relevant for catalytic applications like methane conversion into syngas. According to XPS analysis, the surface modification with noble metals enhances the reducibility of the Gd-doped ceria support, where the effect is more pronounced for Pd than Pt

## ISTC-W-2

[2]. One possible explanation of this is the formation of highly cationic Pd species due to strong metal-support interactions. For unpromoted Pr-doped ceria mainly praseodymium cations are reduced in a methane atmosphere whereas strong reduction of cerium cations was found in the case of surface modification with Pt. The possible reduction mechanism is discussed [1]. These results demonstrate a prospect of less expensive Pd application as a promoter for nanocrystalline doped ceria as catalysts of hydrocarbons oxidation by the lattice oxygen transferred through mixed ionic-electronic conducting membranes (in reactors for syngas generation) or through solid electrolyte (in nanocomposite anodes including those operating on direct oxidation of hydrocarbons).

**Acknowledgements.** This work is in part supported by ISTC 2529 and 3234 Projects.

### References:

- 1 Borchert H., Frolova Yu.V., Kaichev V.V., Prosvirin I.P., Alikina G.M., Lukashevich A.I., Zaikovskii V.I., Moroz E.M., Trukhan S.N., Ivanov V.P., Paukshtis E.A., Bukhtiyarov V.I., Sadykov V.A. // *J. Phys. Chem. B.* 2005. V. 109. P. 5728-5738.
- 2 Borchert H., Borchert Yu., Kaichev V.V., Prosvirin I.P., Alikina G.M., Lukashevich A.I., Zaikovskii V.I., Moroz E.M., Paukshtis E.A., Bukhtiyarov V.I., Sadykov V.A. // *J. Phys. Chem. B.* 2005. V. 109. P. 20077-20086.

**ISTC PROJECT № 2529 “DEVELOPMENT OF AN EFFICIENT, INEXPENSIVE NANOCOMPOSITE CATALYST AND ELABORATION OF A FLEXIBLE TECHNOLOGY TO PRODUCE SYN-GAS FOR FUEL CELLS”: MAIN ACHIEVEMENTS AND PROSPECTS**

**Khristolyubov A.P., Brizitskii O.F., Terentyev V.Ya., Parmon V.N.<sup>1</sup>, Sadykov V.A.<sup>1</sup>**

VNIIEF, Sarov, Russia

<sup>1</sup>Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia

E-mail: khap@gatestc.sarov.ru

Fuel cells (FC) are now considered worldwide as a main trend in Hydrogen Energy development. For majority of fuel cell types, both for stationary and mobile applications, compact and reliable devices for transformation of different types of fuels into syngas (a mixture of CO and hydrogen) are required. Hydrocarbon feedstock including natural gas and liquid fuels is the most attractive from the economic and infrastructure point of view, while their selective oxidation or autothermal reforming are considered as the most promising reactions of syngas generation. However, up to date, despite tremendous efforts in R&D of leading world research centers and companies, this problem is still far from being resolved due to its complexity. It requires development of highly efficient non-expensive structured catalysts possessing long-term stability in demanding reaction conditions as well as design of compact syngas generators with a due regard for required intensification of the heat and mass transfer.

All this was the driving force for formulating the Tasks and Goals of ISTC Project 2529.

The main goal of this Project is to develop a monolithic catalyst with the decreased precious metal content (less than 0.3%), able to provide selective oxidation of hydrocarbon feedstock into syn-gas at millisecond contact times while possessing required stability to sintering, thermal shocks, mechanic failures and coking. Another goal is to elaborate the technology of this catalyst application, including the development and fabrication of the reformer (converter) prototype for selective oxidation of hydrocarbon feedstock into syn-gas. The capacity of the reformer prototype should be sufficient for a 5 kW FC-based power plant. The expected volume of the catalytic monolith for the reformer prototype of a 5 kW power plant will be (0.1 – 0.2) liters (100 – 200 g weight).

Next methodological approaches were used:

- Molecular design of nanostructured active component comprised of oxides with a high lattice oxygen mobility and components able to efficiently activate hydrocarbons (Pt, Ni, Pd etc).
- Application of new types of structured supports comprised of ceramics, cermets and refractory alloys.
- Optimization of the configuration of structured catalytic layer accounting the role of the surface stages, gas –phase reactions and heat- and mass transfer based upon

### ISTC-W-3

mathematic modeling of the reactions and determination of the optimal technological modes of the process;

- Design of new types of reactors aimed at maximum conjugation of heat fluxes between exo- and endo-zones within the catalytic layers.
- maximal integration of the functional units in the course the development of a prototype of the converter (reformer).

Achievements during the first year of Project implementation (will be given in details in separate presentations).

- 1 Molecular-scale factors controlling the surface/lattice oxygen mobility and reactivity in complex fluorite-like supports and their interaction with supported Pt or Pd are elucidated through comparison with results of detailed studies of structural features and surface properties of these systems. This allowed to optimize the chemical composition and nanostructure of ceria-zirconia based support doped by lanthana selected as a basic system due to required phase stability in reducing conditions, a high sintering resistance, ability to stabilize supported Pt as small highly reactive clusters, and high mobility of the lattice oxygen combined with a low combustion ability of the surface oxygen form ensuring a high selectivity of syngas formation from hydrocarbons.
- 2 Combination of Pt and lanthanum nickelate supported on this fluorite-like solid solution allowed to achieve required thermal stability of the active component in the inlet part of catalytic layer where in the presence of oxygen high temperatures are developed leading to PtO<sub>x</sub> evaporation. Procedures for preparation of this complex active component are optimized.
- 3 Procedures for supporting active component of both granulated supports and structured/monolithic substrates either ceramic honeycombs or made from refractory alloys (foils, plates, gauzes) are elaborated.
- 4 Basic kinetic parameters of the reactions of methane selective oxidation, steam and dry reforming for both main types of nanostructured active components (with and without Ni) are estimated using both steady-state and relaxation experiments for powdered active components as well as for separate pieces of monolithic channels. This provides required kinetic bases for subsequent modeling of the process of methane selective oxidation in the reactors equipped with monolithic catalysts.
- 5 Unsteady-state multi-scale mathematical models were developed including 1) a 1D heterogeneous diffusional model with complex chemistry and heat conduction through the reactor; 2) computational fluid dynamics (CFD) models taking into account two-dimensional non-isothermal fluid reacting flow simulations.

- 6 Developed monolithic catalysts were tested in the nearly adiabatic reactors in the reactions of the natural gas and reformulated gasoline selective oxidation/autothermal reforming; a high and stable performance corresponding to required targets was achieved.
- 7 Mathematical modeling was successfully applied to describe the temperature profiles in monoliths both in the start-up periods and in steady-state regimes. This allowed to formulate recommendations for design of new types of reactors and arrangement of the catalytic layer to ensure conjugation of heat fluxes and avoid overheating of the inlet part of catalytic layer.
- 8 New types of reactors (syngas generators) of the radial or axial type equipped with structural or granulated catalysts were designed, manufactured and successfully tested demonstrating a high performance.

### Publications on the project

- 1 V.A. Sadykov, T.G. Kuznetsova, G.M. Alikina, Y.V. Frolova, A.I. Lukashevich, Y.V. Potapova, V.S. Muzykantov, V.A. Rogov, V.V. Kriventsov, D.I. Kochubei, E.M. Moroz, D.I. Zyuzin, V.I. Zaikovskii, V.N. Kolomiichuk, E.A. Paukshtis, E.B. Burgina, V.V. Zyryanov, N.F. Uvarov, S. Neophytides, E. Kemnitz. Ceria-based fluorite-like oxide solid solutions as catalysts of methane selective oxidation into syngas by the lattice oxygen: synthesis, characterization and performance. *Catal. Today* 2004, 93-95, 45-43.
- 2 Holger Borchert, Yulia V. Frolova, Vasiliy V. Kaichev, Igor P. Prosvirin, Galina M. Alikina, Anton I. Lukashevich, Vladimir I. Zaikovskii, Ella M. Moroz, Sergei N. Trukhan, Vyacheslav P. Ivanov, Eugenii A. Paukshtis, Valerii I. Bukhtiyarov, and Vladislav A. Sadykov, Electronic and chemical properties of nanostructured cerium dioxide doped with praseodymium, *J. Phys. Chem. B.* 2005, 109, 5728-5738.
- 3 Vladislav A. Sadykov, Yulia V. Frolova, Galina M. Alikina, Anton I. Lukashevich, Vitalii S. Muzykantov, Vladimir A. Rogov, Ella M. Moroz, Dmitrii A. Zyuzin, Vyacheslav P. Ivanov, Holger Borchert, Eugenii A. Paukshtis, Valerii I. Bukhtiyarov, Vasiliy V. Kaichev, Stylianos Neophytides, Erhard Kemnitz and Kerstin Scheurell: Mobility and reactivity of lattice oxygen in Gd-doped ceria promoted by Pt, *React. Kinet. Catal. Lett.*, 2005, Vol. 85, No. 2, pp. 367-374.
- 4 Vladislav A. Sadykov, Yulia V. Frolova, Galina M. Alikina Anton I. Lukashevich and Stylianos Neophytides: Effect of the lattice oxygen mobility on the activity of Gd-doped ceria promoted with Pt in syngas generation from methane at short contact times. *React. Kinet. Catal. Lett.*, 2005, Vol. 85, No. 2, pp.375-382.
- 5 Vladislav A. Sadykov, Yulia V. Frolova, Galina M. Alikina, Anton I. Lukashevich, Vitalii S. Muzykantov, Vladimir A. Rogov, Ella M. Moroz, Dmitrii A. Zyuzin, Vyacheslav P. Ivanov, Holger Borchert, Eugenii A. Paukshtis, Valerii I. Bukhtiyarov, Vasiliy V. Kaichev, Stylianos Neophytides, Erhard Kemnitz and Kerstin Scheurell: Mobility and reactivity of the lattice oxygen in Pr-doped ceria promoted with Pt, *React. Kinet. Catal. Lett.*, Vol. 86, No. 1, p. 21-28: (2005).
- 6 Vladislav A. Sadykov, Yulia V. Frolova, Galina M. Alikina Anton I. Lukashevich and Stylianos Neophytides: Performance of Pr-doped ceria promoted by Pt in syngas generation from methane at short contact times. *React. Kinet. Catal. Lett.*, Vol. 86, No. 1, p. 29-36
- 7 Vladislav A. Sadykov, Yu. V. Frolova, V. V. Kriventsov, D. I. Kochubei, E.M. Moroz, D. A. Zyuzin, Yu. V. Potapova, V. S. Muzykantov, V. I. Zaikovskii, E.B. Burgina,

### ISTC-W-3

- V. P. Ivanov, H. Borhart, S. Neophytides, E. Kemnitz, K. Scheurell. Specificity of the local structure of nanocrystalline doped ceria solid electrolytes. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 835 (2005) 199-204
- 8 Vladislav A. Sadykov, V.I. Voronin, A. N. Petrov, Yu. V. Frolova, V.V. Kriventsov, D.I. Kochubei, V. I. Zaikovskii, H. Borchert, S. Neophytides. Structure Specificity of Nanocrystalline Praseodymia Doped Ceria. *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 848 (2005) 231-236
- 9 L. Bobrova, I. Zolotarskii, V. Sadykov, S. Pavlova, O. Snegurenko, S. Tikhov, V. Korotkich, T. Kuznetsova, V. Sobyanin, V. Parmon., Syngas Formation by Selective Catalytic Oxidation of Liquid Hydrocarbons in a Short Contact Time Adiabatic Reactor, *Chem. Eng. Journ*, 107 (2005) 171–179.
- 10 Holger Borchert, Yulia Borchert, Vasilii V. Kaichev, Igor P. Prosvirin, Galina M. Alikina, Anton I. Lukashevich, Vladimir I. Zaikovskii, Ella M. Moroz, Eugeni A. Paukshtis, Valerii I. Bukhtiyarov, and Vladislav A. Sadykov, Nanostructured, Gd-Doped Ceria Promoted by Pt or Pd: Investigation of the Electronic and Surface Structures and Relations to Chemical Properties, *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 20077-20086
- 11 В.А. Садьков, С.Н. Павлова, Р.В. Бунина, Г.М. Аликина, С.Ф. Тихов, Т.Г. Кузнецова, Ю.В. Фролова, А.И. Лукашевич, О.И. Снегуренко, Н.Н. Сазонова, Е.В. Казанцева, Ю.Н. Дятлова, В.В. Усольцев, И.А. Золотарский, Л.Н. Боброва, В.А. Кузьмин, Л.Л. Гогин, З.Ю. Востриков, Ю.В. Потапова, В.С. Музыкантов, Е.А. Паукштис, Е.Б. Бургина, В.А. Рогов, В.А. Собянин, В.Н. Пармон, Селективное окисление углеводородов в синтез-газ при малых временах контакта: дизайн блочных катализаторов и основные параметры процессов Кинетика и катализ, 2005, №2, с. 243-268.
- 12 Vladimir Sobyanin, Vladislav Sadykov, Valeriy Kirillov, Valeriy Kuzmin, Nikolay Kuzin, Zakhar Vostrikov, Eugeni Smirnov, Anatoliy Sorokin, Oleg Brizitskiy, Valeriy Terentyev, Aleksandr Khristolyubov, Vladislav Luksho, Andrei Afanasiev, Syngas As A Fuel For IC And Diesel Engines: Efficiency And Harmful Emissions Cut-off, *Proceedings International Hydrogen Energy Congress and Exhibition IHEC 2005, Istanbul, Turkey, 13-15 July 2005*, 4.9HU210.
- 13 V.A. Sadykov, T. G. Kuznetsova, Yu. V. Frolova, G. M. Alikina, A. I. Lukashevich, V.A. Rogov, V. S. Muzykantov, L.G. Pinaeva, E. Sadovskaya, Yu. A. Ivanova, E. A. Paukshtis, N.V. Mezentseva, V.N. Parmon, S. Neophytides, E. Kemnitz, K. Scheurell, C. Mirodatos, A.C. van Veen. Fuel-rich methane combustion: role of the Pt dispersion and oxygen mobility in a fluorite-like complex oxide support, in: *Proc. 6 International Workshop on Catalytic Combustion (P. Forzatti, G. Groppi, P. Ciambelli and D. Sannino, Eds.)*, Sept. 11-14, 2005, Ischia, Italy, 2005, V. 1, p. 94-98.
- 14 S. Pavlova, N. Sazonova, V. Sadykov, S. Pokrovskaya, V. Kuzmin, G. Alikina, A. Lukashevich, E. Gubanova, Partial Oxidation of Methane to Synthesis Gas over Corundum Supported Mixed Oxides: One Channel Studies. *Catal. Today* 105 (2005) 367.

#### Reports at Conferences :

- 1 Vladimir Sobyanin, **Vladislav Sadykov**, Valeriy Kirillov, Valeriy Kuzmin, Nikolay Kuzin, Zakhar Vostrikov, Eugeni Smirnov, Anatoliy Sorokin, Oleg Brizitskiy, Valeriy Terentyev, Aleksandr Khristolyubov, Vladislav Luksho, Andrei Afanasiev, Syngas As A Fuel For IC And Diesel Engines: Efficiency And Harmful Emissions Cut-off, *International Hydrogen Energy Congress and Exhibition IHEC 2005, Istanbul, Turkey, 13-15 July 2005*, 4.9HU210, oral.

- 2 Ю.А. Иванова, Л.Г. Пинаева, Е.М. Садовская, Т.Г. Кузнецова, В.А Садыхов, Исследование механизма реакции окисления метана на  $Pt/(Ce_{0.5}Zr_{0.5})_{1-x}La_xO_{2-y}$  катализаторе. 2nd International School-Conference on Catalysis for Young Scientists Catalyst Design, Novosibirsk-Altay, Russia, 25-29 July, 2005, oral.
- 3 Yu. V. Frolova, V.A. Sadykov, G.M. Alikina, A.I. Lukashevich, E.M. Moroz, V.V. Kriventsov, V.I. Zaikovskii, V.V. Zyryanov, N.F. Uvarov, Nanocomposites comprised of doped cerium dioxide and lanthanum manganite for syngas production. In: Book of Abstracts, SSI-15, International Conference on Solid State Ionics, Baden-Baden, July 17-22, 2005, V. 1 (orals), p. 181.
- 4 Yu. A. Ivanova, E.M. Sadovskaya, L.G. Pinaeva, T.G. Kuznetsova, V.A. Sadykov, G. Grasso, A. van Veen, C. Mirodatos, Oxygen exchange in  $CeO_2-ZrO_2$ - based oxides promoted by Pt. In: Book of Abstracts, 7<sup>th</sup> European Congress on Catalysis, 28 August-1 September 2005, Sofia, Bulgaria, p. 138 (oral).
- 5 L.G. Pinaeva, Yu. A. Ivanova, E.M. Sadovskaya, T.G. Kuznetsova, V.A. Sadykov, G. Grasso, A. van Veen, C. Mirodatos, Effect of oxygen mobility in the  $CeO_2-ZrO_2$  based catalysts on their behavior in the reactions of water-gas shift and methane oxidation. In: Book of Abstracts, 7<sup>th</sup> European Congress on Catalysis, 28 August-1 September 2005, Sofia, Bulgaria, p. 142 (oral-flash).
- 6 V.A. Sadykov, T. G. Kuznetsova, Yu. V. Frolova, G. M. Alikina, A. I. Lukashevich, V.A. Rogov, V. S. Muzykantov, L.G. Pinaeva, E. Sadovskaya, Yu. A. Ivanova, E. A. Paukshtis, N.V. Mezentseva, V.N. Parmon, S. Neophytides, E. Kemnitz, K. Scheurel, C. Mirodatos, A.C. van Veen. Fuel-rich methane combustion: role of the Pt dispersion and oxygen mobility in a fluorite-like complex oxide support, 6 International Workshop on Catalytic Combustion, Sept. 11-14, 2005, Ischia, Italy, 2005, oral.
- 7 S. Pavlova, N. Sazonova, V. Sadykov, S. Pokrovskaya, V. Kuzmin, G. Alikina, A. Lukashevich and E. Gubanova, . Partial oxidation of methane to synthesis gas over corundum supported mixed oxides: one channel studies. 2<sup>nd</sup> Intern. Conf. on Structured Catalysts and Reactors (ICOSCAR-2), October 16-19, 2005, Delft, The Netherlands (oral).
- 8 S. Pavlova, N. Sazonova, V. Sadykov, V. Kuzmin, G. Alikina, A. Lukashevich, E. Gubanova. Partial oxidation of methane to synthesis gas at short contact times over corundum supported  $LaNiO_x-Ce-ZrO_2$ . In: Books of Abstracts, 5<sup>th</sup> World Congress on Oxidation Catalysis, Sapporo, 2005, p. 388-389 (poster).
- 9 V. Sadykov, Yu. Frolova, G. Alikina, A. Lukashevich, R. Bunina, E. Moroz, V. Rogov, V. Zaikovskii, A. Ishchenko, V. Kriventsov, N. Orlovskaya, One-pot synthesis of mixed ionic-electronic conducting nanocomposites comprised of fluorite-like and perovskite-like phases as catalytic materials for SOFC Materials. Research Society Fall Meeting, Nov. 27-Dec. 2, 2005, Boston, MA, Symposium O (Nanoparticles and nanosystems in sensors and catalysis), O10.9 (oral)

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЕ СГ ПУТЕМ ВОЗДУШНОЙ  
КОНВЕРСИИ ГАЗООБРАЗНЫХ И ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ТОПЛИВ**

**Кузьмин В.А., Востриков З.Ю., Садыков В.А., Павлова С.Н., Снегуренко О.Н.,  
Тихов С.Ф., Пинаева Л.Г., Христолюбов А.П.<sup>1</sup>, Ульяницкий В.Ю.<sup>2</sup>**

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

<sup>1</sup>РФЯЦ- ВНИИЭФ, Саров

<sup>2</sup>Институт гидродинамики им. М.А. Лаврентьева СО РАН, Новосибирск

E-mail: kva.catalysis.ru

Создан экспериментальный стенд, включающий аппаратуру для регулировки и измерения расходов компонентов, испаритель-теплообменник для создания нужной температуры на входе в реактор, реакторы различной конструкции, которые могут монтироваться на стенде. Стенд оснащен приборами для измерения температур и состава газа. Измерение температуры катализатора и газа осуществляется хромель-алюмелевыми малоинерционными термопарами (диаметр термопарной проволоки 0.2 мм), которые заделываются в катализатор или устанавливаются в нужную точку потока. Показание температур выводятся на дисплей и записываются в компьютер. Состав газа измеряется с помощью газоанализаторов или хроматографа. Отбор пробы на анализ берется в различных участках по сечению потока. В некоторых исследованиях использовался масс-спектрометр, позволяло измерять концентрацию компонентов газа в реальном времени в процессе запуска.

Проведено исследование различных конструкций испарителя. Испарение бензина и нагрев бензовоздушной смеси осуществлялось с помощью блока, изготовленного из тонкой фехральной ленты, с нанесенным изолирующим покрытием из оксида алюминия. Электрический ток напряжением 12 вольт подводился к блоку по нихромовым стержням. Большие трудности были связаны с однородным по времени и пространству перемешиванием паров бензина и воздуха в ограниченном объеме. Несмотря на то, что бензин распыливался мелкодисперсной форсункой, в испарителе на стенках реактора и на насадке из кварцевых трубочек, могли образовываться крупные нестационарные капли жидкого бензина.

Исследование проводилось в реакторах двух видов:

1. Традиционный реактор в виде трубы с тепловой изоляцией.
2. Реактор с теплообменной рубашкой, в которую поступал горячий газ из каталитического слоя и нагревал исходную газовую смесь. В этом случае, после

запуска, на стационарных режимах достигались высокие степени превращения и выход синтез-газа без предварительного подогрева газовой смеси вне реактора.

Исследовались два вида организации каталитического слоя: традиционный осевой и радиальный. Преимуществом радиального слоя является отсутствие тепловых потерь излучением и конвекцией на входе газового потока.

Были изучены катализаторы с разными составами наноструктурированного активного компонента (сложные оксиды, промотированные металлами платиновой группы), нанесенного на различные носители (микросферический оксид алюминия, пластины, фольга и сетки из фехрала, микроканальные керметные носители).

Проведено детальное исследование температурного поля блочных катализаторов сотовой структуры в пусковом и стационарном режимах, при варьировании расходов, входных концентраций и температур.

Исследовалось несколько вариантов запуска катализатора:

1. Обычно при постоянном расходе и концентрации топлива в смеси с воздухом входную температуру увеличивали до «зажигания» процесса.

2. Производился разогрев катализатора горячим воздухом до температуры 300-600 °С, затем подавался необходимый для достижения заданной концентрации расход природного газа.

3. Разогрев до температуры запуска осуществлялся с помощью подачи электрического тока в тонкую нихромовую или фехралевую проволоку, пропущенную через каналы блока или размещенную между блоками.

В некоторых исследованиях пусковых режимов проводилось одновременное измерение температурного поля в зависимости от времени и состава газа на выходе из слоя.

Было найдено, что, в зависимости от активности катализатора, скорости потока и темпа нагрева, запуск может осуществляться как с хвоста, так и со лба слоя. При некоторых запусках наблюдался перегрев катализатора в движущемся тепловом фронте, превышающий на несколько десятков градусов (иногда на 200 °С) максимальный разогрев катализатора в стационарных условиях при тех же входных параметрах. С уменьшением скорости потока и увеличением концентрации топлива запуск осуществляется быстрее и при меньших температурах. После запуска катализатора значительное увеличение расхода и снижение входной температуры до определенных величин, зависящих от активности катализатора, не приводит к срыву процесса, однако, максимальный разогрев сдвигается по ходу потока. Это связано с

## ISTC-W-4

особенностями протекания процесса селективного окисления углеводородного топлива в синтез-газ в слое катализатора.

Было показано, что во входной узкой части слоя, где присутствует кислород, наряду с трансформацией исходного углеводорода в синтез-газ происходит его глубокое окисление с образованием воды и углекислого газа, а также крекинг. Для достаточно активного катализатора и относительно небольших скоростей газового потока расходование кислорода происходит во внешнедиффузионном режиме. Этим объясняются значительные разогревы катализатора в начале слоя, так что температура катализатора здесь значительно превышает температуры газового потока и адиабатическую температуры разогрева газа исходного состава. В основной части слоя происходит паровая и углекислотная конверсия оставшихся углеводородов, обычно метана. Следует отметить, что окисление углеводородов – экзотермическая реакция, а пароуглекислотная конверсия – эндотермическая. Поэтому режимы запуска не зависят от времени контакта, а зависят от скорости потока. Скорость расходования кислорода зависит от скорости потока и не зависит от давления, если превращения кислорода идет во внешнедиффузионном режиме. В то же время, реакции паровой и углекислотной конверсии метана протекают в кинетическом режиме, поэтому степень превращения углеводородов (метана) зависит от реального времени контакта, т.е. от давления в реакторе.

Результаты испытаний позволили показать, что для достижения максимальной производительности блочных катализаторов и обеспечения их стабильности в реакторах аксиального типа, в том числе с теплообменником, необходимо комбинировать катализаторы на блочных и керамических носителях в определенной последовательности.

Для реакторов радиального типа возможно достижение высоких выходов синтез-газа при использовании структурированных катализаторов на основе фехралевых носителей. Однако, для избежания прогорания фехрала во входной части она должна быть собрана из достаточно толстых плоских микроканальных шайб, позволяющих эффективно отводить тепло из экзо-зоны в эндо-зону. В последней высокую эффективность в реакциях паровой и углекислотной конверсии метана обеспечивают как катализаторы на основе фехралевых сетчатых носителей, так и засыпка организованного слоя катализатора на микросферическом оксиде алюминия.

Данная работа поддерживается проектом МНТЦ 2529

**ELABORATION OF ACTIVE COMPONENT OF THE FLUORITE-BASED  
CATALYSTS FOR SYNGAS GENERATION**

**Kuznetsova T.G., Sadykov V.A., Batuev L.Ch., Zabolotnaya G.V., Alikina G.M.,  
Lukashevich A.I., Paukshtis E.A., Snytnikov V.N.**

Boreskov Institute of Catalysis, Novosibirsk, Russia  
E-mail: tgkuzn@catalysis.nsk.su

**РАЗРАБОТКА АКТИВНОГО КОМПОНЕНТА КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ  
СТРУКТУРЫ ФЛЮОРИТА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕЗ-ГАЗА**

**Кузнецова Т.Г., Садыков В.А., Батуев Л.Ч., Заболотная Г.В., Аликина Г.М.,  
Лукашевич А.И., Паукштис Е.А., Снытников В.Н.**

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

Methane and propane-butane fraction are of the great interest as a fuel choices for the different scale installations for the generation of syngas and H<sub>2</sub>. Our data for Pt-containing catalysts supported over complex fluorite-like systems on the base of ceria and ceria-zirconia solid solutions doped by Ln cations (Ln=La, Sm, Gd or Pr) adjust with the bifunctional scheme of the methane selective oxidation (MSO) into syngas, where CH<sub>x</sub> radicals fixed on Pt clusters interact with the oxygen-containing species at the metal particle-support interface boundary supplied here via the surface/bulk diffusion [1]. The highest rate of syngas generation was observed for ceria-zirconia system doped by the most basic and the biggest La cation guaranteeing the moderate lattice oxygen mobility. Too high lattice oxygen mobility results in methane combustion decreasing syngas yield.

On the base of the conclusions further work have been done to optimize the chemical composition of the supporting active components. Another reason in the search of the appropriate active component is partly replacement of the Pt metal by another ones more stable (especially in the hot spot – 1100-1200°C) and less expensive metals. Ni or Pd containing compositions are famous by their ability to activate methane and could be the choice.

The investigation have been carried out over massive Ce-Zr-La-O supports and different fluorite-like oxides supporting on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> under the variations of the loading (1.4-6.4 wt.%) and methods of supporting: wetness impregnation from the water solutions, polymerised polyester precursors (Pechini) method, impregnation by the highly dispersed particles (2-3 nm) prepared by laser ablation of stoichiometric LaNiO<sub>3</sub> (including Pt supporting by

## ISTC-W-5

photo-assisted deposition by high pressure Hg lamp as well), wetness impregnation by stabilization of sols of La-Ni or La-Ni-Pt mixed oxalates in the water solution of carboxypropylcellulose. The state of the supporting active components was controlled by FTIRS of adsorbed molecule-test CO method. Methane and butane oxidation carried out in the flow reactor in the mixtures containing 1-5% CH<sub>4</sub> and 1 % C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> at ratio C/O=1.05 and in the range of the space velocity 1 10<sup>4</sup>-5 10<sup>5</sup> h<sup>-1</sup>.

The highest activity in the MSO (in the methane steam and dry reforming as well) exceeding the single Pt formulation observed for the mixed active containing contain highly dispersed metallic Pt-Ni clusters on the surface of supported perovskite La-Ni-O at a slight excess of Ni atoms in comparison with Pt atoms guaranteeing by impregnation by stabilized sol. The lack of Ni in the active component as related to Ni:La ratio in the perovskite leads to stronger Pt-La interaction which stabilizes the oxidic forms of Pt clusters, thus decreasing activity and increasing the selectivity on the combustion products. The excess of Ni relative to stoichiometric Ni: ratio in perovskite helps to form the most active Pt-Ni clusters. The role of the mixed active component is to cover the support and prevent too high oxygen flux from the bulk, which stabilizes the oxidic forms of Pt (Pd) and Ni, thus decreasing activity and syngas selectivity.

Catalytic behavior of the catalysts on the base of the fluorite/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> formulations confirms that the highest oxygen mobility of the support promotes the stabilization of the oxidic forms of the noble metals and causes the increasing of activity on the combustion products. In this case formation of syngas from methane proceeds at rather higher temperatures by steam and dry reforming reaction.

Syngas formation from butane for the catalysts supporting over Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> proceed through consequent stages of its combustion and the steam and dry reforming of the products of its destruction. Initial activity in the butane combustion is highest for the Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst compared to the Pd one even without fluorite-like supports. But in the middle temperature range (600°C) maximum yields of syngas are observed for the Pd/CeO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst with the moderate oxygen mobility, activity of the Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in the steam and dry reforming of the products of butane destruction is rather poor. After 800°C, all catalysts with different oxygen mobility with some exceptions show the similar level of the syngas formation.

**Acknowledgements:** This work is in part supported by ISTC 2529 Project.

### References:

- 1 V.A. Sadykov, T.G. Kuznetsova et al. Presentation at this Workshop

**DESIGN OF MONOLITHIC CATALYSTS FOR PARTIAL METHANE OXIDATION AT SHORT CONTACT TIMES**

**Pavlova S.N., Sadykov V.A., Bunina R.V., Tikhov S.F., Sazonova N.N., Alikina G.M.,  
Lukashevich A.I., Snegurenko O.I., Gubanova E., Gogin L.L., Vostrikov Z.Y.,  
Pinaeva L.G., Pokrovskaya S.A., Kuzmin V.A.**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia  
E-mail: pavlova@catalysis.nsk.su

**The development of monolithic catalysts**

To design the high-performance monolithic catalysts for selective oxidation of natural gas into syn-gas at short contact times, different types of monolith substrates have been developed [1]. They are monoliths based on ceramic and ceramometal composites, thermally stable metal foils with the improved thermal shock resistance and high thermal conductivity. The main steps of the production of these supports have been refined, including unique technologies of blast dusting and hydrothermal treatment. The electric conductivity of these systems allows a quick startup of selective oxidation to be performed by passing electric current. Procedures for loading monolith supports with active components have been developed, including impregnation, washcoating, or encapsulation in cermet matrices. The developed catalysts show a high efficiency and an operational stability in the selective oxidation and steam–air autothermal reforming of natural gas (including processes under pressure into synthesis gas).

**The study of POM over the monolith catalysts**

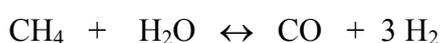
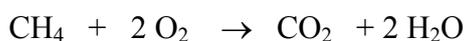
POM was studied over the catalysts containing,  $\text{LaNiO}_x$ , pure or promoted with Pt,  $\text{LaPtO}_x$  or pure Pt and  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  solid solution loaded on monolith supports. The catalysts were used in the form of a full-sized monolith and a separate fragment of the corundum monolith (triangular channel).

**One channel studies.** As revealed by TPR studies, the dynamics of  $\text{CH}_4$  and  $\text{O}_2$  consumption and products evolution strongly depends upon the catalyst composition and catalyst pretreatment. Pt supporting facilitates formation of syngas at lower temperature and favors a high catalyst stability preventing its coking. For Pt-containing catalyst, after all types of pretreatment, syngas evolution starts at temperatures lower for 140-150°C than those for pure oxidic active components. Catalysts pre-reduction with hydrogen or methane decreases the temperature at which syngas starts to form. Over oxidized catalyst,  $\text{H}_2\text{O}$  evolution followed by  $\text{CO}_2$  appearance in the presence of oxygen in the gas phase is observed. This means that pyrolysis of  $\text{CH}_4$  can proceed over both metal nickel (Pt) particles and partially oxidized Ni or Ni-Pt clusters.

## ISTC-W-6

To investigate the reaction kinetics and to elucidate the mass transfer effects, experiments with one channel of a monolithic catalyst based on corundum support were performed at atmospheric pressure with 4-30 mm length channels and contact time of 1-15 milliseconds varying the temperature within the range of 550-900<sup>0</sup> and gas flow rate from 5 to 40 l/hour. To estimate the contribution of secondary reactions, the steam (SR) and dry (DR) reforming of methane have been studied as well.

Mathematical processing of experimental data was performed and independent evaluations of parameters were obtained for kinetic equations of reaction rates that occur through following pathways:



Efficient first-order reaction rate constants and activation energies for routes of total oxidation, steam and dry reforming in far from equilibrium conditions were determined .

**Full-sized monolithic catalysts studies.** Performance of developed catalysts on different types of full-sized monolith substrates was studied in a POM autothermal reactor at transient and stationary conditions. The effect of the linear velocity, pressure, feed composition and inlet temperature on the catalysts performance was elucidated.

To study the performance of the monolith catalyst during start-up, the air-natural gas mixture heated up to 200-450°C was continuously fed through the cold monolith catalyst until ignition occurred. At the ignition point, the rapid increase of the catalyst temperature, methane and oxygen conversion and syngas concentration is observed. For both catalysts

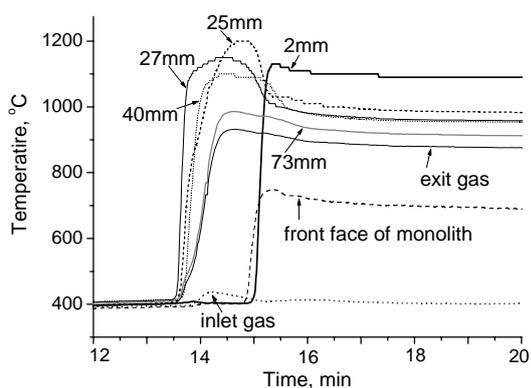


Fig.1. Temperature profile at different points of the catalyst based on the corundum substrate during ignition. Linear velocity – 1 m/s

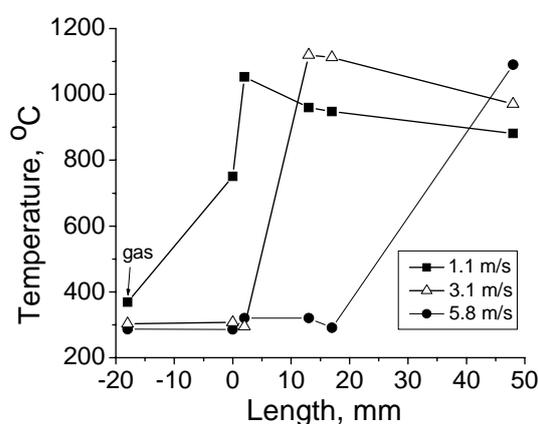


Fig. 2. Axial temperature profile along the catalyst based on corundum monolith at different linear velocities.

based on corundum and metallic supports, the scan of the axial monolith temperature in the different points during start-up shows that at all linear velocities in the range of 0.25-6 m/s, ignition starts in the rear zone of a monolith. After ignition, the thermal front (maximal catalyst temperature) moves towards the monolith entrance until the stationary state is attained (Fig.1).

At increasing the linear velocity, the time required to attain the steady state decreases. At the same linear velocity, the temperature profile stabilizes more rapidly for the catalysts based on metallic substrate as compared to corundum ones due to a high thermal conductivity of the metal foil. At the steady state regime, the location of the hottest monolith zone depends on the linear velocity. As the linear velocity increases, this zone moves to the monolith exit due to monolith cooling by the incoming gas (Fig.2). At the inlet gas temperature of 300°C and the linear velocity in the range of 0.5-2 m/s, methane conversion and syngas concentration are nearly constant being equal to 77-72% and 45-41%, correspondingly. They decrease with decreasing the inlet gas temperature.

It is known that partial methane oxidation can occur through an indirect route including total oxidation of CH<sub>4</sub> to CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O followed by steam and dry reforming of remaining CH<sub>4</sub> [2]. Hence, in the narrow hottest zone of the monolith, highly exothermic total oxidation occurs producing heat, which leads to the steep increase of the temperature. While oxygen is consumed in this zone producing mainly CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O, syngas is formed further downstream via steam and, apparently, dry reforming of methane. The endothermic reforming reactions lead to the temperature decrease along the catalytic monolith.

The testing of the catalysts under pressure up to 8 atm shows their effective performance ensuring a high yield of syngas. The study of autothermal reforming of methane and the effect of CO<sub>2</sub> addition on the activity of the catalysts reveals that they demonstrate a high performance as well.

**Acknowledgements.** This work is supported by ISTC 2529 Project.

References:

- 1 V.A. Sadykov, S.N. Pavlova et al. , Kinetics and Catalysis, Vol. 46, No. 2 ( 2005) 227.
- 2 C. Song, Catal.Today 77 (2002) 17.

**TRANSIENT REGIMES IN THE REACTIONS OF METHANE OXIDATION AND WATER GAS SHIFT OVER Pt/CeZr(La): EXPERIMENTS AND MODELLING**

**Pinaeva L.G., Sadovskaya E.M., Ivanova J.A., Kuznetsova T.G., Sadykov V.A., Mirodatos C.<sup>1</sup>**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia

<sup>1</sup>Institut de Recherches sur la Catalyse – CNRS, Villeurbanne, France

E-mail: pinaeva@catalysis.nsk.su

In present study both fluorite-like CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>(-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) supports and Pt/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>(-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) catalysts have been investigated under transient POM and WGS conditions at short contact time (0.01s) and 650<sup>0</sup>C by step response technique. A catalyst loaded into a tubular reactor is either oxidized or reduced before switching abruptly to the reaction mixture 4.6%CH<sub>4</sub>(+ 2.2%O<sub>2</sub>) in He or 2.2%CO(+2.2%H<sub>2</sub>O) in He, the transient change in outlet gas concentrations being continuously monitored by mass spectrometry.

On the basis of the observed transient responses, different reaction schemes are proposed with a due regard for real structure of the catalyst. Modeling of the experimental responses according to these schemes is used to validate or reject the respective models.

Analysis of transient regimes in WGS reaction over CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>(-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) showed that simple redox WGS cycle both assuming a single oxidation site (ZO) and that accounting for oxygen diffusion from the support bulk describes reasonably well fast evolution of CO<sub>2</sub> observed at CO interaction with pre-oxidized sample. By this model, steady state rate of CO<sub>2</sub> formation is strongly limited by the rate of support reoxidation by water and thus doesn't explain increase of CO conversion over Pt/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>(-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Only supposing two types of oxidized sites on the support (one of them can result from oxidation by gas phase oxygen only, while another – also by water) and assigning rather high values of the rate of oxygen transfer from the support to Pt, correct describing of the dynamics of transients both over the catalyst and the support can be reached.

To satisfy full carbon balance, all about considered mechanisms were analyzed taking into account reaction of strongly bound carbon containing species formation over the sites that don't participate in the catalytic reactions running.

Considered above kinetic scheme of WGS reaction supplemented with steps of methane interaction with active sites and oxygen adsorption on the platinum and the support was assumed as a basis for the kinetic model of methane oxidation. Following main conclusions resulting from modeling of CH<sub>4</sub> oxidation over the CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>(-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) can be done: 1) one oxidized and at least two reduced sites participate in the reaction of CH<sub>4</sub> adsorption; 2) the

step considering participation of gas phase oxygen in the reaction of adsorbed methane oxidation mainly determines the character of transients observed.

Modeling of the reaction over the Pt/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>(-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) has showed that during the transient over the pre-oxidized sample the rate of CH<sub>4</sub> oxidation is determined by the rate of oxygen transfer from the support to Pt, while over pre-reduced sample and under the steady state conditions – by reoxidation of Pt sites by the gas phase oxygen. To describe the dynamics of the responses observed over the Pt/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>(-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), it is sufficient to supplement the kinetic scheme of WGS reaction with steps of complete and partial oxidation of CH<sub>4</sub>.

La addition to the support was shown to stabilize small Pt clusters. Within kinetic model proposed, the increase of active sites concentration results in redistribution of the shares of pathways leading to complete and partial oxidation products.

Data simulation according to the proposed schemes permitted to estimate both rate constants for the key reaction steps and contributions of the reactions considered to the CH<sub>4</sub> conversion and CO selectivity observed for Pt/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>(-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Indeed, by the proposed mechanism, presence of oxidized sites is necessary for reaction running both over the support and the catalyst. Therefore, high rates of the reactions of both CH<sub>4</sub> oxidation over Pt and oxygen transfer from the support to the Pt sites, especially, results in that the contribution of the reactions over the support, in comparison with the reactions over Pt sites, to the CH<sub>4</sub> conversion and CO selectivity observed for Pt/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>(-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) becomes negligible ( $\leq 1\%$ , by our calculations).

Preferential reaction running over Pt sites allows substantial simplification of the model for further calculations by omitting most of steps considering reactions over active sites of the support. However, steps describing oxygen transfer from the support to Pt and irreversible CO adsorption should be kept unchanged.

**Acknowledgements.** This work is supported by ISTC 2529 and RFBR-CNRS 05-03-34761 Projects.

**THE SELECTIVE PRODUCTION OF HYDROGEN BY THE DECOMPOSITION OF FORMIC ACID PRODUCED FROM CELLULOSE-CONTAINING BIOMASS****Ersson A., Persson K.<sup>1</sup>, Järås S.<sup>1</sup>, Ross J.**Environmental Catalysis Group, Chemical and Environmental Sciences Department,  
University of Limerick, Limerick, Ireland<sup>1</sup>Chemical Technology, Dept. of Chemical Engineering and Technology, KTH – Royal  
Institute of Technology, Stockholm, Sweden  
E-mail: Julian.Ross@ul.ie**Introduction**

It has been known for almost a century that cellulose-containing biomass can be converted into organic acids by acid catalyzed hydrolysis. The recently developed Biofine Process has proven this concept to be economically viable [1]. In this process the main products are levulinic acid and formic acid. While a number of processes have been developed for the conversion of the levulinic acid, the formic acid is still considered to be a waste product. In this work, the conversion of formic acid into hydrogen has been studied as an alternative to disposal.

The decomposition of formic acid can follow two routes:



In most cases, the dehydrogenation route would be preferable as it yields hydrogen, a valuable product. Most catalysts will produce a mixture of the products of both reactions. The type of catalyst material greatly influences the ratio between the two reactions [2,3]. Cobalt and nickel favor dehydrogenation while manganese favors dehydration. In the present study, formic acid decomposition over alumina-supported catalysts containing palladium or palladium with another metal has been investigated. Palladium containing materials have recently received attention as possible anode electro-catalysts for direct formic acid fuel cells. These catalysts have shown superior properties compared to standard platinum catalysts for the formic acid decomposition at the anode of the fuel cell [4-6]. In this study, formic acid decomposition has been investigated for bimetallic palladium-catalysts containing cobalt, nickel, copper, rhodium, silver, iridium, platinum and gold. The results were compared with results for a conventional palladium on alumina catalyst.

**Experimental**

**Preparation.** All the catalysts contained equal molar concentrations of the precious metals: 470  $\mu\text{mol}$  metal / g catalyst, and the bimetallic catalysts had a molar ratio of 1:1 Pd:Me (where Me = Co, Ni, Cu, Rh, Ag, Ir, Pt or Au). The support materials were impregnated with the metals by the incipient wetness technique. The bimetallic catalysts were manufactured by co-impregnating using the nitrates of the two metals, the exception being for

the gold-containing sample for which Au chlorine was used. The catalyst powders were calcined in air at 1000 °C for 1 h. The different catalyst compositions used are shown in Table 1

**Characterisation.** Each calcined powder before reduction was characterized using X-ray diffraction and transmission electron microscopy. A more detailed description of the characterization can be found elsewhere [7].

*Table 1. The different catalysts used in the study.*

Catalyst:	Composition	Phases	Particle size [nm]
Pd-5%	5 wt% Pd/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PdO	PdO: 20-80
Pd:Co	1:1 Pd:Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PdO, Co-aluminate	PdO: 20-40
Pd:Ni	1:1 Pd:Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PdO, Ni-aluminate	PdO: 20-40
Pd:Cu	1:1 Pd:Cu/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PdO, CuO <sub>x</sub>	PdO: 34-50 Cu: 1-5
Pd:Rh	1:1 Pd:Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PdO, Rh	PdO: 1-5 Rh: <2
Pd:Ag	1:1 Pd:Ag/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PdO, AgO	PdO: 34-50 AgO: 1-5
Pd:Ir	1:1 Pd:Ir/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	PdO, IrO <sub>2</sub>	PdO: 60-600 IrO <sub>2</sub> : 80-200
Pd:Pt	1:1 Pd:Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pd-Pt	Pd-Pt: 35
Pd :Au	1:1 Pd:Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Pd-Au	Pd-Au: 180

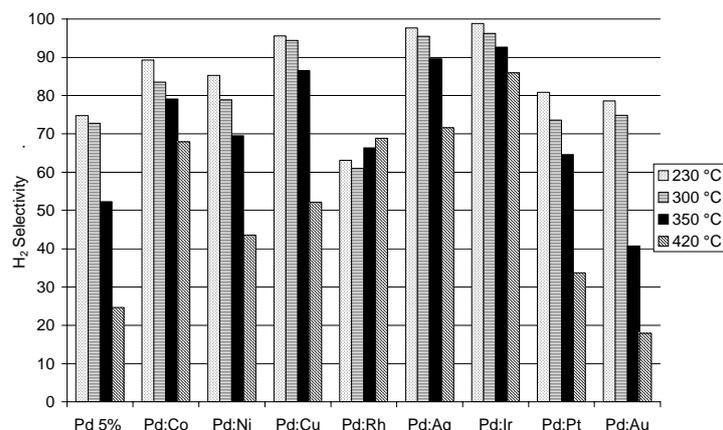
**Formic acid decomposition.** For the formic acid decomposition tests, 250 mg of the powdered sample was placed in a conventional tubular quartz reactor. The catalysts were first pre-reduced in hydrogen for 1 h at 450 °C. Then the gas flow was changed to the reaction mixture, i.e. 10 mole % of formic acid in helium. The reactor was placed in a furnace and the temperature was increased in steps from 190 °C and 380 °C, with a hold of 1 h for each step. This was followed by a second set of steps with longer hold times. The reaction products were monitored by using a Varian 3400 GC equipped with a porapak-Q column and a TCD detector. The CO:CO<sub>2</sub> ratio was used to calculate the selectivity for dehydrogenation.

## Results and Discussion

Some characterization results for calcined catalysts, i.e. before reduction, are shown in Table 1. More details can be found elsewhere <sup>7</sup>. As can be seen from the XRD results, the Pd:Pt and Pd:Au were alloys showing no reflections due to PdO. For the other catalysts, PdO was the major Pd-containing phase present. This was also confirmed with TEM, which also

## ISTC-W-8

showed the occurrence of separate co-metal particles for the Rh, Ir, Cu and Ag containing catalysts. While the Ni and Co seem to form nickel and cobalt aluminates with the alumina [7].



**Figure 1.** Decomposition of formic acid over the catalysts  $H_2$  selectivity at various temperatures for the different catalysts.

The formic acid decomposition was studied over the reduced samples, and the results are shown in Figures 1, which shows the selectivity for  $H_2$  over the catalysts. Except for the lowest temperatures total conversion of the formic acid was achieved. One distinctive trend that can be observed for all the catalyst samples, except Pd:Rh was that the selectivity for dehydrogenation decreased with increasing temperature. The Pd:Ir and the Pd:Ag showed the highest selectivity for hydrogen of all the tested catalysts. Pd:Rh showed an opposite behavior with a slight increase in  $H_2$  selectivity with increasing temperature.

The addition of a second metal to the palladium clearly alters the catalytic behavior of the materials. The bimetallic catalysts were generally more active for formic acid decomposition and more selective towards dehydrogenation and, in some cases, less prone to deactivation compared to monometallic palladium.

**Acknowledgement.** The support of The Irish Research Council for Science, Engineering and Technology for EE is gratefully acknowledged. A special thanks to Nils Iverlund for help with the preparation of the catalysts and to Kjell Jansson, Stockholm University, for help with the characterization of the samples.

### References:

- 1 Bozell, J. J.; Moens, L.; Elliott, D. C.; Wang, Y.; Neuensewander, G. G.; Fitzpatrick, S.W.; Bilski, R. J.; Jarnefeld, J. L. *Resources, Conservation and Recycling* **2000**, 28, (3-4), 227-239.
- 2 Ai, M. *J. Catal.* **1977**, 50, (2), 291-300.
- 3 Criado, J. M.; Gonzalez, F.; Trillo, J. M., *J. Catal.* **1971**, 23, (1), 11-18.
- 4 Zhu, Y.; Khan, Z.; Masel, R. I. *J. Power Sources* **2005**, 139, (1-2), 15-20.
- 5 Thomas, F. S.; Masel, R. I. *Surf. Sci.* **2004**, 573, (2), 169-175.
- 6 Rice, C.; Ha, S.; Masel, R. I.; Wieckowski, A. *J. Power Sources* **2003**, 115, (2), 229-235.
- 7 Persson, K.; Ersson, A.; Jansson, K.; Iverlund, N.; Järås, S. *J. Catal.* **2005**, 231, (1), 139-150.

**CATALYTIC APPROACHES IN SOLVING THE PROBLEMS OF PRODUCING OF ECOLOGICALLY BENIGN FUELS: DME AND PURE H<sub>2</sub>**

**Розовский А.Я., Лин Г.И., Кипнис М.А., Волнина Э.А., Самохин П.В.,  
Завалишин И.Н., Белостоцкий И.А.**

Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis of the RAS Moscow, Russia  
E-mail: rozovsk@ips.ac.ru

Рассмотрены каталитические процессы переработки углеродсодержащего сырья в экологически дружелюбные топлива: диметиловый эфир (ДМЭ) и водород.

ДМЭ по физическим свойствам близок к пропан-бутановым смесям и в последние годы приобрел статус перспективного энергоносителя (топливо для энергетических установок, дизельное топливо для транспорта, бытовой газ) с выбросом повышенной чистоты при сгорании. В связи с этим процессы его получения интенсивно развиваются и исследуются в последние годы.

Сегодня основным сырьем для получения ДМЭ является метанол, который в свою очередь получают из синтез-газа (смесь CO и H<sub>2</sub>). Более перспективным является процесс одностадийного (прямого) синтеза ДМЭ из синтез-газа. Его технология близка к технологии синтеза метанола, отработанной в промышленности. Процесс прямого синтеза ДМЭ имеет два важных преимущества: *i*) в нем снимаются термодинамические препятствия, ограничивающие конверсию в синтезе метанола и *ii*) в качестве исходного можно использовать синтез-газ с любым соотношением H<sub>2</sub>:CO. Последнее резко расширяет сырьевые ресурсы для производства ДМЭ (пригодны природный газ, уголь, древесные отходы и т.п.), а первое делает процесс более экономичным, чем даже сам синтез метанола, но накладывает более жесткие требования к инженерингу сильно экзотермической реакции. Процесс прямого синтеза ДМЭ детально проработан в нашей лаборатории, включая оригинальный катализатор, теоретическую кинетическую модель, основанную на механизме протекающих реакций, и компьютерную модель процесса.

Одной из важнейших проблем использования водорода, как энергоносителя, являются проблемы его хранения и транспорта. Простой анализ показывает, что одним из наиболее удобных «носителей» для водорода в этом плане является метанол. Метанол легко (300-400°C) каталитически превращается в реакции парового риформинга, давая 3 молекулы водорода на 1 молекулу метанола с хорошей селективностью. Получаемый газ, кроме водорода, содержит CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O и около 1% CO,

## ISTC-W-9

исчерпывающее удаление которого требуется, в частности, для ряда типов топливных элементов. Физико-химические основы процессов парового риформинга метанола и очистки получаемого водорода от СО путем каталитического окисления детально изучены в нашей лаборатории. Разработаны катализаторы и охарактеризованы закономерности процессов, для парового риформинга метанола найдена теоретическая кинетическая модель. Наибольший интерес в каталитическом селективном окислении СО в избытке водорода с теоретической и практической точки зрения представляет макрокинетика реакции. Показано, что макрокинетический режим воспламенения поверхности катализатора является весьма благоприятным для селективного окисления СО и позволяет резко снизить остаточное содержание СО, по сравнению с обычной реакцией в изотермическом реакторе. Проводя реакцию в режиме воспламенения поверхности на предложенном катализаторе оказалось возможным довести содержание остаточного СО до 10-20 *ppm* при температурах порядка  $\sim 150^\circ\text{C}$  даже при скоростях подачи газовой смеси  $\sim 100 \text{ м}^3/\text{кг}$  катализатора/час и в присутствии до 20%  $\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{CO}_2$ . Это открывает путь к созданию компактных устройств для исчерпывающей очистки водорода от СО, пригодных к эксплуатации на транспортных средствах.

Работа частично поддерживается проектом INTAS 05-1000005-7663

**OXYGEN EXCHANGE IN CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> BASED FLUORITE-LIKE  
CATALYSTS PROMOTED BY Pt**

**Sadovskaya E.M., Ivanova Yu. A., Pinaeva L.G., Kuznetsova T.G., Sadykov V.A.,  
Grasso G.<sup>1</sup>, A. van Veen<sup>1</sup>, Mirodatos C.<sup>1</sup>**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia  
<sup>1</sup>Institut de Recherches sur la Catalyse, Villeurbanne Cedex, France  
E-mail: sadovsk@catalysis.nsk.su

**КИСЛОРОДНЫЙ ОБМЕН НА ФЛЮОРИТОПОДОБНЫХ ЦЕРИЙ-  
ЦИРКОНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ, ПРОМОТИРОВАННЫХ ПЛАТИНОЙ**

**Садовская Е.М., Иванова, Ю.А. Пинаева Л.Г., Кузнецова Т.Г., Садыков В.А.,  
Грассо Г.<sup>1</sup>, А. ван Вин<sup>1</sup>, Миродатос К.<sup>1</sup>**

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск  
<sup>1</sup>Institut de Recherches sur la Catalyse, Villeurbanne Cedex, France  
E-mail: sadovsk@catalysis.nsk.su

Установлено, что Pt-содержащие катализаторы на основе твердого раствора CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> проявляют высокую активность в реакции окисления метана в синтез-газ. Это обусловлено, с одной стороны, эффективной активацией метана на платиновых кластерах, с другой стороны, уникальной способностью флюоритоподобных оксидов аккумулировать значительные количества кислорода и обеспечивать его быструю диффузию к границе металл - носитель с последующим окислением образующихся на платине C<sub>n</sub>H<sub>x</sub> структур [1]. Цель данной работы – построение кинетической модели процесса переноса кислорода с носителя на платину (и обратно), которая будет положена в основу нестационарной кинетической модели реакции окисления метана.

Было проведено исследование изотопного обмена <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O между кислородом в газовой фазе и кислородом катализатора. Аналогичные исследования проводились и ранее [2-3], но только в закрытых системах при низких парциальных давлениях кислорода. В отличие от них, мы проводили эксперименты в проточном реакторе в условиях, максимально приближенных к реальным условиям протекания реакции окисления метана. Исследования проводились на исходном носителе CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Ce:Zr:La = 0.4:0.4:0.2) и на образце катализатора, содержащим 1.4 мас. % Pt. Концентрация кислорода в смеси составляла 2% об., температура варьировалась от 650 °C до 850 °C.

## ISTC-W-10

Результаты экспериментов (Рис.1) и их численный анализ показали, что в процессе кислородного обмена, происходит полное изотопное замещение кислорода, как на поверхности, так и в объеме носителя. На исходном образце носителя скорость изотопного замещения кислорода жестко лимитируется скоростью межфазного обмена. Распределение изотопов кислорода  $^{16}\text{O}_2$ ,  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$ ,  $^{18}\text{O}_2$  соответствует механизму обмена III типа (стадийный механизм, включающий стадию диссоциативной адсорбции кислорода, с последующим изотопным обменом между адсорбированным кислородом и поверхностью оксида). После нанесения платины появляется новый быстрый маршрут переноса изотопной метки, посредством спилловера меченого кислорода, адсорбирующегося на платиновых центрах, на носитель. При этом возникает градиент концентраций меченых атомов кислорода на поверхности носителя, что приводит к относительному уменьшению скорости образования фракции  $^{16}\text{O}^{18}\text{O}$  по сравнению с  $^{16}\text{O}_2$  и  $^{18}\text{O}_2$ .

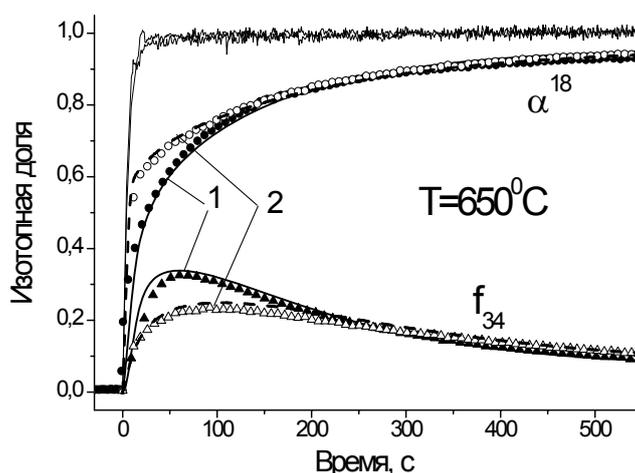
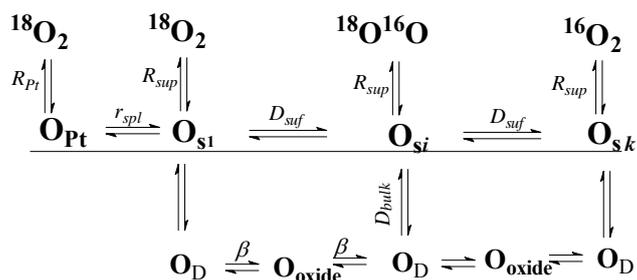


Рис. 1. Изменение атомной изотопной доли  $\alpha^{18} = \frac{^{16}\text{O}^{18}\text{O} + 2^{18}\text{O}_2}{2(^{16}\text{O}_2 + ^{16}\text{O}^{18}\text{O} + ^{18}\text{O}_2)}$  и доли смешанного кислорода  $f_{34} = \frac{^{16}\text{O}^{18}\text{O}}{^{16}\text{O}_2 + ^{16}\text{O}^{18}\text{O} + ^{18}\text{O}_2}$  во времени на выходе из реактора после замены  $^{16}\text{O}_2$  на  $^{18}\text{O}_2$  в исходной смеси. 1 - Pt/CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 2 - CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (точки – эксперимент, линии – расчет)

Общее количество обменоспособного кислорода на носителе на несколько монослоев превышает количество атомов кислорода в составе оксидной фазы. Столь значительное превышение, обусловлено большой площадью междоменных границ, на которых, как мы полагаем, и аккумулируется кислород и/или гидроксильные группы. После нанесения платины, количество аккумулируемого кислорода возрастает, одновременно увеличивается и скорость переноса метки в объеме носителя, в с

полученными результатами предложена следующая схема изотопного обмена  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  на Pt-содержащем катализаторе:



включающая стадии адсорбции-десорбции кислорода на платиновых центрах ( $R_{Pt}$ ) и на поверхности носителя ( $R_{sup}$ ), стадию кислородного обмена на границе металл – носитель ( $r_{spl}$ ), диффузию адсорбированного кислорода по поверхности носителя ( $D_{suf}$ ), диффузию “подвижного” кислорода ( $D_{bulk}$ ) по дефектам в объеме носителя и изотопный обмен с кислородом оксидной фазы ( $\beta$ ). Получены оценки скоростей стадий данной схемы. Оказалось, что в данном интервале температур скорость переноса кислорода, адсорбированного на носителе в приповерхностные слои и скорость диффузии по поверхности носителя близки (при  $650^\circ\text{C}$  практически совпадают: в приповерхностном слое  $D_{bulk}/L^2 \approx 0.3\text{c}^{-1}$ , в то время как  $D_{suf}/L_s^2 \approx 0.4\text{c}^{-1}$ ). По мере удаления от поверхности эффективный коэффициент объемной диффузии падает до  $0.01\text{c}^{-1}$ . Важно отметить, что именно диффузия на носителе (как поверхностная, так и объемная) оказывают лимитирующее влияние на скорость переноса кислорода с платины на носитель и обратно, в то время как собственно перенос на границе металл-носитель происходит очень быстро. В данном случае его удалось оценить только по нижнему пределу:  $r_{spl} > 50\text{c}^{-1}$  в расчете на один платиновый центр.

Данная работа поддерживалась проектами ISTC 2529 и RFBR-CNRS 05-03-34761

Литература:

- 1 J. Catal. 175 (1998) 152, Appl. Catalysis A: General 193 (2000) 203.
- 2 F. Dong, A. Suda, T. Tanabe, et al., Catalysis Today, 93-95 (2004) 827
- 3 A. Galdikas, C. Descorme, D. Duprez . Solid State Ionics 166 (2004) 147
- 4 T. Kuznetsova, V. Sadykov et al. Proceedings 6<sup>th</sup> Intern. Workshop on Catalytic Combustion. Ischia, Italy. v. 2 (2005) 82.

**DESIGN OF NANOSTRUCTURED CATALYSTS FOR SYNGAS GENERATION BY  
AUTOTHERMAL REFORMING OF FUELS: APPROACHES TO CONTROL OF  
THE OXYGEN MOBILITY IN COMPLEX OXIDE SUPPORTS AND Pt  
DISPERSION**

**Sadykov V.A., Mezentseva N.V., Alikina G.M., Lukashevich A.I., Kuznetsova T.G.,  
Bunina R.V., Batuev L.Ch., Muzykantov V.S., Paukshtis E.A., Rogov V.A.,  
Ivanov V.P., Parmon V.N., Kemnitz E.<sup>1</sup>, Mirodatos C.<sup>2</sup>, A.C. van Veen<sup>2</sup>, Ross J.R. H.<sup>3</sup>**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia

<sup>1</sup>Institute for Chemistry, Humboldt- University, Berlin, Germany

<sup>2</sup>Institut de Recherches sur la Catalyse, Villeurbanne, France

<sup>3</sup>Limerick University, Limerick, Ireland

E-mail: sadykov@catalysis.ru

Catalysts comprised of doped ceria, zirconia or ceria-zirconia oxides with supported Pt were recently shown to be very efficient and stable in processes of transformation of variety of fuels (alkanes, oxygenates etc) into syngas at short contact times [1, 2]. This makes them promising for emerging Hydrogen Energy stationary and mobile applications in different devices such as compact syngas generators equipped with monolithic catalysts or oxygen-conducting membranes with supported catalytic layers; catalytic promoters in nanocomposite anodes of Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells etc. Within suggested bi-functional scheme of these catalysts performance [3], it is determined both by Pt dispersion (controls the rate of the primary stage of a fuel molecule activation) and the surface/lattice oxygen mobility in supports (determines the rate of  $\text{CH}_x\text{O}$  fragments transformation into CO and  $\text{H}_2$  at the Pt particle/support boundary). To avoid either catalyst coking or complete combustion of a fuel, the oxygen mobility in support is to be optimized, which can be achieved by doping fluorite-like oxides with rare-earth cations. This in turn could affect supported Pt dispersion as well. However, up to date, any systematic studies of these factors have not been carried out.

This work summarizes results of systematic studies of the role of oxygen mobility in support, Pt dispersion and Pt-support interaction for ceria and ceria-zirconia (CZMO) doped with La, Sm, Pr or Gd and promoted with Pt as promising catalysts for selective oxidation/ autothermal reforming of different fuels (mainly, methane, decane and acetone as an example of oxygenates) into syngas at short contact times.

Samples of these complex oxides ( $\text{Ce}_{1-x}\text{Me}_x\text{O}_{2-y}$ , Me content  $x \leq 0.5$ ;  $\text{Ce}_{0.5-x/2}\text{Zr}_{0.5-x/2}\text{Me}_x\text{O}_{2-y}$ ; Me = La, Gd or Pr,  $x=0 \div 0.3$ ) were prepared via the polymerized polyester precursor (Pechini) route, while Pt (1.4 wt. %) was supported by impregnation with  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  solution. The bulk and surface features of these samples were characterized in details by applying combination of diffraction (TEM, XRD) and spectroscopic methods (EXAFS, Raman, ESR, XPS, SIMS, FTIRS of lattice modes and adsorbed CO test molecules) [4-13].

The oxygen mobility and reactivity were estimated by O<sub>2</sub> TPD, H<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> TPR, isotope oxygen exchange in the dynamic mode [7-9]. Catalytic activity of samples in the reactions of interest was studied both in the temperature-programmed and stationary modes at temperatures up to 900 °C [7-9].

In nearly all cases, single-phase fluorite-like nanocrystalline complex oxide systems were obtained. For the biggest La doping cation, at  $x > 0.1$ , Ce-Zr-La-O system is comprised of two disordered cubic fluorite-like phases.

Doping ceria or ceria-zirconia (1:1) solid solution with Me<sup>3+</sup> cations allowed to tune the surface oxygen bonding strength, reactivity and surface/lattice oxygen mobility by controlling the density of anion vacancies, clustered and extended defects. In general, for doped ceria, the oxygen mobility in the lattice correlates with the density of free anion vacancies reaching a maximum at an optimum dopant content ~ 10-15 at. %, density of the surface vacancies and surface oxygen mobility correlating with the bulk values. The highest oxygen mobility was found for ceria doped with smallest Gd<sup>3+</sup> cations causing a minimum rearrangement/distortion of the oxygen polyhedra. For this sample, already at ~650 °C, 10-20 oxygen monolayers are involved in the heteroexchange. Segregation of Me<sup>3+</sup> dopants in the surface layers and at domain boundaries of ceria-based oxides leading to their local restructuring decreases oxygen mobility. In contrary, for Pr-doped ceria, due to co-existence of Pr<sup>3+</sup> and Pr<sup>4+</sup> cations, the highest lattice oxygen mobility is achieved at a high (~50%) doping level.

For doped ceria-zirconia systems, in general, the lattice oxygen mobility is lower than that for doped ceria samples. This seems to be controlled by the nanostructure of these samples comprised of domains enriched by Ce or Zr cations. For samples prepared via Pechini route (i.e. by thermal decomposition of polyester precursors in fairly reducing conditions), fragments of the pyrochlore-type structure with ordering of cations and Frenkel-type defects (oxygen vacancy –interstitial pairs) could be retained even after calcination at temperatures up to 700-750 C. All these defects seem to facilitate the fast oxygen diffusion via the vacancy -interstitial mechanism typical for pyrochlore-type solid electrolytes. In general, incorporation of Me<sup>3+</sup> cations into the lattice of CZMO causes its complex rearrangement which could not be described by a simple model of anion vacancies generation. This tends to decrease the surface/lattice oxygen mobility by decreasing cation ordering and content of Ce<sup>3+</sup> cations. The lattice mobility increases with the size of doping Me<sup>3+</sup> cations, which is a typical feature for such complex fluorite-like oxide electrolytes. For La-doped samples, the highest lattice oxygen mobility was revealed at La content 20 at. %, when the system becomes bi-phasic, i.e. comprised of disordered nanodomains of phases differing by La content. This result apparently demonstrates an important role played by domain boundary for the bulk oxygen mobility. For ceria-zirconia doped by Pr, its segregation in the surface layer as Pr<sup>3+</sup>-Pr<sup>4+</sup> redox pairs at a high Pr content increases the oxygen mobility.

## ISTC-W-11

The most reactive surface oxygen forms are located on Ce cations in vicinity of complex defects containing oxygen interstitials. Generation of these defects is favored by a deep reduction of doped CZMO followed by a soft reoxidation.

The state of supported Pt was characterized by FTIRS of adsorbed CO test molecules. The position of bands in the carbonyl stretching range allowed to discriminate different forms of the surface Pt species (clusters, Pt<sup>+</sup> and Pt<sup>2+</sup> cations), while their absolute intensity normalized to the surface unit was used to estimate the relative abundance of those species and Pt dispersion.

Dispersion of supported Pt, its spatial distribution on the support as well as stabilization in the form of different species strongly depend upon the type of support, type and content of a dopant. The most abundant Pt<sup>2+</sup> cations – precursors of small highly reactive Pt clusters are stabilized at outlets of domain boundaries, which seems to be also favored by interaction with more basic Ln<sup>3+</sup> cations. Doped ceria supports stabilize more strongly oxidic clusters of Pt (revealed by Pt<sup>+</sup>-CO band) as compared with doped CZMO supports. For ceria heavily doped by Sm, dissolution of Sm<sup>3+</sup> cations in acidic H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> solution results in decoration of Pt clusters by SmO<sub>x</sub> species. A part of Pt cations is incorporated into domain boundaries and/or near-surface layers.

Pt supporting increases the oxygen mobility in supports due to its incorporation into domain boundaries as well as direct modification of the surface sites due to appearance of Pt<sup>2+</sup> cations.

For the same content of Pt on different supports, specific rates of hydrogen formation in the reactions of methane selective oxidation, steam reforming or dry reforming at short contact times differ by up to two order of magnitude, apparently revealing structural sensitivity of these reactions. For a given system as a support, the rate of hydrogen generation usually correlates with both Pt dispersion (estimated by normalized intensity of Pt<sup>2+</sup>-CO band) and oxygen mobility estimated by the rate of oxygen heteroexchange or TPD. This agrees with the bi-functional scheme of the reaction of methane transformation into syngas implying importance of the conjugation of stages of methane molecules activation on Pt and subsequent oxidation of CH<sub>x</sub> fragments by the lattice oxygen of support. Indeed, for Pt-loaded Sm-doped ceria with the highest content of Sm, pronounced decoration of Pt by SmO<sub>x</sub> fragments allowed to achieve very high activity and selectivity of syngas generation.

However, for ceria or ceria-zirconia with different doping cations, the specific rates of hydrogen formation vary strongly even in the case of very close Pt dispersion and/or comparable oxygen mobility. This implies that in general, specific chemical interaction between Pt and support as well as redox properties of support by itself could be important as well. Among them, such factors as stabilization of oxidic PtO<sub>x</sub> clusters even in reaction conditions and too high rate of CO/H<sub>2</sub> combustion due to very high lattice oxygen mobility or abundance of weakly bound highly reactive surface oxygen species appear to be of the most

significance. These factors apparently determine rather low specific rates of hydrogen generation in the case of Pt-supported ceria samples doped by Gd or Pr.

Incorporation of more acidic Zr cation into ceria lattice weakens Pt-support interaction and decreases the bulk oxygen mobility, so in general the specific rate of hydrogen formation is higher for Pt-loaded doped CZMO. Doping of CZMO by La allows to suppress undesirable combustion route by increasing the bonding strength of the lattice oxygen and optimizing its reactivity. Combination with a high Pt dispersion and lattice oxygen mobility allows to achieve the highest specific rate of syngas generation from methane for this system among studied samples. At contact times  $\sim 1$  ms, equilibrium composition of the reaction feed is achieved at temperatures in the range of 800-850 °C.

For other types of fuels, catalytic performance of supported Pt in the reactions of syngas generation by partial oxidation or autothermal reforming depends less strongly upon the type and composition of the support, which can be explained by less demanding activation of long-chain hydrocarbon or oxygenates (acetone). In this case, more important is their high stability to coking (including accumulation of oligomeric species) known to deactivate Pt/ZrO<sub>2</sub>.

**Acknowledgements.** This work was in part supported by ISTC 2529, 3234; INTAS 05-1000005-7663 and RFBR-CNRS 05-03-34761 Projects.

#### References:

- 1 M. Krumpelt, S. Ahmed, R. Kumar and R. Doshi, US Patent 6,110,861 (2000)
- 2 W. Wang, S. M. Stagg-Williams, F. B. Noronha, L. V. Mattos and F. B. Passos, *Catal. Today*, 98 (2004) 553.
- 3 M.C.J. Bradford, M.A. Vannice, *J. Catal.* 173 (1998) 157.
- 4 V. A. Sadykov, T.G. Kuznetsova et al *Catal. Today* **93-95** (2004) 45.3.
- 5 T. G. Kuznetsova, V. A. Sadykov, et al. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 143 (2002) 659.
- 6 V. A. Sadykov, Yu. V. Frolova, et al, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 835 (2005) 199.
- 7 V. A. Sadykov, Yu. V. Frolova, et al, *React. Kinet. Catal. Lett.* 86 (2005) 21.
- 8 V.A. Sadykov, Yu. V. Frolova, et al *React. Kinet. Catal. Lett.* 86 (2005) 29.
- 9 V.A. Sadykov, S. N. Pavlova, et al, *Kinetics and Catalysis* 46 (2005) 227.
- 10 V.A. Sadykov, Yu. Borchert, et al *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.* 900E (2006) O10.4..
- 11 V.A. Sadykov, Yu. V. Frolova, et al, *React Kinet. Catal. Lett.*, 85 (2005) 375.
- 12 H. Borchert, Yu. V. Frolova, et al *J. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 5728.
- 13 H. Borchert, Yu. Borchert, et al *VJ. Phys. Chem. B.* 109 (2005) 20077.

**STEAM REFORMING OF BIOMASS DERIVED OXYGENATES TO HYDROGEN**

**Takanabe K., Lefferts L.<sup>1</sup>, Aika K.<sup>1</sup>, Seshan K.**

Department of Environmental Chemistry and Engineering, Interdisciplinary Graduate School of Science and Engineering, Tokyo Institute of Technology, Japan

<sup>1</sup>Catalytic Processes and Materials, Faculty of Science and Technology, University of Twente, The Netherlands

E-mail: K.Seshan@tnw.utwent.nl

The demand for hydrogen is expected to appreciate considerably in the coming years due to the rapid developments in fuel cell technology applications. Tremendous interest is gained when hydrogen originates from renewable resources, e.g. biomass, to arrive at CO<sub>2</sub> neutral energy supply. Recent developments in flash pyrolysis has demonstrated that solid biomass, made of lignocellulosic polymers, can be efficiently converted to a liquid mixture, the so called bio-oil, which allows easy transport followed by generation of hydrogen where needed. A combination of catalytic steam reforming and water gas shift (WGS) reactions can maximize hydrogen yield from bio-oil. Attempts to produce H<sub>2</sub> from bio-oil using commercial steam reforming catalysts have been severely hindered by rapid catalyst deactivation caused by coke/oligomer deposition on the catalysts. The mechanism of steam reforming of oxygenates has not been sufficiently elucidated so far, and this hampers the development of efficient and stable catalysts.

Mechanistic studies on steam reforming of acetic acid over Pt/ZrO<sub>2</sub> catalysts have been performed. It is proposed that a bifunctional mechanism is operative where both Pt and ZrO<sub>2</sub> are participating in the reaction. An overall picture of the bifunctional mechanism for steam reforming of acetic acid is established. On Pt, bond breaking of acetic acid proceeds to form H<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, and CO<sub>2</sub> into gas phase, and to form the carbonaceous residue (most probably CH<sub>x</sub> species) which can block Pt surface. On the other hand, H<sub>2</sub>O can be activated on ZrO<sub>2</sub> to create supplementary surface hydroxyl groups, which reacts to gasify the residue on Pt to give chiefly steam reforming/ water gas shift products (H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>), and thus, the catalytic cycles continue. Importance of the Pt-ZrO<sub>2</sub> boundary sites are confirmed by the fact that the removal of the deposits situated on the sites in close proximity of Pt particles should be essential to regenerate the catalysts.

This work is in part supported by INTAS 05-1000005-7663 Project

## КИНЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕЗ-ГАЗА ОКИСЛЕНИЕМ МЕТАНА

**Синев М.Ю.**

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва  
E-mail: sinev@center.chph.rasgu

Синтез-газ (смесь CO и H<sub>2</sub>), получаемый конверсией природного газа (в основном метана) является одним из основных источников водорода, используемого в промышленности и в перспективе - как энергоносителя. Метанол и аммиак, рассматриваемые в качестве перспективных источников водорода для различных применений, также в основном производится из синтез-газа. Таким образом, эффективность, в том числе энергетическая, процессов с использованием молекулярного водорода, в значительной степени определяются первой стадией - конверсией метана в синтез-газ.

Из существующих методов превращения метана в синтез-газ лишь окислительная конверсия (или парциальное окисление метана - ПОМ) является экзотермическим процессом ( $\Delta H^0_{298} \approx 8,5$  ккал/моль). Однако, и в этом случае выделяющегося тепла недостаточно для прогрева исходных реагентов (метана и кислорода) до температуры реакции (адиабатический разогрев составляет 410 К). Автотермическое проведение процесса возможно лишь при частичном протекании глубокого окисления до CO<sub>2</sub> и воды, т.е. при снижении селективности процесса. Таким образом, приходится сталкиваться с оптимизационной задачей - с одной стороны, обеспечить достаточно высокую селективность по целевым продуктам, с другой - устойчивое протекание процесса без внешнего теплоподвода. По своей сути, такая задача является кинетической, и ее успешное решение требует как подбора эффективных катализаторов, так и наличия адекватной модели процесса ПОМ.

По-видимому, не представляется возможным создать универсальную модель, одинаково применимую для описания процесса в различных условиях тепло- и массообмена, в присутствии катализаторов различных типов и состава, а также в отсутствие катализаторов. Тем не менее, наличие моделей, работоспособных при различных условиях, весьма полезно как в практическом плане, так и с точки зрения выяснения возможных путей образования целевых и побочных продуктов в различных условиях. Последнее чрезвычайно важно с точки зрения создания оптимальных технологий ПОМ для различных применений.

## ISTC-W-13

В данном сообщении формулируются основные принципы построения кинетических моделей процессов окислительных превращений углеводородов, в которых существенную роль могут играть как гетерогенные, так и гомогенные стадии. Необходимость такого сочетания в рамках одной модели гетерогенной и гомогенной кинетики определяется рядом причин. С одной стороны, экспериментально доказано, что при гомогенном окислении метана, даже при повышенных давлениях, чрезвычайно велика роль "стеночных" реакций: как суммарная скорость процесса, так и состав продуктов сильно зависят от материала и состояния стенок реактора. С другой стороны, при осуществлении каталитического процесса ПОМ достигается температура, при которой с заметными скоростями может идти гомогенное окисление. Кроме того, катализатор с большой вероятностью может генерировать активные частицы (реакционноспособные промежуточные продукты, свободные радикалы, атомы), способные инициировать реакцию в газовой фазе.

Легко показать, что даже при удельной поверхности твердого контакта порядка  $1 \text{ м}^2/\text{г}$  и насыпной плотности  $1 \text{ г}/\text{см}^3$  число поверхностных центров в единице реакционного объема превышает суммарное число частиц газовой фазы в том же объеме. В результате число соударений молекул газа с поверхностными центрами в единицу времени может превышать частоту гомогенных соударений, а протекание газовой реакции становится сильно осложнено гетерогенными превращениями всех частиц, участвующих в гомогенном процессе.

Построение кинетической модели процессов такого типа связано с рядом трудностей, главная из которых заключается в невозможность непосредственно изучить кинетику элементарных процессов взаимодействия молекул и особенно - активных частиц (радикалов и атомов) с поверхностными центрами реальных (и даже модельных) катализаторов. Зачастую нет никаких сведений даже о стехиометрии таких процессов. В некоторых случаях возможно привлекать отдельные экспериментальные данные, полученные на хорошо охарактеризованных поверхностях в условиях сверхвысокого вакуума, однако, для практических целей такие данные могут иметь ограниченное значение. Более плодотворным в настоящее время следует считать подходы, предполагающие построение стадийных схем сложных гетерогенно-гомогенных процессов на основании общих представлений о химизме протекающих в системе реакций и наполнение их кинетическими параметрами отдельных стадий, получаемыми различными путями. Для гомогенных газофазных реакций во многих случаях доступны кинетические параметры, определенные экспериментальным путем.

Что касается гетерогенных стадий, то для них оценка кинетических параметров может осуществляться на данном этапе только с использованием различных расчетных методов - от квантово-химических до полуэмпирических, использующих косвенные экспериментальные данные (в первую очередь - термохимические).

Более подробно рассматривается подход, применимый для процессов окисления метана в присутствии оксидных катализаторов. В его рамках описание кинетики отдельных стадий гетерогенных процессов подобно таковому для гомогенных реакций, а кинетические параметры оцениваются на основании измерений теплот взаимодействия активных центров катализатора с простыми модельными молекулами ( $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $O_2$ ,  $CO$ ). В качестве иллюстрации на Рис. 1-2 приведены результаты расчетов, показывающих, как концентрация активных центров влияет на суммарную кинетику процесса (Рис. 1) и как характерный размер газовых промежутков определяет долю молекул метана, активирующихся в газовой фазе и на поверхности модельного катализатора (Рис. 2).

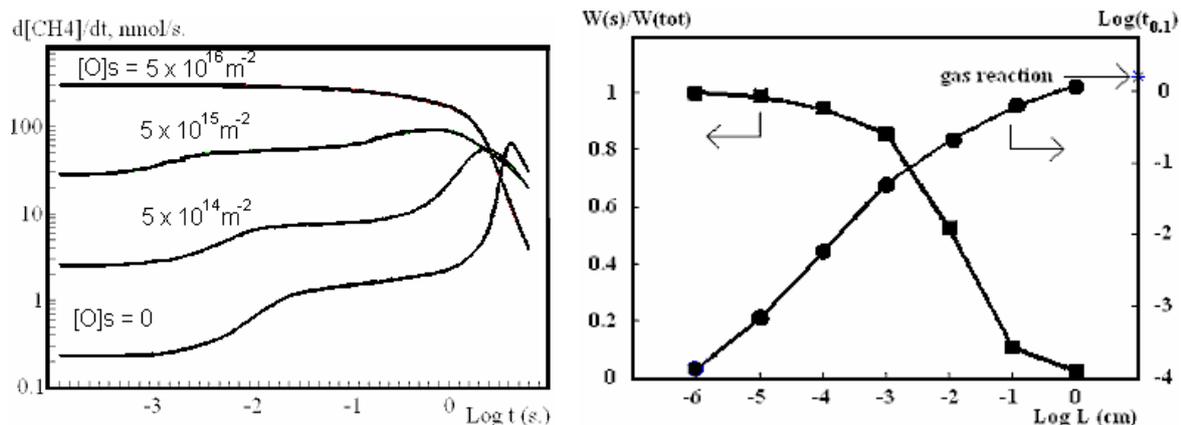


Рис. 1. Зависимость степени превращения метана от времени при разных средних концентрациях активных центров в единице объема реакционной зоны (1000 К, 1 атм.).

Рис. 2. Окисление метана в пространственно-неоднородной системе: влияние размера газовых промежутков на время 10%-ного превращения и вклад гетерогенной активации в суммарную скорость превращения метана.

**ПОЛУЧЕНИЕ СИНТЕЗ-ГАЗА ПАРЦИАЛЬНЫМ ОКИСЛЕНИЕМ МЕТАНА В  
МЕМБРАННЫХ РЕАКТОРАХ****Собянин В.А., Попова Т.К.**

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

E-mail: sobyanin@catalysis.ru

Получение синтез-газа из метана для химической индустрии и энергетики является актуальной проблемой и будет оставаться таковой в ближайшие десятилетия. В настоящее время основным промышленным способом производства синтез-газа является каталитическая паровая конверсия метана. Вследствие эндотермичности, этот процесс требует больших энергозатрат, громоздкого и дорогостоящего оборудования. Перспективный процесс прямого окисления метана в синтез-газ атмосферным кислородом требует предварительной очистки последнего от азота в криогенных установках или же последующей очистки полученного синтез-газа, что также сильно удорожает процесс. Принципиально новым подходом к решению этой задачи является применение мембранных реакторов с кислородпроводящими мембранами, позволяющих проводить отделение кислорода от азота непосредственно в реакторе. Основные задачи, которые нужно решить при создании каталитических мембранных реакторов для данного процесса, это разработка мембранных кислородпроводящих материалов и катализаторов конверсии метана в синтез-газ.

Материал мембраны должен иметь высокую подвижность кислорода решетки для обеспечения высокой проницаемости мембраны по кислороду, быть устойчивым в восстановительной реакционной среде и (в идеале) служить катализатором парциального окисления метана в синтез-газ. Ранее было показано, что высокой подвижностью кислорода обладают ферриты, а также некоторые церий -содержащие соединения.

В данной работе представлены результаты по исследованию каталитических и физико-химических свойств керамических мембранных материалов  $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{Co}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{O}_3$ ,  $[\text{SrCo}]_{0.5}[\text{Sr}_2\text{Fe}_3]_{0.5}\text{O}_4$ ,  $\text{LaNiCoO}_4$ ,  $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{Fe}_{0.8}\text{Ga}_{0.2}\text{O}_3$ ,  $\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{Fe}_{0.8}\text{Al}_{0.2}\text{O}_3$ ,  $\text{SrFe}_{0.7}\text{Al}_{0.3}\text{O}_3$ ,  $\text{CeVO}_4$ ,  $\text{CeNbO}_4$ , а также процессов их окисления-восстановления.

На основании результатов проведенных исследований обсуждаются возможные конструкции мембранных реакторов и пути оптимизации их работы.

**ОПЫТ "АВТОВАЗ" И ПРОБЛЕМЫ ПО СНИЖЕНИЮ РАСХОДА ТОПЛИВА  
И ЭМИССИИ ТОКСИЧНЫХ И ПАРНИКОВЫХ ГАЗОВ  
АВТОМОБИЛЬНЫМИ ДВС**

**Сорокин А.И.**

ОАО «АВТОВАЗ», Тольятти  
Тел. (8482) 73-99-44, E-mail: mabl@dd.vaz.tlt.zu.

Необходимость снижения загрязнения атмосферы и расхода не возобновляемых видов топлива вынуждает вводить ограничения на эмиссию токсичных газов и двуокиси углерода, стимулировать работы по повышению КПД энергоустановок. Автомобили являются основным потребителем нефтепродуктов и источником эмиссии токсичных (CO, CH, NO<sub>x</sub>) и парникового (CO<sub>2</sub>) газов. В связи с этим в странах Евросоюза вводятся ограничения на выбросы CO<sub>2</sub> для автотранспорта [1,2,3], что эквивалентно снижению расхода углеводородного топлива (Табл.1).

Таблица 1.

Директивы Евросоюза по эмиссии CO <sub>2</sub> , даты введения в действие.	Эмиссия CO <sub>2</sub> , г/км	Эквивалентный расход бензина, л/100 км	Снижение расхода, %.(Эквивалентный КПД ДВС %)
Директивы Еврокомиссии: с 2008 г.	140	5,87	22 (29)
с 2012 г.	120	5	33 (34)
Директивы Европарламента: с 2008 г.	140	5,87	22 (29)
с 2015 г.	90	3,87	50 (46)

Одновременно ужесточаются законодательные требования [4] по ограничению эмиссии токсичных компонентов (Табл.2).

Таблица 2.

Европейские стандарты на токсичные компоненты..	CO, г/км.	CH, г/км.	NO <sub>x</sub> , г/км.	Масса драг. металлов, в нейтрализаторах для выполнения норм. Гр/фут <sup>3</sup>
ЕВРО – 3 с2000г.	2,3	0,2	0,15	40 – 60
ЕВРО – 4 с 2005г.	1	0,1	0,08	60 - 80
ЕВРО – 5 с 2010г	0.5	0,04	0,04	

В настоящее время для снижения токсичности отработавших газов бензиновых автомобилей используются «трехкомпонентные» (CO, CH, NO<sub>x</sub>) нейтрализаторы,

## ISTC-W-15

эффективно работающие только при работе двигателей на стехиометрической смеси при поддержании состава смеси с помощью электронных систем управления.

Снижение токсичности дизельных двигателей обеспечивается при помощи электронных систем впрыска топлива под высоким давлением, сажевых фильтров, очищаемых путем выжигания сажи при подаче топлива в систему выпуска, а также при помощи адсорберов окислов азота, регенерируемых при подаче топлива в систему выпуска. Перечисленные способы ведут к повышению расхода топлива на 6 – 8% и соответствующему увеличению эмиссии CO<sub>2</sub>. Указанные ограничения требуют поиска оптимальных путей решения задач одновременного снижения расхода топлива и токсичности отработавших газов

Эмиссия CO<sub>2</sub> эффективно снижается при использовании топлив с низким содержанием углерода (водорода, метана). При использовании водорода в качестве основного топлива или в качестве добавок к углеводородным топливам на серийных двигателях ВАЗ, выявлена возможность повышения их КПД до уровня современных дизельных двигателей с наддувом и выше. При этом возможно снижение выбросов токсичных компонентов без использования «трехкомпонентных» нейтрализаторов. Отсутствие инфраструктуры снабжения водородом, нормативных и законодательных актов, регулирующих использование водорода, сдерживает его применение на транспортных средствах. При получении водорода или водородосодержащего синтез-газа на борту автомобилей устраняется зависимость от структур снабжения водородом. Испытания двигателей ВАЗ с генераторами синтез-газа, изготовленными ВНИИЭФ и ИК СО РАН, показали положительные результаты, которые позволили АВТОВАЗу выполнить оценку перспективности этого направления работ. Оценка показала возможность одновременного снижения расхода топлива, эмиссии CO<sub>2</sub> и токсичных компонентов без «трехкомпонентных» нейтрализаторов при использовании синтез-газа, получаемого из природного газа. На основании проделанных работ сформулирована и одобрена рядом министерств России концепция поэтапного перехода к водородной энергетике, в которой одной из ключевых задач обозначена задача создания автомобилей с двигателями, работающими на смесях углеводородных топлив с водородом, получаемым на борту автомобиля [5].

Таким образом, определена возможность осуществления нового подхода к решению задач энергосбережения и снижения экологической нагрузки на окружающую среду.

Для реализации данного подхода потребуется решение задач по созданию эффективных катализаторов и генераторов синтез-газа, работающих в условиях переменных режимов работы, отвечающих жестким требованиям, предъявляемым к автомобилям. Необходимо создание новых систем электронного управления работой двигателя в комплексе с генератором синтез-газа, алгоритмов и программ управления рабочим процессом двигателя.

Существенно, на один – два порядка, увеличивается объем и сложность работ по оптимизации процесса «бедного» сгорания в двигателях топлива переменного состава, что делает практически невозможной доводку двигателей по показателям расхода топлива и токсичности традиционным путем. Как показал опыт работ АВТОВАЗ, для оптимизации рабочего процесса двигателя, работавшего на смесях переменного состава бензина с водородом, потребовалось создание и использование расчетного метода предварительной оптимизации процесса сгорания. С использованием этого метода выполнена доводка рабочего процесса двигателя в процессе испытаний автомобиля на бензине с водородом, определены основные технические требования к генератору синтез-газа, работы по которому ведутся совместно с ВНИИЭФ. В настоящее время АВТОВАЗ ведет работы по проектированию и изготовлению экспериментальных автомобилей, работающих на смесях переменного состава из природного газ с синтез-газом, получаемым на борту автомобиля.

Источники информации:

- [1,2] Директивы Еврокомиссии 93/116 ЕС, 1999/125 ЕС.
- [3] Директива Европарламента 98/70 ЕС.
- [4] Директивы Еврокомиссии 98/69 ЕС, 2003/76 ЕС.
- [5] Мирзоев Г.К., Сорокин А.И. «Концепция ОАО «АВТОВАЗ» по переходу к использованию альтернативных топлив и водорода». Доклад на международном форуме «Водородные технологии для производства энергии», Москва, Февраль 2006г.

**SYNGAS GENERATION FROM METHANE IN A MONOLITH REACTOR:  
MATHEMATICAL MODELING AND EXPERIMENTAL OBSERVATIONS****ПРОЦЕСС ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕЗ-ГАЗА ИЗ МЕТАНА НА БЛОЧНЫХ  
КАТАЛИЗАТОРАХ: МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ И  
ЭКСПЕРИМЕНТ**

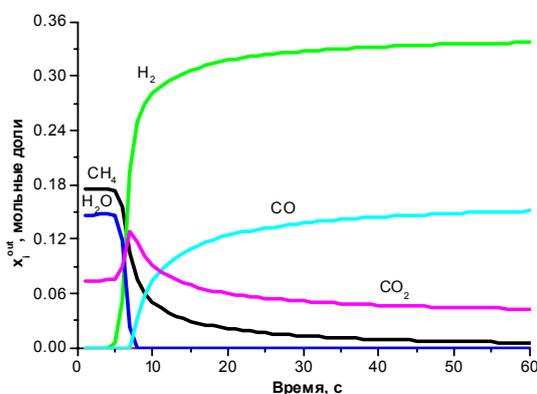
**Верниковская Н.В., Боброва Л.Н., Пинаева Л.Г., Садовская Е.М., Гогин Л.Л.,  
Садыков В.А.**

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

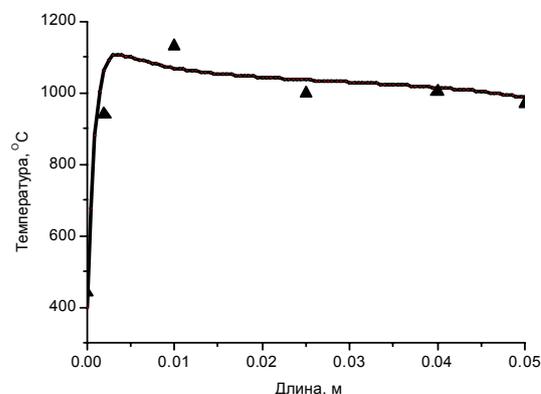
Процесс получения синтез-газа из метана на блочных катализаторах осуществляется при высоких температурах и характеризуется высокой скоростью реакций на поверхности катализатора. В этом случае решающую роль в определении характеристик процесса, температурных и концентрационных профилей играют процессы тепло- и массопереноса, которые могут повлиять на интенсивность протекания того или иного маршрута реакции, изменяя распределение температуры в катализаторе и продуктов реакции. На интенсивность процессов обмена влияют такие факторы как расход реакционной смеси, геометрия катализатора, излучение и т.д. Наиболее критичными с точки зрения возникающих температурных градиентов в катализаторе, являются динамические явления, возникающие в периоды пуска, затухания, изменения режимных характеристик. Самым экономичным и безопасным способом изучения динамики такого энергонапряженного процесса является математическое моделирование на основе детальной математической модели процессов, протекающих на блочном катализаторе. Для проверки адекватности математической модели процесса необходимо провести сравнение с экспериментальными данными, такими, как степень превращения, селективность, распределение температуры по длине блока, зависимость концентраций веществ на выходе из блока от времени.

В данной работе математическое моделирование процесса получения синтез-газа на блочном катализаторе проводилось на основе одномерной нестационарной математической модели процесса в отдельном канале блока. Математическая модель учитывает: двухфазность системы, конвективный тепло- и массоперенос, аксиальную диффузию и термодиффузию компонентов смеси в газовой фазе, аксиальную теплопроводность стенки канала, потери тепла излучением. Математическое моделирование процесса было проведено с использованием литературных [1] данных о механизме реакции на поверхности платинового катализатора и собственного механизма реакции на катализаторе  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  и  $\text{Pt/CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-La}_2\text{O}_3$ , полученного с использованием релаксационного метода. Разработанная кинетическая модель учитывает такие особенности катализатора как каталитическая активность носителя и высокая емкость носителя по кислороду.

Рисунок 1 иллюстрирует динамику изменения состава продуктов реакции на выходе из каталитического слоя в процессе пуска. Видно, что в течение первых 5 секунд наблюдаются только продукты глубокого окисления метана, а именно  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , что может привести к существенному увеличению тепловыделения в результате реакции. На рисунке 2 приведено сравнение расчетных и экспериментальных температурных профилей в установившемся режиме по длине блока. В эксперименте использовался полномасштабный шестигранный каталитический блок с носителем на основе корунда. Видно, что расчетная кривая достаточно хорошо описывает экспериментальные точки. В работе было проведено исследование влияния на динамику процесса получения синтез-газа в блочных катализаторах с каналами различной формы таких параметров, как линейная скорость, эквивалентный диаметр канала, эффективная теплопроводность твердой фазы.



**Рис. 1.** Зависимости выходных концентраций компонентов реакционной смеси от времени в блочных катализаторах с треугольными каналами.  $T_{\text{in}}=400^\circ\text{C}$ ,  $P=1\text{атм}$ ,  $x_{\text{CH}_4}^{\text{in}}=0.25$  м.д.,  $x_{\text{O}_2}^{\text{in}}=0.15$  м.д.,  $d_{\text{eq}}=0.67$  мм,  $\varepsilon=0.59$ ,  $\nu=0.5$  м/с.



**Рис. 2.** Температурные профили по длине блока с треугольными каналами: линия – расчет, символы – эксперимент.  $T_{\text{in}}=400^\circ\text{C}$ ,  $P=1.5\text{атм}$ ,  $x_{\text{CH}_4}^{\text{in}}=0.24$  м.д.,  $x_{\text{O}_2}^{\text{in}}=0.15$  м.д.,  $d_{\text{eq}}=1.9$  мм,  $\varepsilon=0.47$ ,  $\nu=0.3$  м/с.

Таким образом, разработанная детальная математическая модель процесса позволяет адекватно описывать экспериментальные зависимости и может быть использована для дальнейшего анализа влияния на динамику процесса как технологических параметров, так и характеристик катализатора (каталитических свойств активного компонента, его текстуры).

Данная работа поддерживается проектом МНТЦ 2529

Литература:

- 1 Р. Aghalayam, Y.K. Park, N. Fernandes, V. Papavassiliou, A.B. Mhadeshwar, D.G. Vlachos, A C1 mechanism for methane oxidation on platinum. *J. Catal.* 213 (2003) 23–38.

## List of participants

### **ABI-AAD Edmond**

Laboratoire de Catalyse et  
Environnement E.A. 2598,  
Université du Littoral - Côte d'Opale  
MREI-1, 145 av. M. Schumann,  
59140 Dunkerque, France  
tel.: + 33 3 28 65 82 62  
fax: + 33 3 28 65 82 39  
e-mail: [abiaad@univ-littoral.fr](mailto:abiaad@univ-littoral.fr)

### **ABOUKAIS Antoine**

Laboratoire de Catalyse et  
Environnement E.A. 2598,  
Université du Littoral - Côte d'Opale  
MREI-1, 145 av. M. Schumann,  
59140 Dunkerque, France  
tel.: +33 3 28 65 82 68  
fax: + 33 3 28 65 82 39  
e-mail: [aboukais@univ-littoral.fr](mailto:aboukais@univ-littoral.fr)

### **ADAMIAN Victor**

PTA Technology Development, 150  
West Warrenville  
Rd, Mail Code D-4  
60563 Naperville, IL, USA  
tel.: +1 630 420-4620  
fax: +1 630 961-6259  
e-mail: [Victor.Adamian@bp.com](mailto:Victor.Adamian@bp.com)

### **BABICH Igor**

Faculty of Science & Technology,  
University of Twente  
PO Box 217  
7400 Enschede, The Netherlands  
tel.: +31-53-489 3536  
fax: +31-53-489 4683  
e-mail: [i.v.babych@utwente.nl](mailto:i.v.babych@utwente.nl)

### **BELL Alexis T.**

Dept. of Chemical Engineering,  
University of California  
94720-1462 Berkeley, CA, USA  
tel.: +1 510 642 1536  
fax: +1 510 642 4778  
e-mail: [alexbell@uclink.berkeley.edu](mailto:alexbell@uclink.berkeley.edu)

### **BELOSHAPKIN Sergei Aleksandrovich**

Materials and Surface Science Institute,  
University of Limerick  
000000 Limerick, Ireland  
tel.: +353-61-234131  
fax: +353-61-213529  
e-mail: [serguei.belochapkine@ul.ie](mailto:serguei.belochapkine@ul.ie)

### **BORBATH Irina**

Institute of Chemistry, Chemical Research Center,  
Hungarian Academy of Sciences  
Pusztaszeri ut 59-67  
1025 Budapest, Hungary  
tel.: 36-1-325-7900/472  
fax: 36-1-325-7554  
e-mail: [borbath@chemres.hu](mailto:borbath@chemres.hu)

### **DRAUZ Karlheinz**

Degussa AG  
Rodenbacher Chaussee 4  
63457 Hanau-Wolfgang, Germany  
tel.: +49-6181-59-2072  
fax: +49+6181-59-3930  
e-mail: [Karlheinz.Drauz@degussa.com](mailto:Karlheinz.Drauz@degussa.com)

### **EFREMENKO Irena**

Weizmann Institute of Science  
Dept. of Organic Chemistry  
76100 Rehovot, Israel  
tel.: +972-8-9343680  
fax: +972-8-9344142  
e-mail: [irena.efremenko@weizmann.ac.il](mailto:irena.efremenko@weizmann.ac.il)

### **GEBAUER-HENKE Ewa Anna**

Technical University of Lodz,  
Institute of General and Ecological Chemistry  
Zeromskiego 116  
90-924 Lodz, Poland  
tel.: 0048426313134  
e-mail: [egebauer@mail.p.lodz.pl](mailto:egebauer@mail.p.lodz.pl)

### **GOLUCHOWSKA Joanna**

Technical University of Lodz  
Institute of General and Ecological Chemistry,  
Zeromskiego 116  
90-924 Lodz, Poland  
e-mail: [karski@mail.p.lodz.pl](mailto:karski@mail.p.lodz.pl)

### **GORALSKI Jacek**

Technical University of Lodz  
ul. Zwirki 36  
90-924 Lodz, Poland  
tel.: 0048 42 6313134  
fax: 0048 42 6313126  
e-mail: [jgoral@mail.p.lodz.pl](mailto:jgoral@mail.p.lodz.pl)

### **GRAMS Jacek**

Institute of General and Ecological Chemistry,  
Technical University of Lodz,  
ul. Zeromskiego 116  
90-924 Lodz, Poland  
tel.: +48-42-6313106  
e-mail: [jgrams@mail.p.lodz.pl](mailto:jgrams@mail.p.lodz.pl)

**HARDACRE Chris**

CenTACat, School of Chemistry and Chemical Engineering, Queen's University Belfast  
BT9 5AG Belfast, UK  
tel.: 44 28 90 974592  
fax: 44 28 90 974687  
e-mail: [c.hardacre@qub.ac.uk](mailto:c.hardacre@qub.ac.uk)

**HAZEWINKEL Obbo**

Institute Techno Invent Ingenieursbureau voor milieutechniek b.v  
Mispelgaarde Nr 12  
2723 BG Zoetermeer, The Netherlands  
tel.: +31-79-343 7832  
fax: +31-79-343 7831  
e-mail: [o.hazewinkel@wanadoo.nl](mailto:o.hazewinkel@wanadoo.nl)

**JOZWIAK Wojciech Kazimierz**

Technical University of Lodz  
ul. Zwirki 36  
90-924 Lodz, Poland  
tel.: 0048 42 6313106  
fax: 0048 42 6313126  
e-mail: [wjozwiak@mail.p.lodz.pl](mailto:wjozwiak@mail.p.lodz.pl)

**KACZMAREK Elżbieta**

Technical University of Lodz  
ul. Zwirki 36  
90-924 Lodz, Poland  
tel.: 0048 42 6313134  
fax: 0048 42 6313128  
e-mail: [ekaczmarek78@interia.pl](mailto:ekaczmarek78@interia.pl)

**KARSKI Stanislaw**

Institute of General and Ecological Chemistry, Technical University of Lodz  
Zeromskiego 116  
90-924 Lodz, Poland  
e-mail: [karski@mail.p.lodz.pl](mailto:karski@mail.p.lodz.pl)

**KHENKIN Alexander Michailovich**

Weizmann Institute of Science  
Carmel 7  
76300 Rehovot, Israel  
tel.: 97289342603  
fax: 97289344142  
e-mail: [alex.khenkin@weizmann.ac.il](mailto:alex.khenkin@weizmann.ac.il)

**KHODAKOV A.**

Laboratoire de Catalyse de Lille, Université des Sciences et Technologies de Lille France  
Bâtiment C3  
59655 Villeneuve d'Ascq Cedex, France  
tel.: 03 20 33 54 37  
fax: 03 20 43 65 61  
e-mail: [andrei.khodakov@univ-lille1.fr](mailto:andrei.khodakov@univ-lille1.fr)

**KOZHEVNIKOV Ivan V.**

Department of Chemistry,  
University of Liverpool  
L69 7ZD Liverpool, UK  
tel.: +44 151 794 2938  
fax: +44(0)151 794 3587  
e-mail: [kozhev@liverpool.ac.uk](mailto:kozhev@liverpool.ac.uk)

**LEFFERTS Leon**

Faculty of Science & Technology,  
University of Twente  
AE Enschede, P.O. Box 217  
7500 Enschede, The Netherlands  
tel.: +31-53-4892858  
fax: +31-53-4894683  
e-mail: [l.lefferts@tnw.utwente.nl](mailto:l.lefferts@tnw.utwente.nl)

**MALYGINA Tatyana**

Lappeenranta University  
of Technology,  
Skinnarilankatu 34  
53850 Lappeenranta, Finland  
tel.: 358 5 621 2103  
fax: 358 5 621 2199  
e-mail: [Tatjana.Malygina@lut.fi](mailto:Tatjana.Malygina@lut.fi)

**MANIECKI Tomasz Przemyslaw**

Technical University of Lodz  
ul. Zeromskiego 116  
90-924 Lodz, Poland  
tel.: 0048 42 6313125  
fax: 0048 42 6313128  
e-mail: [tmanieck@mail.p.lodz.pl](mailto:tmanieck@mail.p.lodz.pl)

**MARTÍNEZ Maria Teresa**

Instituto de Carboquímica CSIC  
Miguel Luesma, 4  
50018 Zaragoza, Spain  
tel.: 34976733977  
fax: 34976733318  
e-mail: [mtmartinez@carbon.icb.csic.es](mailto:mtmartinez@carbon.icb.csic.es)

**MATATOV-MEYAL Yurii Iosif**

Dept. Chemical Engineering, Technion-Israel  
Institute of Technology  
Technion City  
32 000 Haifa, Israel  
tel.: 972 4 829 2100  
fax: 972 4 829 5672  
e-mail: [ceuri@techunix.technion.ac.il](mailto:ceuri@techunix.technion.ac.il)

**MIRODATOS Claude**

Institut de Recherches sur la Catalyse, CNRS  
2, Avenue Albert Einstein  
F-69626 Villeurbanne Cedex, France  
tel.: 33 (0)4 72.44.53.66  
fax: 33 (0)4 72.44.53.99  
e-mail: [Claude.Mirodatos@catalyse.cnrs.fr](mailto:Claude.Mirodatos@catalyse.cnrs.fr)

**MURZIN Dmitry Yu.**  
Abo Akademi University  
Biskopsgatan 8  
20500 Turku, Finland  
tel.: +35822154985  
fax: +35822154479  
e-mail: [dmurzin@abo.fi](mailto:dmurzin@abo.fi)

**OLIVIERO Laetitia**  
laboratoire Catalyse et Spectrochimie,  
ensicaen bd maréchal Juin  
14050 CAEN, France  
tel.: 33 231452728  
fax: 33 231452822  
e-mail: [Laetitia.oliviero@ensicaen.fr](mailto:Laetitia.oliviero@ensicaen.fr)

**PETROV L.**  
Institute of Catalysis,  
Bulgarian Academy of Sciences  
Acad. G. Bonchev str. bl. 11,  
1113 Sofia, Bulgaria  
tel.: +(359 2) 702 181  
fax: +(359 2) 756 116  
e-mail: [petrov@ic.bas.bg](mailto:petrov@ic.bas.bg)

**POLI Rinaldo**  
CNRS, Laboratoire de Chimie de Coordination,  
205 Route de Narbonne  
31077 Toulouse, France  
tel.: +33-561333173  
fax: +33-561553003  
e-mail: [poli@lcc-toulouse.fr](mailto:poli@lcc-toulouse.fr)

**PREIS Sergei**  
Lappeenranta University  
of Technology,  
Skinnarilankatu 34  
53850 Lappeenranta, Finland  
tel.: 358 5 621 2103  
fax: 358 5 621 2199  
e-mail: [sergei.preis@lut.fi](mailto:sergei.preis@lut.fi)

**RYNKOWSKI Jacek**  
Technical University of Lodz  
ul. Zwirki 36  
90-924 Lodz, Poland  
tel.: +48426313117  
e-mail: [jacryn@mail.p.lodz.pl](mailto:jacryn@mail.p.lodz.pl)

**SESHAN K.**  
Faculty of Science & Technology,  
University of Twente  
PO Box 217  
7400 AE Enschede, The Netherlands  
tel.: +31-53-489 3254  
fax: +31-53-489 4683  
e-mail: [K.Seshan@utwente.nl](mailto:K.Seshan@utwente.nl)

**SZCZEPANIAK Bozena Jan**  
Technical University of Lodz, Institute  
of General and Ecological Chemistry  
ul. Zeromskiego 116  
90-924 Lodz, Poland  
tel.: 48426313134  
e-mail: [bozensz@mail.p.lodz.pl](mailto:bozensz@mail.p.lodz.pl)

**SZYNKOWSKA Malgorzata**  
Institute of General and Ecological Chemistry,  
Technical University of Lodz  
Zeromskiego 116  
90-924 Lodz, Poland  
e-mail: [miszynk@mail.p.lodz.pl](mailto:miszynk@mail.p.lodz.pl)

**TRAVERT Arnaud**  
Laboratoire Catalyse et Spectrochimie,  
UMR CNRS - ENSICAEN  
6, Blvd du Mal Juin  
14050 Caen Cedex, France  
tel.: 33(0)2 31 45 28 23  
fax: +33(0)2 31 45 28 22  
e-mail: [arnaud.travert@ensicaen.fr](mailto:arnaud.travert@ensicaen.fr)

**TUNDO Piero**  
Department of Environmental Science  
Inter university  
Consortium Chemistry for the Environment,  
INCA Universit  
Ca' Foscari di Venice  
Dorsoduro 2137  
0123 Venice, Italy  
tel.: 0039-041-2348642  
fax: 0039-041-2348620  
e-mail: [tundop@unive.it](mailto:tundop@unive.it)

**VIMONT Alexandre**  
laboratoire Catalyse et Spectrochimie  
ensicaen bd maréchal Juin  
14050 CAEN, France  
tel.: 33 231452814  
fax: 33 231452822  
e-mail: [alexandre.vimont@ensicaen.fr](mailto:alexandre.vimont@ensicaen.fr)

**WITKO Malgorzata**  
Institute of Catalysis and Surface Chemistry  
Polish Academy of Sciences  
Niezapominajek, 8  
30-239 Krakow, Poland  
tel.: (4812)6395101  
fax: (4812)4251923  
e-mail: [ncwitko@cyf-kr.edu.pl](mailto:ncwitko@cyf-kr.edu.pl)

**ZEMLYANOV Dmitry**  
Purdue University  
1205 West State Street  
47907 West Lafayette, USA  
tel.: +1 (765) 496-2457  
e-mail: [dimazemlyanov@purdue.edu](mailto:dimazemlyanov@purdue.edu)

**YABLONSKY Gregory S.**  
Dpt. of Chem. Eng. Washington Univ.,  
Box 1198, 1 Brookings Dr.,  
MO 63130-4899 St. Louis, USA  
tel.: (314) 935-4367  
fax: (314) 935-7211  
e-mail: [gy@che.wustl.edu](mailto:gy@che.wustl.edu)

**АБДРЕИМОВА Румия Рустамовна**  
Институт органического катализа и  
электрохимии им. Д.В. Сокольского МОН РК  
ул. Д. Кунаева, 142  
480100 Алматы  
Казахстан  
tel.: (7 3272) 916724  
fax: (7 3272) 915722  
e-mail: [abdreimioce@nursat.kz](mailto:abdreimioce@nursat.kz)

**АБДУЛГАЛИМОВА Айгуль Ураловна**  
Институт органической химии УНЦ РАН  
пр. Октября, 71  
450054 Уфа, Башкортостан  
tel.: (3472)35-60-96  
e-mail: [gip@anrb.ru](mailto:gip@anrb.ru)

**АБДУХАЛЫКОВ Д. Б.**  
Институт органического катализа и  
электрохимии им. Д.В.Сокольского МОН РК  
ул. Кунаева 142  
050010 Алматы Казахстан  
tel.: 7(3272)916473  
fax: 7(3272)915722  
e-mail: [orgcat@nursat.kz](mailto:orgcat@nursat.kz)

**АБЗАЛИЛОВА Лия Рашитовна**  
Институт нефтехимии и катализа РАН  
проспект Октября, 141  
450075 Уфа, Башкортостан  
tel.: 3472313544  
e-mail: [changer@mail.ru](mailto:changer@mail.ru)

**АВДЕЕВ Василий Иванович**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
проспект Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
tel.: (383) 3306064  
fax: +7(383) 3308056  
e-mail: [via@catalysis.ru](mailto:via@catalysis.ru)

**АДЯЕВА Людмила Владимировна**  
Управление научно- технического развития  
ООО "Томскнефтехим"  
Томск  
tel.: (3822) 73-17-00  
fax: (3822) 73-00-78  
e-mail: [alv@tpce.tomsk.ru](mailto:alv@tpce.tomsk.ru)

**АЗАТЯН Вилен Вагаршович**  
Институт структурной макрокинетики и  
проблем материаловедения РАН  
142432 Черноголовка Московская обл.  
tel.: 962-80-45  
fax: 962-80-25  
e-mail: [azatyan@ism.ac.ru](mailto:azatyan@ism.ac.ru)

**АЗИЗОВ Акиф Гамид оглы**  
Институт нефтехимических процессов  
НАН Азербайджана  
проспект Ходжалы, 30  
Az1025 Баку  
tel.: (+999412) 490-24-76  
fax: (+999412) 490-35-20  
e-mail: [ipcp@baku-az.net](mailto:ipcp@baku-az.net)

**АКУРПЕКОВА Алтынай Кадыржановна**  
Институт органического катализа и  
электрохимии им. Д.В. Сокольского МОН РК  
ул. Д. Кунаева, 142  
050010 Алматы  
tel.: (3272)916790  
e-mail: [nelly\\_zakarina@rambler.ru](mailto:nelly_zakarina@rambler.ru)

**АЛЕКСЕЕВ Борис Васильевич**  
Чувашский государственный университет  
ул. Лебедева, 9-28  
428009 Чебоксары  
tel.: (8352) 49-79-62  
fax: (8352) 428090  
e-mail: [borisal@chuvsu.ru](mailto:borisal@chuvsu.ru)

**АЛЕКСЕЕВ Владислав Игоревич**  
Национальный университет "Львівська  
політехніка"  
С. Бандери, 12  
79013 Львів, Украина  
tel.: +380(32)2582225  
e-mail: [viaash@ukr.net](mailto:viaash@ukr.net)

**АЛЕШКОВА Марина Михайловна**  
Институт органического катализа и  
электрохимии им. Д.В. Сокольского МОН РК  
ул. Д. Кунаева, 142  
050010 Алматы, Казахстан  
tel.: (3272)91 67 24  
fax: (3272) 91 57 22  
e-mail: [orgcat@nursat.kz](mailto:orgcat@nursat.kz)

**АЛИЕВА Рейхан Вели кызы**  
Институт нефтехимических процессов  
НАН Азербайджана  
проспект Ходжалы, 30  
Az1025 Баку Азербайджан  
tel.: (+99412) 490-24-76  
fax: (+99412) 490-35-20  
e-mail: [alreyhan@yahoo.com](mailto:alreyhan@yahoo.com)

**АНАНИКОВ Валентин Павлович**

Институт органической химии  
им. Н.Д. Зелинского РАН  
Ленинский проспект, 47  
119991 Москва  
e-mail: [val@ioc.ac.ru](mailto:val@ioc.ac.ru)

**АНАНЬЕВ Алексей Владиленович**

Институт физической химии РАН  
Ленинский проспект, 31  
119991 Москва  
tel.: (495) 3351730  
e-mail: [ananiev@ipc.rssi.ru](mailto:ananiev@ipc.rssi.ru)

**АНДРЕЕВ Всеволод Владимирович**

Чувашский государственный университет  
Московский проспект, 15  
428015 Чебоксары Чувашия  
e-mail: [avv@chuvsu.ru](mailto:avv@chuvsu.ru)

**АНТИНА Любовь Анатольевна**

Ивановский государственный  
химико-технологический  
университет  
проспект Ф. Энгельса, 7  
153000 Иваново  
tel.: (0932)327397  
e-mail: [physchem@isuct.ru](mailto:physchem@isuct.ru)

**АРКАТОВА Л.А.**

Томский государственный университет  
проспект Ленина, 36  
634050 Томск  
tel.: (3822) 420386  
fax: (3822) 529895  
e-mail: [ala@inet.tsu.ru](mailto:ala@inet.tsu.ru)

**АСАЧЕНКО Екатерина Валерьевна**

Московский государственный университет  
им. М.В. Ломоносова  
Ленинские горы  
119899 Москва  
tel.: (495)939-20-54  
fax: (495)9328846  
e-mail: [asachenko@phys.chem.msu.ru](mailto:asachenko@phys.chem.msu.ru)

**АУБАКИРОВ Ермек Айтказынович**

Казахский национальный университет  
им. аль-Фараби  
Карасай батыра, 95а  
005012 Алматы Казахстан  
tel.: (3272)67-58-44  
fax: (3272)67-59-06  
e-mail: [rinctm@kazsu.kz](mailto:rinctm@kazsu.kz)

**АФОНИН А. В.**

Саратовский государственный университет  
Астраханская, 83, корп. 1  
410026 Саратов  
tel.: 8452525007  
fax: 8452271491  
e-mail: [kuzminaraisa@mail.ru](mailto:kuzminaraisa@mail.ru)

**БАБЫНИН Александр Александрович**

НПЗ ЗАО "ТАИФ-НК"  
Чишмале 19  
423570 Нижнекамск, Татарстан  
tel.: (8555)490126  
fax: (8555)490125  
e-mail: [Vanina\\_KM@taifnk.ru](mailto:Vanina_KM@taifnk.ru)

**БАЛАЕВ Александр Всеволодович**

Институт нефтехимии и катализа РАН  
проспект Октября, 141  
450075 Уфа, Башкортостан  
tel.: (3472) 313544  
fax: (3472) 312750  
e-mail: [abalaev@ufanet.ru](mailto:abalaev@ufanet.ru)

**БАЛАНДИНА Татьяна Александровна**

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
проспект Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
tel.: (383)397557  
e-mail: [kuznina@catalysis.ru](mailto:kuznina@catalysis.ru)

**БАРАНОВ Константин Викторович**

ФГУП "ИРЕА"  
Богородский вал, д. 3  
107076 Москва  
tel.: (495)9637557  
fax: (495)7557  
e-mail: [ireon@mail.ru](mailto:ireon@mail.ru)

**БАРДИНА Надежда Владимировна**

Институт проблем химической  
физики РАН  
проспект Академика Н.Н.Семенова, д.1  
142432 Черноголовка Московской обл.  
e-mail: [nadezhda@cat.icp.ac.ru](mailto:nadezhda@cat.icp.ac.ru)

**БАСОВА Ирина Алексеевна**

Институт проблем переработки углеводородов  
СО РАН  
ул. Нефтезаводская, 54  
644040 Омск  
tel.: 8(381) 2 67 03 14  
fax.: 8(381) 2 64 61 56  
e-mail: [bia@incat.okno.ru](mailto:bia@incat.okno.ru)

**БАХАРЕВ Роман Витальевич**  
Химический факультет  
Московский государственный университет  
им. М.В.Ломоносова  
Ленинские горы, дом 1, строение 3, ГСП-2  
119992 Москва  
tel.: (495)9393498  
e-mail: [brv@kinet.chem.msu.ru](mailto:brv@kinet.chem.msu.ru)

**БАЧУРИХИН Александр Леонидович**  
Институт органической химии  
им. Н.Д.Зелинского РАН  
Ленинский проспект, 47  
119991, ГСП-1, Москва  
tel.: (495) 121-79-31  
fax: (495) 135-88-08  
e-mail: [Shao-kahn@yandex.ru](mailto:Shao-kahn@yandex.ru)

**БЕЗНОС Виктория Валентиновна**  
Донецкий национальный университет  
Университетская, 24  
83055 Донецк, Украина  
tel.: (+038)(062)3029277  
e-mail: [beznos\\_v@yahoo.com](mailto:beznos_v@yahoo.com)

**БЕЛКОВА Наталия Викторовна**  
Институт элементоорганических соединений  
им. А.Н. Несмеянова РАН  
Вавилова, 28  
119991 Москва  
tel.: (495)-1356448  
fax: (495)-1358550  
e-mail: [nataliabelk@ineos.ac.ru](mailto:nataliabelk@ineos.ac.ru)

**БЕЛОВ Геннадий Петрович**  
Институт проблем химической физики РАН  
проспект Академика Н.Н. Семенова, д. 1  
142432 Черноголовка, Московская обл.  
tel.: 096-522-2642  
fax: 096-515-5420  
e-mail: [gbelov@cat.icp.ac.ru](mailto:gbelov@cat.icp.ac.ru)

**БЕЛОКОПЫТОВ Юрий Васильевич**  
Национальный авиационный университет  
проспект Космонавта Комарова, 1  
03187 Киев, Украина  
tel.: 380-44-5224822  
e-mail: [shavrina@mao.kiev.ua](mailto:shavrina@mao.kiev.ua)

**БЕЛЬСКАЯ Ольга Борисовна**  
Институт проблем переработки углеводов  
СО РАН  
ул. Нефтезаводская, 54  
644040 Омск  
tel.: (381-2) 67 04 74  
e-mail: [obelska@incat.okno.ru](mailto:obelska@incat.okno.ru)

**БЕЛЯКОВА Зоя Васильевна**  
ГНЦ РФ ГНИИХТЭОС  
ш. Энтузиастов, 38  
111122 Москва  
tel.: (495) 6737258  
fax: (495) 6731323  
e-mail: [eos2004@inbox.ru](mailto:eos2004@inbox.ru)

**БЕНЬКО Елена Михайловна**  
химический факультет,  
Московский государственный университет  
им. М.В. Ломоносова  
Ленинские горы  
119899 Москва  
tel.: (495) 9394524  
fax: (495) 9394575  
e-mail: [benko@kge.msu.ru](mailto:benko@kge.msu.ru)

**БЕСПАЛОВА Наталия Борисовна**  
Объединенный центр разработок  
Ленинский проспект, 55, стр. 2  
119333 Москва  
tel.: (495) 730 61 01  
fax: (495) 730 61 02  
e-mail: [BespalovaNB@yrd.ru](mailto:BespalovaNB@yrd.ru)

**БИКБУЛАТОВ И.Х.**  
Филиал Уфимского государственного нефтяного  
технического университета  
проспект Октября, 2  
453118 Стерлитамак, Башкортостан  
tel.: (3473) 24-35-74  
fax: 24-24-08  
e-mail: [r\\_kadyrov@mail.ru](mailto:r_kadyrov@mail.ru)

**БОЕВА Ольга А.**  
РХТУ им. Д.И. Менделеева  
Миусская площадь, 9  
125047 Москва  
tel.: (495) 496-6938  
fax: (495) 490-8484  
e-mail: [olga\\_boeva@mail.ru](mailto:olga_boeva@mail.ru)

**БОЛТОЕВА Мария Юрьевна**  
Институт физической химии РАН  
Ленинский проспект, 31  
119991 Москва  
tel.: (495)335-17-30  
e-mail: [boltoeva@ipc.rssi.ru](mailto:boltoeva@ipc.rssi.ru)

**БОЛЬШАКОВ Андрей Михайлович**  
Институт общей и неорганической химии  
им. Н.С. Курнакова РАН  
Ленинский проспект, 31  
119991 Москва  
tel.: (495)9554822  
fax: (495) 9541279  
e-mail: [bolsh@igic.ras.ru](mailto:bolsh@igic.ras.ru)

**БОНДАРЕВА Валентина Михайловна**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
проспект Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
tel.: (383) 3 39 72 96  
fax: (383) 3 30 80 56  
e-mail: [valent@catalysis.ru](mailto:valent@catalysis.ru)

**БОРОНИН Андрей Иванович**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
проспект Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
tel.: (383) 3397310  
fax: (383) 3308056  
e-mail: [boronin@catalysis.ru](mailto:boronin@catalysis.ru)

**БРееВА Надежда Владимировна**  
РХТУ им. Д.И. Менделеева. каф. технологии  
изотопов и особо чистых веществ.  
Миусская пл. д., 9  
125047 Москва  
tel.: (495) 486-69-38  
e-mail: [n\\_breeva@mail.ru](mailto:n_breeva@mail.ru)

**БРИЗИЦКИЙ Олег Федорович**  
РФЯЦ-ВНИИЭФ  
проспект Мира, 21  
607182 Саров, Нижегородская обл.,  
tel. (833130) 46537

**БРОДСКИЙ Александр Рафаэлевич**  
Институт органического катализа и  
электрохимии им. Д.В. Сокольского МОН РК  
ул. Д. Кунаева, 142  
050010 Алматы, Казахстан  
tel.: 7(3272) - 917919  
fax: 7(3272)- 915722  
e-mail: [albrod@list.ru](mailto:albrod@list.ru)

**БРУК Лев Григорьевич**  
Московская государственная академия тонкой  
химической технологии им. М.В. Ломоносова  
проспект Вернадского, 86  
117571 Москва  
tel.: (495) 9368904  
fax: (495) 4348711  
e-mail: [lbruk@rol.ru](mailto:lbruk@rol.ru)

**БРЫЛЯКОВ Константин Петрович**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
проспект Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
tel.: (383)3306877  
fax: (383)3308056  
e-mail: [bryliako@catalysis.ru](mailto:bryliako@catalysis.ru)

**БУРДЕЙНАЯ Татьяна Николаевна**  
Институт нефтехимического синтеза  
им. А.В. Топчиева РАН  
Ленинский проспект, 29  
119991 Москва  
tel.: (095)955 42 71  
fax: (095)230 22 24  
e-mail: [tretjakov@ips.ac.ru](mailto:tretjakov@ips.ac.ru)

**БУРОВА Мария Викторовна**  
Московский государственный университет  
им. М.В.Ломоносова  
Ленинские горы, д. 1, стр. 9  
119992 Москва  
tel.: (495) 939-3278  
fax: (495) 939-3278  
e-mail: [mvburova@mail.ru](mailto:mvburova@mail.ru)

**БУХТИЯРОВ Валерий Иванович**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
проспект Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
tel.: (383)3306771  
fax: (383)3308056  
e-mail: [vib@catalysis.ru](mailto:vib@catalysis.ru)

**БЫСТРОВА О.С.**  
РХТУ им. Д.И. Менделеева  
Миусская площадь, 9  
125047 Москва  
tel.: (495) 496-6938  
fax: (495) 490-8484  
e-mail: [bystrov@mail333.com](mailto:bystrov@mail333.com)

**БЫЧЕК Евгений Алексеевич**  
ООО «РОСЭКО»,  
Тольятти, Самарской обл.  
tel.: (8462)- 2674413  
e-mail: [1707-fesik@mail.ru](mailto:1707-fesik@mail.ru)

**БЫЧКОВ Виктор Юрьевич**  
Институт химической физики РАН  
ул. Косыгина, 4  
117334 Москва  
tel.: (095)939-75-47  
e-mail: [bychkov@center.chph.ras.ru](mailto:bychkov@center.chph.ras.ru)

**ВАНИНА Кафия Мубаракновна**  
НПЗ ЗАО "ТАИФ-НК"  
Мурадыяна 34  
423570 Нижнекамск, Татарстан  
tel.: (8555) 490126  
fax: (8555) 490125  
e-mail: [Vanina\\_KM@taifnk.ru](mailto:Vanina_KM@taifnk.ru)

**ВАРФОЛОМЕЕВ Сергей Дмитриевич**  
Московский государственный университет  
им. М.В.Ломоносова  
Химический факультет  
Ленинские горы, ГСП-3,  
119899 Москва  
tel.: (495)939-35-80  
e-mail: [sdvarf@enz.chem.msu.ru](mailto:sdvarf@enz.chem.msu.ru)

**ВЕРНИКОВСКАЯ Надежда Викторовна**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
проспект Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
tel.: (383)3397558  
e-mail: [vernik@catalysis.nsk.su](mailto:vernik@catalysis.nsk.su)

**ВИЛЬДАНОВА Рушана Флоридовна**  
Институт нефтехимии и катализа РАН  
проспект Октября, 141  
450075 Уфа, Башкортостан  
tel.: (347) 2313527  
fax: (347) 2312750  
e-mail: [lmk@anrb.ru](mailto:lmk@anrb.ru)

**ВОВК Евгений Иванович**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
проспект Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
tel.: (383) 3397286  
e-mail: [ev@catalysis.ru](mailto:ev@catalysis.ru)

**ВОДЯНКИНА Ольга Владимировна**  
Томский государственный университет  
проспект Ленина, 36  
634050 Томск  
tel.: (3822) 420386  
fax: (3822) 529895  
e-mail: [vodyankina\\_o@mail.ru](mailto:vodyankina_o@mail.ru)

**ВОЕВОДСКАЯ Елена Александровна**  
РХТУ им. Д.И. Менделеева  
Миусская площадь, 9  
125047 Москва  
tel.: (495) 679 34 05  
fax: (495) 679 34 05  
e-mail: [Elena\\_Voevodskay@mail.ru](mailto:Elena_Voevodskay@mail.ru)

**ВОЛОГЖАНИН Павел Александрович**  
Рязанский государственный университет  
Ул. Свободы, д. 46  
390000 Рязань  
tel.: (0912) 280580  
e-mail: [chem@tc.ryazan.ru](mailto:chem@tc.ryazan.ru)

**ВОЛКОВА Галина Георгиевна**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
проспект Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
tel.: (383) 339 7289  
e-mail: [ggvolkova@catalysis.ru](mailto:ggvolkova@catalysis.ru)

**ВОЛНИНА Эльвира Александровна**  
Институт нефтехимического синтеза  
им. А.В. Топчиева РАН  
Ленинский проспект, 29  
119991 Москва  
tel.: (495)955-42-92  
fax: (7-495)230-22-64  
e-mail: [volnina@ips.ac.ru](mailto:volnina@ips.ac.ru)

**ВОЛОГДИН Николай Владимирович**  
Институт элементоорганических соединений  
им. А.Н. Несмеянова РАН  
Вавилова, 28  
119991 Москва  
tel.: (495)1359337  
e-mail: [nvologdin@ineos.ac.ru](mailto:nvologdin@ineos.ac.ru)

**ВОРОНЦОВА Ирина Константиновна**  
НИФХИ им. Л.Я. Карпова  
Воронцово поле, д.10  
105064 Москва  
tel.: (495) 917-78-70  
e-mail: [son@cc.nifhi.ac.ru](mailto:son@cc.nifhi.ac.ru)

**ВОСМЕРИКОВ Александр Владимирович**  
Институт химии нефти СО РАН  
Академический проспект, 3  
634021 Томск  
tel.: (382 2) 49 10 21  
fax: (382 2) 49 14 57  
e-mail: [pika@ipc.tsc.ru](mailto:pika@ipc.tsc.ru)

**ГАВРИЛОВ Владимир Юрьевич**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
проспект Академика Лаврентьева 5  
630090 Новосибирск  
tel.: (383) 3309304  
e-mail: [gavrilov@catalysis.ru](mailto:gavrilov@catalysis.ru)

**ГАВРИЛОВ К.Н.**  
Рязанский государственный педагогический  
университет им. С.А. Есенина  
ул. Свободы, 46  
Рязань  
e-mail: [chem@rspu.ryazan.ru](mailto:chem@rspu.ryazan.ru)

**ГАВРИЛОВА Елена Владимировна**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
проспект Академика Лаврентьева 5  
630090 Новосибирск  
tel. (383) 3306222  
fax: (383) 3308056  
e-mail: [lana.gavrilova@gmail.com](mailto:lana.gavrilova@gmail.com)

**ГАВРИЧКОВ Алексей Александрович**  
Московский физико-технический институт  
Первомайская, 30/1  
141700 Долгопрудный  
e-mail: [alex@bio.mipt.ru](mailto:alex@bio.mipt.ru)

**ГАГИЕВА Светлана Черменовна**  
Московский государственный университет  
им. М.В.Ломоносова  
Ленинские горы  
199992 Москва  
tel.: (495)1350059  
fax: (495)1356356  
e-mail: [sgagieva@yandex.ru](mailto:sgagieva@yandex.ru)

**ГАЕВСКАЯ Татьяна Анатольевна**  
Национальный авиационный университет  
проспект Космонавта Комарова, 1  
03058 Киев, Украина  
tel.: 8-044-4973354  
e-mail: [ied@nau.edu.ua](mailto:ied@nau.edu.ua)

**ГАЗИЗОВА Айжан Долдашевна**  
Институт органического катализа и  
электрохимии им.Д.В.Сокольского МОН РК  
ул. Кунаева, 142  
480100 Алматы, Казахстан  
tel.: (3272) 916826  
fax: (3272) 915-722  
e-mail: [orgcat@nursat.kz](mailto:orgcat@nursat.kz)

**ГАЙДАЙ Наталия Александровна**  
Институт органической химии  
им. Н.Д. Зелинского РАН  
Ленинский проспект, 47  
119991 Москва  
tel.: (495)1354147  
fax: (495)1355328  
e-mail: [gaidai@mail.ioc.ac.ru](mailto:gaidai@mail.ioc.ac.ru)

**ГАЛИЕВ Рустем Фаузорович**  
ОАО "Салаватнефтеоргсинтез"  
453256 Салават-6, Татарстан  
tel.: (34763)92740  
fax: (3472)53-39-22  
e-mail: [galiev@e-mail.ru](mailto:galiev@e-mail.ru)

**ГАЛЯУТДИНОВА Регина Римовна**  
Институт нефтехимии и катализа РАН  
проспект Октября 141  
450075 Уфа, Башкортостан  
tel.: 8(3472)312750  
fax: 8(3472)312750  
e-mail: [ink@anrb.ru](mailto:ink@anrb.ru)

**ГАНТМАН Михаил Геннадьевич**  
Московский государственный университет  
им. М.В. Ломоносова  
Химический факультет  
Ленинские Горы, д.1, стр. 3  
119922 Москва  
tel.: (495) 939-34-98  
e-mail: [Mike\\_Gantman@mail.ru](mailto:Mike_Gantman@mail.ru)

**ГАРЕЕВ А.П.**  
Институт органической химии УНЦ РАН  
проспект Октября, 71  
450054 г. Уфа, Башкортостан  
tel.: (3472) 35-60-96  
e-mail: [gip@anrb.ru](mailto:gip@anrb.ru)

**ГЕХМАН Александр Ефимович**  
Институт общей и неорганической химии  
им. Н.С. Курнакова РАН  
Ленинский проспект, 31  
119991 Москва  
fax: (495) 9541279  
e-mail: [Gekhman@igic.ras.ru](mailto:Gekhman@igic.ras.ru)

**ГЛАДКОВА Екатерина Витальевна**  
Ивановский государственный  
химико-технологический университет  
пр.Ф. Энгельса, 7  
153000 Иваново  
tel.: (0932)327397  
e-mail: [physchem@isuct.ru](mailto:physchem@isuct.ru)

**ГОЛОДОВ Валентин Александрович**  
Казахский национальный университет  
им. аль-Фараби  
ул. Карасай батыра, 95а  
005012 Алматы, Казахстан  
tel.: (3272)67-58-44  
fax: (3272)67-59-06  
e-mail: [rinctm@kazsu.kz](mailto:rinctm@kazsu.kz)

**ГОЛОСМАН Евгений Зиновьевич**  
ОАО НИАП  
Кирова, 11  
301650 Новомосковск, Тульская обл.  
tel.: (4876) 271541  
fax: (4876) 271661  
e-mail: [gez@novomoskovsk.ru](mailto:gez@novomoskovsk.ru)

**ГОЛУБИНА Елена Владимировна**  
Химический факультет, Московский  
государственный университет  
им. М.В. Ломоносова  
Ленинские горы, дом 1,  
стр. 9, ГСП-2  
119992 Москва  
tel.: (495)9393337  
fax: (495)9394575  
e-mail: [golubina@kge.msu.ru](mailto:golubina@kge.msu.ru)

**ГОРОДЕЦКИЙ Владимир Владимирович**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
проспект Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
tel.: (383) 339-73-15  
fax: (383) 334-30-56  
e-mail: [gorodetsk@catalysis.ru](mailto:gorodetsk@catalysis.ru)

**ГОРОДСКИЙ Сергей Николаевич**  
Московская академия тонкой химической  
технологии им. М.В.Ломоносова  
проспект Вернадского, 86  
119751 Москва  
tel.: (495) 4348641  
fax: (495) 4347111  
e-mail: [Gorodsky@yandex.ru](mailto:Gorodsky@yandex.ru)

**ГРЕБЕНЩИКОВ Илья Николаевич**  
ОАО "ВНИИНефтехим"  
Железнодорожный пр., 40  
192148 Санкт-Петербург  
tel.: (812)-5604374  
fax: (812)-5606678  
e-mail: [grebil@freemail.ru](mailto:grebil@freemail.ru)

**ГРИГОРЬЕВ Антон Юрьевич**  
Институт нефтехимического синтеза  
им. А.В. Топчиева РАН  
Ленинский проспект, 29  
119991 Москва  
tel.: (495)955 41 76  
fax: (495)230 22 24  
e-mail: [mushina@ips.ac.ru](mailto:mushina@ips.ac.ru)

**ГРИГОРЬЕВА Нелли Геннадиевна**  
Институт нефтехимии и катализа РАН  
проспект Октября 141  
450075 Уфа, Башкортостан  
tel.: (3472) 31-27-50  
fax: (3472) 312750  
e-mail: [ink@anrb.ru](mailto:ink@anrb.ru)

**ГУБАЙДУЛЛИН Ирек Марсович**  
Институт нефтехимии и катализа РАН  
проспект Октября, 141  
450075 Уфа, Башкортостан  
tel.: (3472)-313544  
fax: (3472)-312750  
e-mail: [irekmars@mail.ru](mailto:irekmars@mail.ru)

**ГУЛЯЕВ Константин Станиславович**  
Омский государственный университет  
проспект Мира 55а  
644077 Омск  
e-mail: [Walker@nsn.surgutneftegas.ru](mailto:Walker@nsn.surgutneftegas.ru)

**ГУМЕРОВ Асхат Мухаметзянович**  
Казанский государственный технологический  
университет,  
каф. химической кибернетики  
ул. К. Маркса, 68  
420015 Казань, Татарстан  
tel.: (843) 296 1755  
e-mail: [gumerov\\_a@mail.ru](mailto:gumerov_a@mail.ru)

**ГУРЬЕВ Юрий Владимирович**  
Московский государственный университет  
им. М.В. Ломоносова  
Химический факультет  
Ленинские Горы, д.1, стр. 3  
119922 Москва  
tel.: (495) 939-20-54  
fax: (495) 9328846  
e-mail: [yuragur@phys.chem.msu.ru](mailto:yuragur@phys.chem.msu.ru)

**ГУСЕВ Олег Владимирович**  
Институт элементоорганических соединений  
им. А.Н. Несмеянова РАН  
ул. Вавилова, 28  
119991 Москва  
tel.: (495) 1359337  
fax: (495) 1355085  
e-mail: [gusev@ineos.ac.ru](mailto:gusev@ineos.ac.ru)

**ДАВЛЕТБАЕВА Ильдия Муллаяновна**  
Казанский государственный технологический  
университет  
ул. К. Маркса, 68  
420015 Казань Татарстан  
tel.: (843) 2314214  
e-mail: [Gumerov\\_a@mail.ru](mailto:Gumerov_a@mail.ru)

**ДАМИНЕВ Рустем Рифович**  
Уфимский государственный нефтяной  
технический университет,  
Стерлитамакский филиал  
проспект Октября, 2  
453118 Стерлитамак, Башкортостан  
tel.: (3473)24-33 88  
fax: (3473)24 24 08  
e-mail: [r\\_kadyrov@mail.ru](mailto:r_kadyrov@mail.ru)

**ДАНИЛОВА Ирина Геннадьевна**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
проспект Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
tel.: (383)-339-73-59  
e-mail: [danig@catalysis.ru](mailto:danig@catalysis.ru)

**ДАНИЛОВА Марианна Михайловна**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
проспект Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
tel.: (383) 3308356  
e-mail: [sabirova@catalysis.ru](mailto:sabirova@catalysis.ru)

**ДЕНИСОВ Сергей Петрович**  
Завод автомобильных катализаторов Уральского  
электрохимического комбината (ФГУП УЭХК)  
ул. Дзержинского, 2  
624130 Новоуральск  
Свердловской обл.  
tel.: (34370) 5 76 28;  
fax: (34370) 57647  
e-mail: [uvm88@ueip.ru](mailto:uvm88@ueip.ru)

**ДЕРГАЧЕВ Александр Александрович**  
Институт органической химии  
им. Н.Д. Зелинского РАН  
Ленинский проспект, 47  
119991 Москва  
tel.: (495)137-70-98  
e-mail: [mik@ioc.ac.ru](mailto:mik@ioc.ac.ru)

**ДЖАНИБЕКОВ Назиль  
Фазиль оглы**  
Институт нефтехимических процессов  
Национальной академии наук Азербайджана  
проспект Ходжалы, 30  
AZ 1025 Баку Азербайджан  
tel.: 99412-4904204  
fax: 99412-4904204  
e-mail: [fizulin52@rambler.ru](mailto:fizulin52@rambler.ru)

**ДИДЕНКО ОЛЬГА З.**  
Институт физической химии  
им. Л. В. Писаржевского НАН Украины  
проспект Науки, 31  
03028 Киев, Украина  
tel.: +38044 5256775  
fax: +38044 5256216  
e-mail: [mkantserova@ukr.net](mailto:mkantserova@ukr.net)

**ДМИТРИЕВ Дмитрий Викторович**  
Московская государственная академия тонкой  
химической технологии им. М.В. Ломоносова  
проспект Вернадского, 86  
117571 Москва  
tel.: (495)4348141  
fax: (095)4348711  
e-mail: [dmitriev.dima@gmail.com](mailto:dmitriev.dima@gmail.com)

**ДОЛУДА Валентин Юрьевич**  
Тверской государственный технический  
университет  
наб. А. Никитина, 22  
170026 Тверь  
tel.: +74822449348  
fax: +74822449317  
e-mail: [sulman@online.tver.ru](mailto:sulman@online.tver.ru)

**ДОНСКОЙ Дмитрий Кузьмич**  
Президиум СПбНЦ РАН  
Университетская наб., 5  
199034, Санкт-Петербург  
tel.: (812)328 30 12  
fax: (812)328 37 87  
e-mail: [dkd@spbrc.nw.ru](mailto:dkd@spbrc.nw.ru)

**ЕВСТИГНЕЕВА Елена Михайловна**  
Московская государственная академия тонкой  
химической технологии им. М.В. Ломоносова  
проспект Вернадского, 86  
117571 Москва  
tel.: (495)4348141  
fax: (495)4348711  
e-mail: [eme2003@list.ru](mailto:eme2003@list.ru)

**ЕГОРОВА Екатерина Владимировна**  
Московская государственная академия тонкой  
химической технологии им. М.В. Ломоносова  
проспект Вернадского, 86  
117571 Москва  
tel.: (495) 246-48-23  
fax: (495) 434-87-11  
e-mail: [nhsigt@mitht.ru](mailto:nhsigt@mitht.ru)

**ЕЛОХИН Владимир Иванович**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
проспект Академика Лаврентева, 5  
630090 Новосибирск  
tel.: (383)309770  
fax: (383)308056  
e-mail: [elokhin@catalysis.ru](mailto:elokhin@catalysis.ru)

**ЕМЕЛЬЯНОВА Валентина Степановна**  
Научно исследовательский институт новых  
химических технологий и материалов  
Карасай батыра 95а  
480012 Алматы, Казахстан  
tel.: (3272)-69-55-91  
fax: (3272)-63-56-80  
e-mail: [rinctm@kazsu.kz](mailto:rinctm@kazsu.kz)

**ЕРЕМИНА Юлия Владимировна**  
Самарский государственный технический  
университет  
Каф. Химическая технология  
переработки нефти и газа  
Молодогвардейская, 244  
443100 Самара  
tel.: (846)242-35-80  
fax: (846)242-35-80  
e-mail: [htpng-samgtu@mail.ru](mailto:htpng-samgtu@mail.ru)

**ЕРМИЛОВА Маргарита Мееровна**  
Институт нефтехимического синтеза  
им. А.В. Топчиева РАН  
Ленинский проспект, 29  
119991 Москва  
tel.: (495)9554378  
fax: (495)2302224  
e-mail: [ermilova@ips.ac.ru](mailto:ermilova@ips.ac.ru)

**ЖАВОРОНКОВА Ксения Николаевна**

Российский химико-технологический  
университет им. Д.И. Менделеева  
Миусская площадь, 9  
125047 Москва  
tel.: (495) 496-69-38  
fax: (495) 490-75-23  
e-mail: [lija7@cityline.ru](mailto:lija7@cityline.ru)

**ЖИЖИНА Елена Георгиевна**

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
проспект Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
tel.: (383) 3306063  
fax: (383) 3308056  
e-mail: [zhzh@catalysis.ru](mailto:zhzh@catalysis.ru)

**ЗАВЕЛЁВ Денис Ефимович**

Институт нефтехимического синтеза  
им. А.В. Топчиева РАН  
Ленинский просп., 29  
119994 Москва  
tel.: (495) 9554222  
e-mail: [metalian@mail.ru](mailto:metalian@mail.ru), [metalian@ips.ac.ru](mailto:metalian@ips.ac.ru)

**ЗАКИРОВА Альфия Габдрахмановна**

Институт нефтехимического синтеза  
им. А.В. Топчиева РАН  
Ленинский проспект, 29  
119991 Москва  
tel.: (495) 955 42 71  
fax: (495) 230 22 24  
e-mail: [tretjakov@ips.ac.ru](mailto:tretjakov@ips.ac.ru)

**ЗАХАРЧЕНКО Николай Иванович**

Национальный аэрокосмический университет  
им. Н.Е. Жуковского  
Чкалова, 17  
61070 Харьков, Украина  
tel.: 44-23-58  
e-mail: [zakharni@mail.ru](mailto:zakharni@mail.ru)

**ЗЕНКОВЕЦ Галина Алексеевна**

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
проспект Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
tel.: (383)3308762  
e-mail: [zenk@catalysis.ru](mailto:zenk@catalysis.ru)

**ЗИННУРОВА Регина Адиковна**

Институт нефтехимии и катализа РАН  
проспект Октября, 141  
450075 Уфа, Башкортостан  
e-mail: [volodya@ufacom.ru](mailto:volodya@ufacom.ru)

**ИВАНОВ Сергей Витальевич**

Национальный авиационный университет  
просп. Космонавта Комарова, 1  
03058 Киев, Украина  
tel.: 8-044-4973354  
e-mail: [ied@nau.edu.ua](mailto:ied@nau.edu.ua)

**ИВАНОВА Ирина Игоревна**

Московский государственный университет  
им. М.В. Ломоносова  
Ленинские горы  
119899 Москва  
tel.: (495)939-35-70  
fax: (495)9328846  
e-mail: [IIvanova@phys.chem.msu.ru](mailto:IIvanova@phys.chem.msu.ru)

**ИВАНОВА Авигея Николаевна**

Институт проблем химической физики РАН  
проспект Академика Н.Н. Семенова, д. 1  
Черноголовка Московской обл.  
tel.: (096) 522 5560  
e-mail: [ivanova@icp.ac.ru](mailto:ivanova@icp.ac.ru)

**ИВАНЧЕВ Сергей Степанович**

Санкт-Петербургский филиал Института  
катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
проспект Добролюбова, 14  
197198 Санкт-Петербург  
tel.: (812) 2380890  
fax: (812) 2330002  
e-mail: [ivanchev@SM2270.spb.edu](mailto:ivanchev@SM2270.spb.edu)

**ИЗМЕР Вячеслав Валерьевич**

Московский государственный университет  
им. М.В. Ломоносова  
Химический факультет  
Ленинские Горы, д.1, стр. 3  
119922 Москва  
tel.: (495) 939-47-54  
e-mail: [izmer\\_slava@mail.ru](mailto:izmer_slava@mail.ru)

**ИСМАГИЛОВ Зинфер Ришатович**

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
проспект Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
tel.: (383) 3306219  
fax: (383) 3397352  
e-mail: [zri@catalysis.ru](mailto:zri@catalysis.ru)

**ИСУПОВА Любовь Александровна**

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
проспект Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
tel.: (383)3308763  
fax: (383)3308763  
e-mail: [isupova@catalysis.ru](mailto:isupova@catalysis.ru)

**ИТКУЛОВА Шолпан Сембаевна**  
Институт органического катализа и  
электрохимии им. Д.В.Сокольского МОН РК  
ул. Д. Кунаева, 142  
050010 Алматы, Казахстан  
tel.: 8-3272-916826  
fax: 8-3272-915722  
e-mail: [itkulova@nursat.kz](mailto:itkulova@nursat.kz)

**КАГАН Дмитрий Наумович**  
Институт высоких температур РАН  
ул. Ижорская, 13/19  
125412 Москва  
tel.: (495) 485 91 45  
fax: (495) 485 91 45  
e-mail: [d.n.kagan@mtu-net.ru](mailto:d.n.kagan@mtu-net.ru)

**КАДИРБЕКОВ Кайрат Адырбекович**  
ДГП Институт химических наук  
им. А.Б. Бектурова  
ул. Уалиханова, 106  
050010 Алматы  
tel.: (8-3272) 915305  
fax: (8-3272)915305  
e-mail: [kkairati@mail.ru](mailto:kkairati@mail.ru)

**КАЗАНСКИЙ Владимир Борисович**  
Институт органической химии  
им. Н.Д. Зелинского РАН  
Ленинский проспект, 47  
117913 Москва  
tel.: (495)137 74 00  
e-mail: [vbk@ioc.ac.ru](mailto:vbk@ioc.ac.ru)

**КАЗИМИРОВ Виктор Николаевич**  
ЗАО "ШАГ"  
Карманицкий пер., д.9, оф. 501А  
119002 Москва  
tel.: (495)956-1309  
fax: (495)956-1310  
e-mail: [vkazimirov@aurus.ru](mailto:vkazimirov@aurus.ru)

**КАИЧЕВ Василий Васильевич**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
проспект Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
tel.: (383) 3397286  
fax: (383) 3308056  
e-mail: [vvk@catalysis.ru](mailto:vvk@catalysis.ru)

**КАЛЯГИН Юрий Г.**  
Московский государственный университет  
им. М.В. Ломоносова  
Ленинские горы  
119899 Москва  
tel.: (495)939-35-70  
fax: (495)9328846  
e-mail: [IIvanova@phys.chem.msu.ru](mailto:IIvanova@phys.chem.msu.ru)

**КАНЦЕРОВА Марина Рашидовна**  
Институт физической химии  
им. Л. В. Писаржевского НАН Украины  
проспект Науки, 31  
03028 Киев, Украин  
tel.: +38044 5256775  
fax: +38044 5256216  
e-mail: [mkantserova@ukr.net](mailto:mkantserova@ukr.net)

**КАПУСТИН Алексей Евгеньевич**  
Приазовский государственный технический  
университет  
Университетская, 7  
87500 Мариуполь, Украина  
tel.: +38-0629-316522  
fax: +38-0629-316599  
e-mail: [000044@pstu.edu](mailto:000044@pstu.edu)

**КАРНАУХ Анна Ароновна**  
Институт проблем химической физики РАН  
проспект Академика Н.Н.Семенова, д. 1  
Черноголовка Московская обл.  
tel.: (096) 522 5560  
e-mail: [karnau@icp.ac.ru](mailto:karnau@icp.ac.ru)

**КАЧЕВСКИЙ Станислав Андреевич**  
Химический факультет,  
Московский государственный университет  
им. М.В. Ломоносова  
Ленинские Горы, д.1, стр. 9  
119899 Москва  
tel.: (495)939-33-37  
e-mail: [kachevskysa@kge.msu.ru](mailto:kachevskysa@kge.msu.ru)

**КИПНИС Михаил Аронович**  
Институт нефтехимического синтеза  
им. А.В. Топчиева РАН, Москва  
Ленинский проспект 29  
119991 Москва  
tel.: (495)-955-41-37  
fax: (495)-230-22-24  
e-mail: [kipnis@ips.ac.ru](mailto:kipnis@ips.ac.ru)

**КИСЕЛЕВА Ольга Ивановна**  
Химический факультет,  
Московский государственный университет  
им. М.В. Ломоносова  
Ленинские Горы, д.1, стр. 9  
119899 Москва  
tel.: (495)9393498  
e-mail: [oik1980@mail.ru](mailto:oik1980@mail.ru)

**КЛИМОВ Олег Владимирович**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
проспект Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
tel.: (383) 3309827  
fax: (383) 3308056  
e-mail: [klm@catalysis.ru](mailto:klm@catalysis.ru)

**КНИЖНИК Андрей Александрович**

ООО Кинтех  
пл. Курчатова 1.  
123182 Москва  
e-mail: [knizhnik@kintech.ru](mailto:knizhnik@kintech.ru)

**КОБЯКОВА Надежда Ксенофоновна**

ФГУП "НИИ полимеров"  
606000 Дзержинск Нижегородской обл.  
tel.: (8313)25-51-43, доб.3-16  
fax: (8313)26-13-18  
e-mail: [niip@kis.ru](mailto:niip@kis.ru)

**КОГАН Виктор Миронович**

Институт органической химии  
им. Н.Д. Зелинского РАН  
Ленинский проспект, 47  
117913 Москва  
tel.: (495) 1358910  
fax: (495) 1355328  
e-mail: [kogan@gagarinclub.ru](mailto:kogan@gagarinclub.ru)

**КОЗЛОВА Екатерина Александровна**

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
проспект Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
tel.: (383) 3331617  
fax: (383) 3331617  
e-mail: [kozlova@catalysis.ru](mailto:kozlova@catalysis.ru)

**КОКЛИН Алексей Евгеньевич**

Институт органической химии  
им. Н.Д.Зелинского РАН  
Ленинский проспект, 47  
119991 Москва  
tel.: (495) 135-64-26  
e-mail: [akok@yandex.ru](mailto:akok@yandex.ru)

**КОЛДОБСКИЙ Григорий Исаакович**

Санкт-Петербургский государственный  
технологический институт  
Московский проспект, 26  
198013 Санкт-Петербург,  
e-mail: [koldobsk@lti-gti.ru](mailto:koldobsk@lti-gti.ru)

**КОНУСПАЕВ Сапаркали Ретаевич**

Институт химических наук им. А.Б. Бектурова  
МОН РК  
Ш.Уалиханова 106  
050100 Алматы, Казахстан  
tel.: (3272) 91-53-05  
fax: (3272) 91-53-05  
e-mail: [srkonuspayev@mail.ru](mailto:srkonuspayev@mail.ru)

**КОПТЮГ Игорь Валентинович**

Международный томографический  
центр СО РАН  
Институтская, 3А  
630090 Новосибирск  
tel.: (383) 3333561  
fax: (383) 3331399  
e-mail: [koptyug@tomo.nsc.ru](mailto:koptyug@tomo.nsc.ru)

**КОРНАУХОВА Наталья Алексеевна**

Институт органического катализа и  
электрохимии им. Д.В. Сокольского МОН РК  
ул. Д. Кунаева, 142  
050010 Алматы, Казахстан  
tel.: (3272) 916790  
e-mail: [nelly\\_zakarina@rambler.ru](mailto:nelly_zakarina@rambler.ru)

**КОРОБИЦЫНА Людмила Леонидовна**

Институт химии нефти СО РАН  
пр. Академический, 3  
634021 Томск  
tel.: (3822)492491  
fax:(3822)491457  
e-mail: [kll@ipc.tsc.ru](mailto:kll@ipc.tsc.ru)

**КОРОЛЕВ Сергей Викторович**

ООО «ПолиОм»  
Омск  
tel.: (3812) 67-30-10  
fax: (3812) 67-30-10  
e-mail: [kvalv@rambler.ru](mailto:kvalv@rambler.ru)

**КОРОТКОВ Александр Валерьевич**

Химический факультет,  
Московский государственный университет  
им. М.В. Ломоносова  
Ленинские Горы, д.1, стр. 9  
119899 Москва  
tel.: (495) 9393337  
e-mail: [zero1979@list.ru](mailto:zero1979@list.ru)

**КОРЧАК Владимир Николаевич**

Институт химической физики  
им. Н.Н. Семенова РАН  
ул. Косыгина 4  
119991 Москва  
fax: (495) 939 71 68  
e-mail: [Korchak@Center.chph.ras.ru](mailto:Korchak@Center.chph.ras.ru)

**КОСКИН Антон Павлович**

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
проспект Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
tel.(383) 3306222  
fax: (383) 3308056  
e-mail: [ktony@ngs.ru](mailto:ktony@ngs.ru)

**КОСМАМБЕТОВА Гульнара Радиевна**  
Институт физической химии  
им. Л.В. Писаржевского  
НАН Украины  
проспект Науки, 31  
03028 Киев Украина  
tel.: +38044 5256775  
fax: +38044 5256216  
e-mail: [kosmambetova@yahoo.co.uk](mailto:kosmambetova@yahoo.co.uk)

**КОТЕЛЬНИКОВ Георгий Романович**  
ОАО НИИ «Ярсинтез»,  
проспект Октября, 88  
150040 Ярославль  
tel.: (085) 2 27 56 77  
fax: (085) 2 55 08 78  
e-mail: [yarsintez@yaroslavl.ru](mailto:yarsintez@yaroslavl.ru); [postprof@mail.ru](mailto:postprof@mail.ru)

**КРАЕВ Юрий Львович**  
ОАО "ВНИИНефтехим"  
Железнодорожный пр., 40  
192148 Санкт-Петербург  
tel.: (812) 560-67-91  
fax: (812) 560-56-74  
e-mail: [kraev3000@mail.ru](mailto:kraev3000@mail.ru)

**КРУГЛОВА Мария Александровна**  
ОАО НИАП  
Кирова, 11  
301650 Новомосковск  
tel.: 84876222114  
fax: 84876271661  
e-mail: [gez@novomoskovsk.ru](mailto:gez@novomoskovsk.ru)

**КРЫЛОВА Ирина Владимировна**  
Химический факультет,  
Московский государственный университет  
им. М.В. Ломоносова  
Ленинские горы, д.1, стр.3  
119992 Москва  
tel.: (495) 939-33-22  
fax: (495) 939-45-75  
e-mail: [krylova@kge.msu.ru](mailto:krylova@kge.msu.ru)

**КРЫЛОВ Олег Валентинович**  
Институт химической физики  
им. Н.Н.Семенова РАН  
ул. Косыгина 4  
119991 Москва  
fax: (495) 939 74 49  
e-mail: [Korchak@Center.chph.ras.ru](mailto:Korchak@Center.chph.ras.ru)

**КРЮКОВА Галина Николаевна**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
проспект Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
tel.: (383)3397438  
e-mail: [gkryu@mail.ru](mailto:gkryu@mail.ru)

**КУЗНЕЦОВ Борис Николаевич**  
Институт химии и химической  
технологии СО РАН  
Академгородок  
660036 Красноярск  
tel.: (3912) 494894  
fax: (3912) 439342  
e-mail: [bnk@icct.ru](mailto:bnk@icct.ru), [inm@icct.ru](mailto:inm@icct.ru)

**КУЗНЕЦОВА Татьяна Георгиевна**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
проспект Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
tel.: 383 330 87 64  
e-mail: [tgkuzn@catalysis.nsk.su](mailto:tgkuzn@catalysis.nsk.su)

**КУЗЬМИН Алексей Евгеньевич**  
Институт нефтехимического синтеза  
им. А.В. Топчиева РАН  
Ленинский просп., 29  
119991 Москва  
tel.: (495) 9554152  
e-mail: [kuzmin@ips.ac.ru](mailto:kuzmin@ips.ac.ru)

**КУЗЬМИН Валерий Александрович**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
проспект Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
tel.: +7 383 340 94 91  
e-mail: [kva@catalysis.nsk.su](mailto:kva@catalysis.nsk.su)

**КУЗЬМИНА Раиса Ивановна**  
Саратовский государственный университет  
Астраханская, 83, корпус 1  
410026 Саратов  
tel.: 8452525007  
fax: 8452271491  
e-mail: [kuzminaraisa@mail.ru](mailto:kuzminaraisa@mail.ru)

**КУЗЬМИЧ Ирина Витальевна**  
Киевский национальный университет  
им. Тараса Шевченко  
Владимирская, 60  
01033 Киев, Украина  
tel.: 044-2393228  
e-mail: [kuzmichirina@ukr.net](mailto:kuzmichirina@ukr.net)

**КУКУЕВА Виталина Витальевна**  
Институт пожарной безопасности  
Онопrienко, 8  
18034 Черкассы, Украина  
tel.: (380472) 55-09-71  
fax: (380472) 55-09-71  
e-mail: [kukueva@yahoo.com](mailto:kukueva@yahoo.com)

**КУКУШКИН Сергей Арсеньевич**  
Институт проблем машиноведения РАН  
Васильевский остров, Большой проспект, 61  
199178 Санкт Петербург  
tel.: (812) 321-47-84  
fax: (812) 321-47-71  
e-mail: [ksa@phase.ipme.ru](mailto:ksa@phase.ipme.ru)

**КУРИНА Лариса Николаевна**  
Томский государственный университет  
проспект Ленина, 36  
634050 Томск  
tel.: (3822) 420386  
fax: (3822) 529895  
e-mail: [ala@inet.tsu.ru](mailto:ala@inet.tsu.ru)

**КУШКО Андрей Олегович**  
Национальный технический университет  
Украины  
проспект Победы 37, корпус 4  
03056 Киев, Украина  
tel.: 380 44 454-9889  
e-mail: [kushko@xtf.ntu-kpi.kiev.ua](mailto:kushko@xtf.ntu-kpi.kiev.ua)

**ЛАВРЕНОВ Александр Валентинович**  
Институт проблем переработки углеводов  
СО РАН  
ул. Нефтезаводская, 54  
644040 Омск  
tel.: (3812) 67 03 14  
e-mail: [lavr@incat.okno.ru](mailto:lavr@incat.okno.ru)

**ЛАПИДУС Альберт Львович**  
Институт органической химии  
им. Н.Д. Зелинского РАН  
Ленинский проспект, 47  
117913 Москва  
tel.: (495) 938 3675  
fax: (495) 135-53-03  
e-mail: [albert@ioc.ac.ru](mailto:albert@ioc.ac.ru)

**ЛАРИОНОВ Евгений Владимирович**  
Санкт-Петербургский государственный  
университет  
Петродворец, Университетский пр. 26  
198504 Санкт-Петербург  
tel.: (821) 4284078  
e-mail: [bv666@bk.ru](mailto:bv666@bk.ru)

**ЛАРИЧЕВ Юрий Васильевич**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
проспект Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
tel.: (383) 2 34 17 71  
fax: (383) 2 34 30 56  
e-mail: [larichev@catalysis.ru](mailto:larichev@catalysis.ru)

**ЛЕДЕНЕВ Игорь Александрович**  
Институт коллоидной химии и химии воды  
им. А.В. Думанского НАН Украины  
проспект Вернадского 42  
03680 Киев Украина  
tel.: 380 44 424- 2104  
fax: 380 44 423-8224  
e-mail: [m.v.sychev@icccw.kiev.ua](mailto:m.v.sychev@icccw.kiev.ua)

**ЛЕРМОНТОВ Анатолий Сергеевич**  
Институт нефтехимического синтеза  
им. А.В. Топчиева РАН  
Ленинский проспект, 29  
119991 Москва  
tel.: (495)9554271  
e-mail: [anatoly@zlatko.com.ru](mailto:anatoly@zlatko.com.ru)

**ЛЕСНЯК Владислав Владиславович**  
Киевский национальный университет  
им. Тараса Шевченко  
Владимирская 64  
01033 Киев Украина  
tel.: 380-67-97779562  
fax: +380-44-2302505  
e-mail: [lisnyak@chem.univ.kiev.ua](mailto:lisnyak@chem.univ.kiev.ua)  
[lisnyak\\_chem@yahoo.de](mailto:lisnyak_chem@yahoo.de)

**ЛЕФЕДОВА Ольга Валентиновна**  
Ивановский государственный химико-  
технологический университет  
проспект Ф. Энгельса  
153000 Иваново  
tel.: (0932)-32-73-97  
fax: (0932)-41-77-42  
e-mail: [physchem@isuct.ru](mailto:physchem@isuct.ru)

**ЛИН Г.И.**  
Институт нефтехимического синтеза  
им. А.В. Топчиева РАН  
Ленинский проспект, 29  
119991 Москва  
tel.: (495)954 13 95  
fax: (495)955 41 44  
e-mail: [rozovsk@ips.ac.ru](mailto:rozovsk@ips.ac.ru)

**ЛОЗОВСКИЙ Александр Валерьевич**  
Институт коллоидной химии и химии воды  
НАН Украины  
проспект Вернадского 42  
03680 Киев, Украина  
tel.: 380 44 424-2104  
fax: 380 44 423 8224  
e-mail: [m.v.sychev@icccw.kiev.ua](mailto:m.v.sychev@icccw.kiev.ua)

**ЛОКТЕВ Алексей Сергеевич**  
Российский государственный университет  
нефти и газа им. И.М.Губкина,  
кафедра общей и неорганической химии  
Ленинский проспект, 65  
119991, ГСП-1, В-296 Москва  
tel.: (495) 1358436  
fax: (495) 9309003  
e-mail: [inorchem@gubkin.ru](mailto:inorchem@gubkin.ru)

**ЛОКТЕВА Екатерина Сергеевна**  
Московский государственный университет  
им. М.В.Ломоносова  
Ленинские горы, 1 стр., 9  
111222 Москва  
tel.(495) 9393337  
fax(495) 9394575  
e-mail: [les@kge.msu.ru](mailto:les@kge.msu.ru)

**ЛУНИН Валерий Васильевич**  
Московский государственный университет  
им. М.В.Ломоносова  
Ленинские горы, 1 стр., 9  
111222 Москва  
tel.: (495) 93935 71  
fax: (495) 9394575  
e-mail: [les@kge.msu.ru](mailto:les@kge.msu.ru)

**ЛУЦЕНКО Лариса Викторовна**  
Киевский национальный университет  
им.Тараса Шевченко  
Владимирская, 60  
01033 Киев, Украина  
tel.: 044-2393228  
e-mail: [larisa\\_lutsenko@ukr.net](mailto:larisa_lutsenko@ukr.net)

**ЛЫСОВА Анна Александровна**  
Международный Томографический  
Центр СО РАН  
Институтская 3а  
630090 Новосибирск  
tel.: (383) 3333561  
fax: (383) 3333561  
e-mail: [anna.lysova@erc.montana.edu](mailto:anna.lysova@erc.montana.edu)

**МАГАЕВ Олег Валерьевич**  
Лаборатория каталитических исследований  
Томский государственный университет  
проспект Ленина, 36  
634050 Томск  
tel.: (3822)42-03-86  
fax: (3822)52-95-85  
e-mail: [mov\\_26@mail.ru](mailto:mov_26@mail.ru)

**МАКСЮТОВА Эльвира Раисовна**  
Башкирский государственный университет  
Фрунзе 32  
450074 Уфа, Башкортостан  
tel.: 3472-736727  
e-mail: [makella@rambler.ru](mailto:makella@rambler.ru)

**МАЛЫГИН А.А.**  
Санкт-Петербургский государственный  
технологический институт (технический  
университет)  
Московский пр., 26  
190013 Санкт-Петербург  
e-mail: [malygin@lti-gti.ru](mailto:malygin@lti-gti.ru)

**МАЛЫШЕВ Виктор Владимирович**  
Национальный технический  
университет Украины  
проспект Победы, 37 корп. 4  
03056 Киев, Украина  
tel.: (044)4252938  
fax: +38044 4288156  
e-mail: [victor\\_malyshev@mail.ru](mailto:victor_malyshev@mail.ru)

**МАЛЬФАНОВ Илья Леонидович**  
Институт элементоорганических соединений  
им. А.Н. Несмеянова РАН  
Вавилова, 28  
199991 Москва  
tel.: (495)1355047  
fax: (495)1356356  
e-mail: [www.imalfanov@mail.ru](mailto:www.imalfanov@mail.ru)

**МАЛЬЧИКОВ Геннадий Данилович**  
Самарский государственный аэрокосмический  
университет им. акад. С.П. Королева  
Московское шоссе, 34а  
443086 Самара  
tel.: (8462) 351806  
fax: (8462) 348756  
e-mail: [chem@ssau.ru](mailto:chem@ssau.ru)

**МАРЧЕНКО Юлия Евгеньевна**  
Институт нефтехимии и катализа  
АН РБ и УНЦ РАН  
проспект Октября, 141  
450075 Уфа, Башкортостан  
tel.: (3472) 313527  
fax: (3472) 312750  
e-mail: [Marchenko\\_YE@mail.ru](mailto:Marchenko_YE@mail.ru)

**МАСЕНОВА Алма Тулегеновна**  
Институт органического катализа и  
электрохимии им. Д.В. Сокольского МОН РК  
ул. Д. Кунаева, 142  
050100 Алматы Казахстан  
tel.: (3272) 916280  
fax: (3272) 916280  
e-mail: [amasenova@nursat.kz](mailto:amasenova@nursat.kz)

**МАСТЮНИНА Тамара Николаевна**

Институт нефтехимического синтеза  
им. А.В. Топчиева РАН  
Ленинский пр-т, 29  
119991 Москва  
tel.: (495) 9554271  
fax: (495) 2302224  
e-mail: [tretjakov@ips.ac.ru](mailto:tretjakov@ips.ac.ru)

**МАТВЕЕВ Андрей Викторович**

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
проспект Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
tel.: (383) 2 39 73 15  
fax: (383) 2 34 30 56  
e-mail: [matveev@catalysis.ru](mailto:matveev@catalysis.ru)

**МАТВЕЕВ Клавдий Иванович**

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
проспект Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
tel.: (383) 3306063  
fax: (383) 3308056  
e-mail: [matv@catalysis.ru](mailto:matv@catalysis.ru)

**МАТВЕЕВА Валентина Геннадьевна**

Тверской государственный технический  
университет  
наб. А. Никитина, 22  
170026 Тверь  
tel.: 0822449317  
fax: 0822449317  
e-mail: [sulman@online.tver.ru](mailto:sulman@online.tver.ru)

**МАТРОСОВА Мария Михайловна**

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
проспект Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
tel.: (383) 330-89-56  
e-mail: [mashamatr@ngs.ru](mailto:mashamatr@ngs.ru)

**МАТЫШАК Валерий Андреевич**

Институт химической физики  
им. Н.Н. Семенова РАН  
ул. Косыгина, 4  
117334 Москва  
tel.: (495) 939-71-89  
e-mail: [matyshak@polymer.chph.ras.ru](mailto:matyshak@polymer.chph.ras.ru)

**МАХМУТОВ Айнур Рашитович**

Институт нефтехимии и катализа РАН  
проспект Октября, 141  
450075 Уфа, Башкортостан  
tel.: (3472) 31-22-36  
fax: (3472) 31-27-50  
e-mail: [ink@anrb.ru](mailto:ink@anrb.ru)

**МИКАЕЛЯН Арам Размикевич**

Государственный инженерный  
университет Армении  
Департамент химических технологий и  
природоохранной инженерии  
Теряна, 105  
375009 Ереван Армения  
tel.: (+37410) 564-083  
fax: (+37410) 564-292  
e-mail: [aramrm@seua.am](mailto:aramrm@seua.am)

**МИНЮКОВА Татьяна Петровна**

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
проспект Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
tel.: (383) 330 91 09  
fax: (383) 330 80 56  
e-mail: [min@catalysis.ru](mailto:min@catalysis.ru)

**МИТИНА Людмила Михайловна**

МНТЦ  
Краснопролетарская, 32-34  
127473 Москва  
Tel: 7 (495) 982-3200 (секретариат)  
Fax: 7 (495) 982-3201 (секретариат)

**МИРОНЮК Татьяна Валентиновна**

Институт физической химии  
им. Л.В. Писаржевского НАН Украины  
проспект Науки, 31  
03028 Киев Украина  
tel.: +38(044)5256776  
fax: +38(044)5256216  
e-mail: [myroniuk@inphyschem-nas.kiev.ua](mailto:myroniuk@inphyschem-nas.kiev.ua)

**МИХАЙЛОВ Михаил Николаевич**

Институт органической химии  
им. Н.Д. Зелинского РАН  
Ленинский просп., 47  
119991 Москва  
e-mail: [mik@ioc.ac.ru](mailto:mik@ioc.ac.ru)

**МИХАЙЛОВА Ирина Львовна**

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
проспект Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
tel.: (383) 339 7293  
fax: (383) 330 62 97  
e-mail: [mil@catalysis.ru](mailto:mil@catalysis.ru)

**МИХАЙЛОВСКИЙ Александр Георгиевич**

Пермская государственная  
фармацевтическая академия  
Ленина, 48  
614990 Пермь  
tel.: (3422) 48 43 27  
e-mail: [migeo@perm.raid.ru](mailto:migeo@perm.raid.ru)

**МИШИН Игорь Владимирович**

Институт органической химии  
им. Н.Д. Зелинского РАН  
Ленинский проспект, 47  
119991 Москва  
e-mail: [igo@ioc.ac.ru](mailto:igo@ioc.ac.ru)

**МОЛЧАНОВ Виктор Викторович**

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
проспект Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
tel.: (383) 3309553  
fax: (383) 3308056  
e-mail: [molchanov@catalysis.ru](mailto:molchanov@catalysis.ru)

**МОНАКОВ Юрий Борисович**

Институт органической химии УНЦ РАН  
проспект Октября, 71  
450054 Уфа, Башкортостан  
fax: (3472) 35 60 66  
e-mail: [monakov@anrb.ru](mailto:monakov@anrb.ru)

**МУХТАРОВА Гюльбенлиз СИЯВУШ**

Институт нефтехимических процессов НАН  
Азербайджана  
пр. Ходжалы, 34  
аз1001 Баку Азербайджан  
tel.: +994124907026  
e-mail: [gulermuxtarova@yahoo.com](mailto:gulermuxtarova@yahoo.com)

**МУШИНА Евгения Ароновна**

Институт нефтехимического синтеза  
им. А.В. Топчиева РАН  
Ленинский проспект, 29  
119991 Москва  
tel.: (495) 955 41 76  
fax: (495) 230 22 24  
e-mail: [mushina@ips.ac.ru](mailto:mushina@ips.ac.ru)

**МЫШЛЯВЦЕВ Александр Владимирович**

Омский государственный технический  
университет  
проспект Мира, 11  
644050 Омск  
tel.: (3812)653407  
fax: (3812)653407  
e-mail: [myshl@omgtu.ru](mailto:myshl@omgtu.ru)

**МЫШЛЯВЦЕВА Марта Доржукаевна**

Омский государственный технический  
университет  
проспект Мира, 11  
644050 Омск  
tel.: (3812)653407  
fax: (3812)653407  
e-mail: [myshl@omgtu.ru](mailto:myshl@omgtu.ru)

**НАВАЛИХИНА Марина Дмитриевна**

Институт высоких температур РАН  
Ижорская, 13/19  
125412 Москва  
tel.: (495) 485 91 45  
fax: (495) 485 91 45  
e-mail: [d.n.kagan@mtu-net.ru](mailto:d.n.kagan@mtu-net.ru)

**НАПАЛКОВ Александр Сергеевич**

Самарский государственный технический  
университет  
Молодогвардейская, 244  
443100 Самара  
tel.: (846) 242-35-80  
fax: (846) 242-35-80  
e-mail: [napalych83@mail.ru](mailto:napalych83@mail.ru)

**НАРТОВА Анна Владимировна**

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
проспект Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
tel.: (383) 339 72 64  
fax: (383) 3308056  
e-mail: [nartova@catalysis.ru](mailto:nartova@catalysis.ru)

**НАСИРОВ Физули Акбер оглы**

Институт нефтехимических процессов НАН  
Азербайджана  
пр. Ходжалы, 30  
AZ 1025 Баку Азербайджан  
tel.: 99412-4904204  
fax: 99412-4904204  
e-mail: [fizulin52@rambler.ru](mailto:fizulin52@rambler.ru)

**НАСРЕТДИНОВА Римма Наилевна**

Институт органической химии  
УНЦ РАН  
проспект Октября, 71  
450054 Уфа, Башкортостан  
tel.: (3472) 35-60-96  
e-mail: [gip@anrb.ru](mailto:gip@anrb.ru)

**НЕФЕДЬЕВА Мария В.**

Московский государственный университет  
им. М.В.Ломоносова  
Ленинские горы, 1 стр., 9  
111222 Москва  
fax: (495) 9394575  
e-mail: [masha-name@yandex.ru](mailto:masha-name@yandex.ru)

**НИКУЛЬШИН Павел Анатольевич**

Самарский государственный технический  
университет  
Молодогвардейская, 244  
443100 Самара  
tel.: (846) 2423580  
fax: (846) 2423580  
e-mail: [htpng-samgtu@mail.ru](mailto:htpng-samgtu@mail.ru)

**НИНДАКОВА Лидия Очировна**

Иркутский институт химии  
им. А.Е.Фаворского СО РАН  
Фаворского, 1  
664033 Иркутск  
tel.: (3952) 426345  
fax: (3952) 419346  
e-mail: [Lidiya@irioc.irk.ru](mailto:Lidiya@irioc.irk.ru)

**НОВРУЗОВА Фарид Мугбылевна**

Институт нефтехимических процессов НАН  
Азербайджана  
пр. Ходжалы, 30  
Az1025 Баку Азербайджан  
tel.: 99412-4904204  
fax: 99412-4904204  
e-mail: [fizulin52@rambler.ru](mailto:fizulin52@rambler.ru)

**НУГМАНОВ Евгений Рашидович**

Московская государственная академия тонкой  
химической технологии им. М.В. Ломоносова  
проспект Вернадского, 86  
119571 Москва  
tel.: (495) 246-48-23  
fax: (495) 246-48-23  
e-mail: [jnugmanoff@mail.ru](mailto:jnugmanoff@mail.ru)

**ОВЧИННИКОВА Ирина Георгиевна**

ИОС УрО РАН  
С. Ковалевской, 22  
620219 Екатеринбург  
tel.: (343) 362-32-31  
fax: 343) 374-11-89  
e-mail: [iov@ios.uran.ru](mailto:iov@ios.uran.ru)

**ОЛЕКСЕНКО Людмила Петровна**

Киевский национальный университет имени  
Тараса Шевченко  
ул. Владимирская, 64  
01033 Киев, Украина  
tel.: 38(044)239-32-28  
e-mail: [olexludmil@ukr.net](mailto:olexludmil@ukr.net)

**ОРЛОВ Николай Владимирович**

Институт органической химии  
им. Н.Д. Зелинского РАН  
Ленинский проспект, 47  
119991 Москва  
e-mail: [chemist2003ru@yandex.ru](mailto:chemist2003ru@yandex.ru)

**ОРФЕЛИНОВ Александр Владимирович**

Институт проблем химической физики РАН  
проспект Академика Н.Н. Семенова, 1  
142432 Черноголовка  
tel.: (096)5221846  
fax: (096)5249676  
e-mail: [pem@icp.ac.ru](mailto:pem@icp.ac.ru)

**ОСОКИН Юрий Геннадьевич**

ОАО Научно-исследовательский институт  
"Ярсинтез"  
пр. Октября, 88  
150040 Ярославль  
tel.: 0852-275-686  
e-mail: [yugos@mail.ru](mailto:yugos@mail.ru)

**ОСТРОВСКИЙ Владимир Аронович**

Санкт-Петербургский государственный  
технологический институт (технический  
университет)  
Московский пр., 26  
190013 Санкт-Петербург  
tel.: (812) 3162056  
fax: (812) 3162056  
e-mail: [va\\_ostrovskii@mail.ru](mailto:va_ostrovskii@mail.ru)

**ОСТРОУШКО Александр Александрович**

Уральский государственный университет  
им. А.М. Горького,  
НИИ ФПМ  
проспект Ленина, 51  
620083 Екатеринбург  
tel.: (343) 2517927  
fax: (343) 2615978  
e-mail: [alexandre.ostroushko@usu.ru](mailto:alexandre.ostroushko@usu.ru)

**ПАСКИН Алексей И.**

Московский физико-технический институт  
Первомайская, 30/1  
141700 Долгопрудный  
e-mail: [bio@pop3.mipt.ru](mailto:bio@pop3.mipt.ru)

**ПАВЛИЩУК Анна Витальевна**

Киевский национальный университет имени  
Тараса Шевченко  
ул. Владимирская, 64  
01033 Киев Украина  
e-mail: [annpavlis@ukr.net](mailto:annpavlis@ukr.net)

**ПАВЛОВ Дмитрий Алексеевич**

Химический факультет,  
Московский государственный университет  
им. М.В. Ломоносова  
каф. физической химии, лаб. КГЭ  
Ленинские горы, д.1, стр. 3  
119992 Москва  
tel.: (495) 9393322  
fax: (495) 9394575  
e-mail: [pavlov@kge.msu.ru](mailto:pavlov@kge.msu.ru)

**ПАВЛОВА Светлана Николаевна**

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
проспект Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
tel.: 383 2 34 26 72  
fax: 383 2 34 30 56  
e-mail: [pavlova@catalysis.ru](mailto:pavlova@catalysis.ru)

**ПАЙ Зинаида Петровна**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
проспект Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
tel.: (383) 339 72 64  
fax: (383) 334 30 56  
e-mail: [zpai@catalysis.ru](mailto:zpai@catalysis.ru)

**ПАЛЫГА Галина Геннадьевна**  
ОАО «Аммофос»  
162622 Череповец, Вологодской обл.  
tel.: (8202) 59 32 75  
fax: (8202) 55 50 34  
e-mail: [nsv@ammophos.ru](mailto:nsv@ammophos.ru)

**ПАНКИНА Галина Викторовна**  
Московский государственный университет  
им. М.В. Ломоносова  
Химический факультет  
Балаклавский пр., 46-А-169  
119992 Москва  
tel.: (495) 939 49 13  
e-mail: [pankina@kge.msu.ru](mailto:pankina@kge.msu.ru)

**ПАНОВ Геннадий Иванович**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
проспект Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
tel.: (383) 334-44-52  
fax: (383) 334-30-56 / 46-87  
e-mail: [panov@catalysis.ru](mailto:panov@catalysis.ru)

**ПАРМОН Валентин Николаевич**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
проспект Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
tel.: (383) 3343269  
fax: (383) 3343269  
e-mail: [parmon@catalysis.ru](mailto:parmon@catalysis.ru)

**ПАРФЕНОВА Людмила Вячеславовна**  
Институт нефтехимии и катализа РАН  
проспект Октября, 141  
450075 Уфа Башкортостан  
tel.: (3472) 313527  
fax: (3472) 312750  
e-mail: [luda\\_parfenova@yahoo.com](mailto:luda_parfenova@yahoo.com)

**ПАРХОМЕНКО Ксения Викторовна**  
РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина  
Ленинский проспект, 65  
119991 Москва  
tel.: (495) 930-90-75; 930 92 56  
fax: (495) 930-90-03  
e-mail: [inorchem@gubkin.ru](mailto:inorchem@gubkin.ru)

**ПАХАРУКОВ Илья Юрьевич**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
проспект Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
e-mail: [pilia@gorodok.net](mailto:pilia@gorodok.net)

**ПАХОМОВ Николай Александрович**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
проспект Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
tel.: (383) 330-9901  
e-mail: [pakhomov@catalysis.ru](mailto:pakhomov@catalysis.ru)

**ПЕКОВ Ахиллей Периклович**  
ОАО «Авиадвигатель»,  
Комсомольский пр., 93  
614990, Пермь, ГСП,  
tel. (342-2) 40-97-36;  
fax (342-2) 45-97-77  
e-mail: [pekov@avid.ru](mailto:pekov@avid.ru)

**ПЕНЯК Игорь Олегович**  
Национальный университет "Львовская  
политехника"  
Лазаренка 40/627  
81700 Львов, Украина  
e-mail: [Julien\\_@rambler.ru](mailto:Julien_@rambler.ru)

**ПЕРВОВА Инна Геннадьевна**  
Уральский государственный лесотехнический  
университет  
Сибирский тракт, 37  
620100 Екатеринбург  
tel.: (343) 2629650  
fax: (343) 2546225  
e-mail: [biosphera@mx2.usfeu.ru](mailto:biosphera@mx2.usfeu.ru)

**ПЕСТУНОВА Оксана Павловна**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
проспект Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
tel.: (383) 3307563  
fax: (383) 3308056  
e-mail: [oxanap@catalysis.ru](mailto:oxanap@catalysis.ru)

**ПЕТРОВ Лев Васильевич**  
Институт проблем химической физики РАН  
проспект Академика Н.Н. Семенова, д. 1  
142432 Черноголовка, Московская обл.  
tel.: (252) 21289  
e-mail: [petrov@icp.ac.ru](mailto:petrov@icp.ac.ru)

**ПИВОВАРОВА Ирина Владимировна**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
проспект Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
tel.: (383) 330 68 78  
fax: (383) 330 68 78  
e-mail: [pivo@catalysis.ru](mailto:pivo@catalysis.ru)

**ПИМЕНОВА Татьяна Федоровна**  
Президиум СПбНЦ РАН  
Университетская наб., 5  
199034, Санкт-Петербург  
tel.: (812) 323 35 66  
fax: (812) 328 37 87  
e-mail: [tpim@spbrc.nw.ru](mailto:tpim@spbrc.nw.ru)

**ПИНАЕВА Лариса Геннадьевна**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
проспект Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
tel.: (383) 3307276  
e-mail: [pinaeva@catalysis.ru](mailto:pinaeva@catalysis.ru)

**ПЛАТОНОВ Олег Иванович**  
ОАО "Институт Гипроникель"  
Гражданский пр., 11  
195220 Санкт-Петербург  
tel.: (812) 3353100\*4426  
fax: (812) 5350100  
e-mail: [OIPLA@NIKEL.SPB.SU](mailto:OIPLA@NIKEL.SPB.SU)

**ПОДЪЯЧЕВА Ольга Юрьевна**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
проспект Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
tel.: (383) 3397357  
fax: (383) 3397352  
e-mail: [pod@catalysis.ru](mailto:pod@catalysis.ru)

**ПОНЯЕВ Александр Иванович**  
Санкт-Петербургский государственный  
технологический институт (технический  
университет)  
Московский пр., 26  
198013 Санкт-Петербург  
Санкт-Петербург  
tel.: (812) 315-11-15  
fax: (812) 315-11-15  
e-mail: [ponyaev2002@mail.ru](mailto:ponyaev2002@mail.ru)

**ПОПОВА Нина Михайловна**  
Институт органического катализа и  
электрохимии им. Д.В. Сокольского МОН РК  
ул. Д. Кунаева, 142  
050010 Алматы Казахстан  
tel.: 8(3272)91-64-73  
fax: 8(3272)915722  
e-mail: [orgcat@nursat.kz](mailto:orgcat@nursat.kz), [tungatarova58@mail.ru](mailto:tungatarova58@mail.ru)

**ПОРСИН Андрей Викторович**  
Уральский электрохимический комбинат  
ул. Дзержинского, 2  
624130 Новоуральск,  
Свердловская обл.,  
tel.: (34370) 53178  
fax: (34370) 53178  
e-mail: [miv88@ueip.ru](mailto:miv88@ueip.ru)

**ПОТАПОВ Денис Александрович**  
Московский государственный университет  
им. М.В.Ломоносова, Химический факультет  
Ленинские горы, д.1, стр. 3  
117192 Москва  
tel.: (495) 9393498  
e-mail: [potapov-da@newmail.ru](mailto:potapov-da@newmail.ru)

**ПОТЕХИН Вячеслав Вячеславович**  
Санкт-Петербургский государственный  
технологический институт (технический  
университет)  
Московский пр., 26  
198013 Санкт-Петербург  
tel.: (812) 2594787  
e-mail: [potechin@mail.admiral.ru](mailto:potechin@mail.admiral.ru)

**ПРИВЕЗЕНЦЕВ Виталий Владимирович**  
ГНЦ РФ – ФЭИ,  
пл. Бондаренко, 1  
249033, Обнинск Калужская обл.,  
tel. (48439) 95657;  
fax (48439) 98071  
e-mail: [privezentsev@ippe.ru](mailto:privezentsev@ippe.ru)

**ПРИХОДЬКО Роман Викторович**  
Институт коллоидной химии и химии воды  
им. А.В. Думанского НАН Украины  
проспект Вернадского 42  
380 Киев Украина  
tel.: 380-44-424-2104  
fax: 380-44-432-8224  
e-mail: [m.v.sychev@icccw.kiev.ua](mailto:m.v.sychev@icccw.kiev.ua)

**ПРОСВИРИН Игорь Петрович**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
проспект Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
tel.: (383) 339-72-86  
fax: (383) 334-30-56  
e-mail: [prosvirin@catalysis.ru](mailto:prosvirin@catalysis.ru)

**ПЫЛИНИНА Анна Ивановна**  
Российский университет дружбы народов  
Миклухо-Маклая, 6  
115408 Москва  
e-mail: [pylinina@list.ru](mailto:pylinina@list.ru)

**РЕУТОВА Ольга Антоновна**  
Омский государственный университет,  
Химический факультет  
проспект Мира, 55-а  
644077 Омск  
tel.: (3822) 642485  
e-mail: [reutova@univer.omsk.su](mailto:reutova@univer.omsk.su)

**РОЗАНОВ Вячеслав Николаевич**  
НИИЦ "Синтез"  
проспект Вернадского, 86  
117571 Москва  
tel.: (495) 434-97-59  
fax: (495) 434-81-53  
e-mail: [RozanovVN@yandex.ru](mailto:RozanovVN@yandex.ru)

**РОЗОВСКИЙ Александр Яковлевич**  
Институт нефтехимического синтеза  
им. А.В.Топчиева РАН  
Ленинский проспект, 29  
119991 Москва  
tel.: (495)954 13 95  
fax: (495)955 41 44  
e-mail: [rozovsk@ips.ac.ru](mailto:rozovsk@ips.ac.ru)

**РОСТОВЩИКОВА Татьяна Николаевна**  
Химический факультет,  
Московский государственный университет  
им. М.В. Ломоносова  
Ленинские горы  
119899 Москва  
tel.: (495) 9393498  
fax: (495) 9328846  
e-mail: [rtm@kinet.chem.msu.ru](mailto:rtm@kinet.chem.msu.ru)

**РУДНЕВ Владимир Сергеевич**  
Институт химии ДВО РАН  
Владивосток  
tel.: (4232) 759177  
fax: (4232)311889  
e-mail: [rudnevvs@ich.dvo.ru](mailto:rudnevvs@ich.dvo.ru)

**РУДНЕВА Антонина Владимировна**  
Институт сорбции и проблем эндоэкологии  
НАН Украины  
Наумова, 13  
254209 Киев Украина  
tel.: 452-01-27  
e-mail: [rudmail@km.ru](mailto:rudmail@km.ru)

**РУСИНОВ Геннадий Леонидович**  
Институт органического синтеза УрО РАН  
С. Ковалевской, 22  
620219 Екатеринбург  
tel.: (343) 374-59-44  
fax: (343) 374-11-89  
e-mail: [rusinov@ios.uran.ru](mailto:rusinov@ios.uran.ru)

**РЫЖКИНА Ирина Сергеевна**  
Институт органической и физической химии  
им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН  
Казань,  
tel.: (843) 2732293  
fax: (843) 2732253  
e-mail: [RYZHKINA@IOPC.KNC.RU](mailto:RYZHKINA@IOPC.KNC.RU)

**САБИРОВА Залия Амировна**  
Институт катализа СО РАН им. Г.К. Борескова  
проспект Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
tel.: (383) 2308356  
e-mail: [sabirova@catalysis.ru](mailto:sabirova@catalysis.ru)

**САВЕЛЬЕВА Галина Андреевна**  
Институт органического катализа и  
электрохимии МОН РК  
ул. Д. Кунаева, 142  
050010 Алматы, Казахстан  
tel.: 8(3272)91-64-74  
fax: (3272) 91-57-22  
e-mail: [orgcat@nursat.kz](mailto:orgcat@nursat.kz)

**САДОВСКАЯ Екатерина Михайловна**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
проспект Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
tel.: (383) 3308679  
fax: (383) 3308056  
e-mail: [sadovsk@catalysis.ru](mailto:sadovsk@catalysis.ru)

**САДЫКОВ Владислав Александрович**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
проспект Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
tel.: (383) 330 87 63  
fax: (383) 330 80 56  
e-mail: [sadykov@catalysis.ru](mailto:sadykov@catalysis.ru)

**САДЫКОВ Раис Асхатович**  
Институт нефтехимии и катализа  
АН РБ и УНЦ РАН  
проспект Октября, 141  
450075 Уфа  
tel.: (3472) 313527  
fax: (3472) 312750  
e-mail: [nmr@npf-geofizika.ru](mailto:nmr@npf-geofizika.ru)

**САЗОНОВ А.Б.**  
РХТУ им. Д.И. Менделеева  
Миусская пл., 9  
125047 Москва  
tel.: (495) 944-1973  
e-mail: [absazonov@mail.ru](mailto:absazonov@mail.ru)

**САЛАНОВ Алексей Николаевич**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
проспект Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
tel.: (383) 330-92-55  
e-mail: [salanov@catalysis.ru](mailto:salanov@catalysis.ru)

**САМЕТОВА Анна Александровна**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
проспект Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
tel.: (383) 3397315  
fax: (383) 3343056  
e-mail: [annasam@ngs.ru](mailto:annasam@ngs.ru)

**САРАЕВ Виталий Васильевич**  
Химический факультет Иркутского  
государственного университета  
ул. К.Маркса, 1  
664003 Иркутск  
tel.: (3952) 423452  
fax: (3952) 425935  
e-mail: [saraev@chem.isu.ru](mailto:saraev@chem.isu.ru)

**САУЛЬ Ольга Павловна**  
ФГУП «ВУХИН»,  
Екатеринбург  
tel.: (343) 371-65-85,  
fax: (343) 371-40-54  
e-mail: [vuhin@nexcom.ru](mailto:vuhin@nexcom.ru)

**САФРОНОВА Светлана Сергеевна**  
Томский государственный университет  
ул. Ленина, 36  
634050 Томск  
tel.: (3822) 423944  
fax: (3822) 423944  
e-mail: [sweta\\_ss@freemail.ru](mailto:sweta_ss@freemail.ru)

**СЕДОВ Игорь Владимирович**  
Институт проблем химической физики РАН  
проспект Академика Н.Н. Семенова, 1  
142432 Черноголовка  
tel.: (096) 5221846  
fax: (096) 5249676  
e-mail: [pem@icp.ac.ru](mailto:pem@icp.ac.ru)

**СЕРОВ Юрий Михайлович**  
Российский Университет дружбы народов  
ул. Миклухо-Маклая, 6  
1117198 Москва  
tel.: (495) 952-07-45  
fax: (495) 952-07-45  
e-mail: [jserov@sci.pfu.edu.ru](mailto:jserov@sci.pfu.edu.ru)

**СИГАЕВА Наталья Николаевна**  
Институт Органической химии УНЦ РАН  
проспект Октября, 71  
450054 г. Уфа  
tel.: (3472)35-60-96  
e-mail: [gip@anrb.ru](mailto:gip@anrb.ru)

**СИДОРОВА Ольга Ивановна**  
Томский государственный университет  
проспект Ленина, 36  
634050 Томск  
tel.: (3822) 420386  
e-mail: [olgasi@mail2000.ru](mailto:olgasi@mail2000.ru)

**СИЛЬЧЕНКОВА Ольга Николаевна**  
Институт химической физики  
им. Н.Н. Семенова РАН  
ул. Косыгина, 4  
119991 Москва  
tel.: (495) 9397189  
fax: (495)9382156  
e-mail: [matyshak@polymer.chph.ras.ru](mailto:matyshak@polymer.chph.ras.ru)

**СИМАКОВА Ирина Леонидовна**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
проспект Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
fax: (383) 334 30 56  
e-mail: [simakova@catalysis.ru](mailto:simakova@catalysis.ru)

**СИМОНОВ Александр Николаевич**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
проспект Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
tel.: (383) 3307563  
e-mail: [san@catalysis.ru](mailto:san@catalysis.ru)

**СИМОНОВ Михаил Николаевич**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
проспект Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
tel.: (383) 330-62-22  
e-mail: [smike@ngs.ru](mailto:smike@ngs.ru)

**СИМОНОВА Марина Владимировна**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
проспект Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
tel.: (383) 3306063  
fax: (383) 3308056  
e-mail: [smv@catalysis.ru](mailto:smv@catalysis.ru)

**СИНЕВ Михаил Юрьевич**  
Институт химической физики  
им. Н.Н. Семенова РАН  
Косыгина 4  
119991 Москва  
tel.: (495) 9397547  
fax: (495) 939 7417  
e-mail: [sinev@center.chph.ras.ru](mailto:sinev@center.chph.ras.ru)

**СКВОРЦОВ Николай Константинович**

Санкт-Петербургский государственный  
технологический институт (технический  
университет)

Московский пр., д. 26  
190013, Санкт-Петербург  
tel.: (812) 259-47-42  
fax: (812) 316-31-44  
e-mail: [devekki@hotmail.ru](mailto:devekki@hotmail.ru)

**СКОРНИКОВА Светлана Афанасьевна**

Иркутский государственный университет  
ул. К. Маркса, 1

664003 Иркутск  
tel.: 83952-423166  
e-mail: [zeolite@mail.ru](mailto:zeolite@mail.ru)

**СЛАВИНСКАЯ Елена Марковна**

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
проспект Академика Лаврентьева, 5

630090 Новосибирск  
tel.: (383) 330-67-51  
e-mail: [lesla@catalysis.ru](mailto:lesla@catalysis.ru)

**СЛАДКОВА Тамара Акимовна**

Институт органической химии  
им. Н.Д. Зелинского РАН

Ленинский пр., 47  
119333 Москва,  
tel.: (495) 1373967  
fax: (495) 135-53-28  
e-mail: [Tamarcha@voxnet.ru](mailto:Tamarcha@voxnet.ru)

**СЛИНЬКО Марина Михайловна**

Институт химической физики  
им. Н.Н.Семенова РАН

Косыгина, 4  
119991 Москва  
tel.: (495) 939 75 04  
fax: (495) 939 74 49  
e-mail: [Slinko@polymer.chph.ras.ru](mailto:Slinko@polymer.chph.ras.ru)

**СЛОБОДЯНЮК Ирина Олеговна**

Институт физической химии  
им. Л.В. Писаржевского НАН Украины

проспект Науки, 31  
03039 Киев  
e-mail: [anikira@yandex.ru](mailto:anikira@yandex.ru)

**СМЕТАННИКОВ Олег Владимирович**

Институт нефтехимического синтеза  
им. А.В. Топчиева РАН

Ленинский проспект, 29  
119991 Москва  
tel.: (495) 955 41 76  
fax: (495) 230 22 24  
e-mail: [smetannikov@ips.ac.ru](mailto:smetannikov@ips.ac.ru)

**СМИРНОВ Михаил Юрьевич**

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
проспект Академика Лаврентьева, 5

630090 Новосибирск  
tel.: (383) 3397353  
fax: (383) 3308056  
e-mail: [smirnov@catalysis.ru](mailto:smirnov@catalysis.ru)

**СМИРНОВ Владимир Владимирович**

Иркутский государственный университет  
ул. К. Маркса, 1

664003 Иркутск  
e-mail: [aschmidt@chem.isu.ru](mailto:aschmidt@chem.isu.ru)

**СМИРНОВА Людмила Георгиевна**

НИИ Физики им. В.А.Фока при Санкт-  
Петербургском государственном университете

Ульяновская ул, д.1  
198504 Санкт-Петербург  
tel.: (812) 4284499  
fax: (812) 4284302  
e-mail: [lsmir@photonics.phys.spbu.ru](mailto:lsmir@photonics.phys.spbu.ru)

**СНЫТНИКОВ Павел Валерьевич**

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
проспект Академика Лаврентьева, 5

630090 Новосибирск  
tel.: (383) 3309789  
fax: (383) 3308056  
e-mail: [pvsnyt@catalysis.ru](mailto:pvsnyt@catalysis.ru)

**СОЛОВЬЕВА Ю.Н.**

Санкт-Петербургский государственный  
технологический институт (технический  
университет)

Московский пр., 26  
190013 Санкт-Петербург  
tel.: (812) 3162056  
fax: (812) 3162056  
e-mail: [rost\\_trifonov@mail.ru](mailto:rost_trifonov@mail.ru)

**СОЛЯНИКОВ Вячеслав Маркович**

Институт проблем химической физики РАН  
проспект Академика Н.Н. Семенова, 1

142432 Черноголовка, Московская обл.  
tel.: (252) 21432  
e-mail: [petrov@icp.ac.ru](mailto:petrov@icp.ac.ru)

**СОРОКИН Алексей Михайлович**

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
проспект Академика Лаврентьева, 5

630090 Новосибирск  
tel.: (383)-339-72-64  
e-mail: [sorokin@catalysis.ru](mailto:sorokin@catalysis.ru)

**СОРОКИН Анатолий Иванович**  
ОАО АВТОВАЗ,  
Заставная, 2  
445633, Тольятти Самарская обл.  
tel. (848-2)-73-99-44  
e-mail: [mabl@dd.vaz.tlt.ru](mailto:mabl@dd.vaz.tlt.ru)

**СПИВАК Семен Израилевич**  
Башкирский государственный университет  
Фрунзе 32  
450074 Уфа  
tel.: 3472-736162  
fax: 3472-736680  
e-mail: [s.spivak@bashnet.ru](mailto:s.spivak@bashnet.ru)

**СТАДНИЧЕНКО Андрей Иванович**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
проспект Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
tel.: (383) 3397310  
fax: (383) 3303056  
e-mail: [stad@catalysis.ru](mailto:stad@catalysis.ru)

**СТАРОВЕРОВ Дмитрий Вячеславович**  
Российский химико-технологический  
университет им. Д.И. Менделеева  
Миусская пл., 9  
125047 Москва  
tel.: (495) 978-95-54  
fax: (495) 9733136  
e-mail: [stardv@ppty.ru](mailto:stardv@ppty.ru)

**СТАРОДУБЦЕВА Евгения Викторовна**  
Институт органической химии  
им. Н.Д. Зелинского РАН  
Ленинский проспект, 47  
119991 Москва  
tel.: (495) 135-64-31  
fax: (495) 135-53-28  
e-mail: [ving@ioc.ac.ru](mailto:ving@ioc.ac.ru)

**СТАРЦЕВ Анатолий Николаевич**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
проспект Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
tel.: (383) 330314  
fax: (383) 3308056  
e-mail: [startsev@catalysis.ru](mailto:startsev@catalysis.ru)

**СТАРЦЕВА Людмила Яковлевна**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
проспект Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
tel.: (383) 330 62 97  
fax: (383) 334 12 97  
e-mail: [star@catalysis.ru](mailto:star@catalysis.ru)

**СТЕПАНОВ Александр Григорьевич**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
проспект Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
tel.: (383) 339 7350  
fax: (383) 330 8056  
e-mail: [stepanov@catalysis.ru](mailto:stepanov@catalysis.ru)

**СТРИЖАК Петр Евгеньевич**  
Институт физической химии  
им. Л.В. Писаржевского НАН Украины  
проспект Науки, 31  
03028 Киев Украина  
tel.: (+38044) 525 6663  
fax: (+38044) 525 6663  
e-mail: [Pstrizhak@hotmail.com](mailto:Pstrizhak@hotmail.com)

**СУББОТИНА Ирина Рудольфовна**  
Институт органической химии  
им. Н. Д. Зелинского РАН  
Ленинский проспект, 47  
119991 Москва  
tel.: (495) 1355307  
fax: (495) 1355328  
e-mail: [subbot@ioc.ac.ru](mailto:subbot@ioc.ac.ru)

**СУСЛОВ Дмитрий Сергеевич**  
Иркутский государственный университет,  
химический факультет  
ул. К. Маркса, 1  
664003 Иркутск  
fax: (3952) 42-59-35  
e-mail: [suslov@bk.ru](mailto:suslov@bk.ru)

**СЫЧЕВ Михаил Викторович**  
Институт коллоидной химии и химии воды  
НАН Украины  
проспект Вернадского, 42  
03680 Киев Украина  
tel.: 380 44 424-2104  
fax: 380 44 423-8224  
e-mail: [m.v.sychev@icccw.kiev.ua](mailto:m.v.sychev@icccw.kiev.ua)

**ТАЛЗИ Евгений Павлович**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
проспект Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
tel.: (383) 3306877  
fax: (383) 308056  
e-mail: [talsi@catalysis.ru](mailto:talsi@catalysis.ru)

**ТАЛИСМАН Елена Львовна**  
ООО "Компания Катахим"  
Народная, 20, стр. 2  
107996 Москва  
tel.: (495) 911-92-36  
fax: (495) 912-20-20  
e-mail: [catachem@mtu-net.ru](mailto:catachem@mtu-net.ru)

**ТЕМКИН Олег Наумович**

Московская государственная академия тонкой химической технологии имени М.В. Ломоносова  
проспект Вернадского, 86  
119571 Москва  
tel.: (495) 9368904  
fax: (495) 4348711  
e-mail: [Gorodsky@yandex.ru](mailto:Gorodsky@yandex.ru)

**ТЕРЕНТЬЕВ Валерий Яковлевич**

РФЯЦ-ВНИИЭФ  
проспект Мира, 21  
607182, Нижегородская обл., г. Саров,  
tel. (83130) 42790

**ТЕРЕЩЕНКО Геннадий Федорович**

Президиум СПбНЦ РАН  
Университетская наб., 5  
199034, Санкт-Петербург  
tel.: (812) 328 81 80  
fax: (812) 328 37 87  
e-mail: [Tereschenko@spbrc.nw.ru](mailto:Tereschenko@spbrc.nw.ru)

**ТКАЧЕНКО Олег Юрьевич**

Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова  
проспект Вернадского, 86  
119571 Москва  
tel.: (495) 434-81-41  
e-mail: [out@pochta.ru](mailto:out@pochta.ru)

**ТОКТАБАЕВА Надежда Федоровна**

Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского МОН РК  
ул. Д. Кунаева, 142  
480100 Алматы Казахстан  
tel.: (3272) 91-68-26  
fax: (3272) 91-57-22  
e-mail: [orgcat@nursat.kz](mailto:orgcat@nursat.kz)

**ТОМИНА Наталья Николаевна**

Самарский государственный технический университет,  
Каф. Химическая технология переработки нефти и газа  
Молодогвардейская, 244  
443100 Самара  
tel.: 8(846)242-35-80  
fax: 8(846)242-35-80  
e-mail: [htpng-samgtu@mail.ru](mailto:htpng-samgtu@mail.ru)

**ТОРОСЯН Гагик Оганесович**

Государственный инженерный университет Армении  
105 Терян Армения  
375 009 Ереван  
tel.: 374 1 58 23 27  
fax: 374 1 54 58 43  
e-mail: [gtorosyan@seua.am](mailto:gtorosyan@seua.am)

**ТРЕТЬЯКОВ Валентин Филлипович**

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН  
Ленинский проспект, 29  
119991 Москва  
tel.: (495) 955-4271  
fax: (495)246-4779,230-2224  
e-mail: [tretjakov@ips.ac.ru](mailto:tretjakov@ips.ac.ru)

**ТРИФОНОВ Ростислав Евгеньевич**

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)  
Московский пр., 26  
190013 Санкт-Петербург  
tel.: (812) 3162056  
fax: (812) 3162056  
e-mail: [rost\\_trifonov@mail.ru](mailto:rost_trifonov@mail.ru)

**ТРОПП Эдуард Абрамович**

Президиум СПбНЦ РАН  
Университетская наб., 5  
199034, Санкт-Петербург  
tel.: (812) 328 33 16  
fax: (812) 328 37 87  
e-mail: [tropp@spbrc.nw.ru](mailto:tropp@spbrc.nw.ru)

**ТРУШЕЧКИНА Марина Александровна**

Научно-исследовательский инженерный центр "Синтез"  
проспект Вернадского, 86  
117571 Москва  
tel.: (495) 4348153  
fax: (495) 4348153  
e-mail: [mflid@yandex.ru](mailto:mflid@yandex.ru)

**ТУНГАТАРОВА Светлана Александровна**

Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского МОН РК  
ул. Д. Кунаева, 142  
050010 Алматы Казахстан  
tel.: 8(3272)91-66-32  
fax: 8(3272)915722  
e-mail: [tungatarova58@mail.ru](mailto:tungatarova58@mail.ru)

**ТУРОВА Ольга Васильевна**

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН  
Ленинский проспект, 47  
119991 Москва  
tel.: (495) 135-64-31  
fax: (495) 135-53-28  
e-mail: [ving@ioc.ac.ru](mailto:ving@ioc.ac.ru)

**ТУСКАЕВ Владислав Алиханович**  
Московский государственный университет  
им.М.В. Ломоносова  
Ленинские горы  
199992 Москва  
tel.: (495) 1350059  
fax: (495) 1356356  
e-mail: [tuskaev@yandex.ru](mailto:tuskaev@yandex.ru)

**ТЮЛЕНИН Ю.П.**  
Институт химической физики РАН  
ул. Косыгина, 4  
117334 Москва  
tel.: (095)939-75-47  
e-mail: [bychkov@center.chph.ras.ru](mailto:bychkov@center.chph.ras.ru)

**УКРАИНЦЕВ Валерий Борисович**  
Санкт-Петербургский государственный  
технологический институт  
(технический университет)  
Московский проспект, 26  
198013 Санкт-Петербург  
tel.: (812) 2594787  
e-mail: [ukr4061@pochta.ru](mailto:ukr4061@pochta.ru)

**ФЕДОРОВ Анатолий Андреевич**  
ГУ Институт технической химии  
УрО РАН  
ул. Ленина, 13а  
614990 Пермь  
tel.: (342) 237-82-53  
fax: (342) 212-62-37  
e-mail: [cheminst@mpm.ru](mailto:cheminst@mpm.ru)

**ФЕДОРОВА Ольга Васильевна**  
Институт органического синтеза УрО РАН  
С. Ковалевской, 22  
620219 Екатеринбург  
tel.: (343) 349-30-58  
fax: (343) 374-11-89  
e-mail: [fedorova@ios.uran.ru](mailto:fedorova@ios.uran.ru)

**ФЕСИК Елена Валерьевна**  
Самарский государственный аэрокосмический  
университет им. Акад. С.П.Королева,  
каф. химии  
Московское шоссе, 34  
443086 Самара  
tel.: (8462) 674413  
fax: (846) 348756  
e-mail: [1707-fesik@mail.ru](mailto:1707-fesik@mail.ru)

**ФИЛИНА Татьяна Александровна**  
Институт проблем химической физики РАН  
проспект Академика Семенова, 1  
142432 Черноголовка, Московская обл.  
e-mail: [fil@icp.ac.ru](mailto:fil@icp.ac.ru)

**ФЛИД Виталий Рафаилович**  
Московская государственная академия тонкой  
химической технологии  
проспект Вернадского, 86  
117571 Москва  
tel.: (495) 4348141  
fax: (495) 4348711  
e-mail: [vfliid@rol.ru](mailto:vfliid@rol.ru)

**ФЛИД Марк Рафаилович**  
Научно-исследовательский инженерный центр  
"Синтез"  
проспект Вернадского, 86  
117571 Москва  
tel.: (495) 4348153  
fax: (495) 4348153  
e-mail: [mfliid@yandex.ru](mailto:mfliid@yandex.ru)

**ФУНТИКОВА Евгения Александровна**  
Иркутский институт химии  
им. Е.А.Фаворского СО РАН  
Фаворского, 1  
664033 Иркутск  
tel.: (3952) 426085  
fax: (3952) 419346  
e-mail: [keiko@irioch.irk.ru](mailto:keiko@irioch.irk.ru)

**ФУШМАН Элга Аркадьевна**  
Институт химической физики  
им. Н.Н. Семенова РАН  
ул. Косыгина, 4  
119991 Москва  
tel.: (495) 939-7421  
fax: (495) 135-1521  
e-mail: [elga@polymer.chph.ras.ru](mailto:elga@polymer.chph.ras.ru)

**ХАВРЮЧЕНКО Владимир Дмитриевич**  
Институт сорбции и проблем экологии  
НАН Украины  
Генерала Наумова, 13  
03680 Киев, Украина  
e-mail: [vkhavr@compchem.kiev.ua](mailto:vkhavr@compchem.kiev.ua)

**ХАЛИЛОВ Леонард Мухибович**  
Институт нефтехимии и катализа РАН  
пр. Октября, 141  
450075 Уфа, Башкортостан  
tel.: 3472312750  
fax: 3472312750  
e-mail: [lmk@anrb.ru](mailto:lmk@anrb.ru)

**ХАРЛАМОВ Владимир Федорович**  
Орловский государственный технический  
университет,  
Наугорское шоссе, 29  
302020 Орел  
tel.: (0862) 419844  
fax: (0862) 416684  
e-mail: [Kharl@ostu.ru](mailto:Kharl@ostu.ru)

**ХАРЛАМОВА Лидия Филипповна**  
Орловский государственный технический университет, каф физики  
Наугорское шоссе, 29  
302020 Орел  
e-mail: [Kharl@ostu.ru](mailto:Kharl@ostu.ru)

**ХАРЛАНОВ Андрей Николаевич**  
Химический факультет,  
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова  
Ленинские горы, 1, стр. 3  
119992 Москва  
tel.: (495) 939-33-22  
fax: (495) 939-45-75  
e-mail: [kharl@kge.msu.ru](mailto:kharl@kge.msu.ru)

**ХАРЧУК Валентина Георгиевна**  
Институт органического синтеза УрО РАН  
С. Ковалевской, 22  
620219 Екатеринбург  
tel.: (343) 349-35-38  
fax: (343) 374-11-89  
e-mail: [koх@ios.uran.ru](mailto:koх@ios.uran.ru)

**ХАСИН Александр Александрович**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
проспект Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
tel.: (383) 3309109  
e-mail: [aakhassin@catalysis.ru](mailto:aakhassin@catalysis.ru)

**ХЛЕБНИКОВА Татьяна Борисовна**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
проспект Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
tel.: (383) 3331609  
fax: (383) 3308056  
e-mail: [july@catalysis.ru](mailto:july@catalysis.ru)

**ХОХЛАЧЕВ Вадим Олегович**  
Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический Университет)  
Московский пр., 26  
190013 Санкт-Петербург  
e-mail: [pinnacle@rambler.ru](mailto:pinnacle@rambler.ru)

**ХРИСТОЛЮБОВ Александр Павлович**  
РФЯЦ-ВНИИЭФ  
проспект Мира, 21  
607182 Саров Нижегородская обл.  
tel. (83130)40453

**ХУДОШИН Андрей Григорьевич**  
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, химический факультет  
Ленинские горы  
119899 Москва  
tel.: (495) 9394524  
fax: (495) 9394575  
e-mail: [drynn@pochta.ru](mailto:drynn@pochta.ru)

**ЦВЕТКОВ Олег Николаевич**  
ОАО "ВНИИ НП"  
Авиамоторная, 6  
111116 Москва  
tel.: (495) 361-27-10  
fax: (495) 361-12-85  
e-mail: [paom@rambler.ru](mailto:paom@rambler.ru)

**ЦОДИКОВ Марк Вениаминович**  
Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН  
Ленинский проспект, 29  
119994 Москва  
tel.: (495)9554239  
fax: (495)-230-22-24  
e-mail: [tsodikov@ips.ac.ru](mailto:tsodikov@ips.ac.ru)

**ЦЫГАНЕНКО Алексей Алексеевич**  
НИИ Физики им. В.А.Фока Санкт-Петербургского государственного университета, отд. фотоники  
Ульяновская, 1  
198504 С.-Петербург, Петродворец  
tel.: (812) 4284579  
fax: (812) 4287240  
e-mail: [tsyg@photonics.phys.spbu.ru](mailto:tsyg@photonics.phys.spbu.ru)

**ЧЕПАЙКИН Евгений Григорьевич**  
Институт структурной макрокинетики и проблем материаловедения РАН  
Институтская ул., д. 8  
142432 Черноголовка Московская обл.  
tel.: (495) 9628006  
fax: (495) 9628025  
e-mail: [echep@ism.ac.ru](mailto:echep@ism.ac.ru), [grig@ism.ac.ru](mailto:grig@ism.ac.ru)

**ЧЕРНАВСКИЙ Петр Александрович**  
Химический факультет,  
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
Ленинские горы  
119992 Москва  
e-mail: [chern@kge.msu.ru](mailto:chern@kge.msu.ru)

**ЧЕСНОКОВ Владимир Викторович**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
проспект Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
tel.: (383)-334-49-01  
e-mail: [chesn@catalysis.ru](mailto:chesn@catalysis.ru)

**ЧИНОВА Мария Сергеевна**  
Институт нефтехимического синтеза  
им. А.В. Топчиева РАН  
Ленинский проспект, 29  
119991 Москва  
tel.: (495) 955 41 76  
fax: (495) 230 22 24  
e-mail: [mushina@ips.ac.ru](mailto:mushina@ips.ac.ru)

**ЧУДИНОВ Александр Николаевич**  
ГУ Институт технической химии УрО РАН  
ул. Ленина, 13а  
614990 Пермь  
tel.: (342) 237-82-53  
fax: (342) 212-62-37  
e-mail: [cheminst@mpm.ru](mailto:cheminst@mpm.ru)

**ШАМСИЕВ Равшан Сабитович**  
каф. физической химии  
Московская государственная академия  
тонкой химической технологии  
им. М.В. Ломоносова  
пр. Вернадского, 86  
119571 Москва  
tel.: (495) 434 81 41  
e-mail: [shamsiev@pisem.net](mailto:shamsiev@pisem.net)

**ШАПОВАЛОВА Лариса Борисовна**  
Институт органического катализа и  
электрохимии им. Д.В. Сокольского МОН РК  
ул. Д. Кунаева, 142  
480100 Алматы Казахстан  
tel.: 3272(91-68-26)  
fax: 3272(91-57-22)  
e-mail: [orgcat@nursat.kz](mailto:orgcat@nursat.kz)

**ШАЧЕНКОВА Лариса Николаевна**  
Институт физико-органической химии НАНБ  
ул. В. Слуцкой, 47-3  
220053 Минск, Беларусь  
tel.: 80172842374  
fax: 80172842374  
e-mail: [vegiazarov@ifoch.bas-net.by](mailto:vegiazarov@ifoch.bas-net.by)

**ШАШКОВА Татьяна Константиновна**  
Институт физической химии  
им. Л.В. Писаржевского НАН Украины  
проспект Науки, 31  
03028 Киев Украина  
tel.: +38(044)5256775  
fax: +38(044)5256216  
e-mail: [tatianaukr@ukr.net](mailto:tatianaukr@ukr.net)

**ШЕКА Елена Федоровна**  
Российский университет дружбы народов  
ул. Миклухо-Маклая, 6  
117198 Москва  
tel.: 096 522 3279  
e-mail: [sheka@icp.ac.ru](mailto:sheka@icp.ac.ru)

**ШИЛИНА Марина Ильинична**  
Химический факультет,  
Московский государственный университет  
им. М.В. Ломоносова,  
Ленинские горы  
119899 Москва  
tel.: (495)-9393498  
fax: (495)-9328846  
e-mail: [mish@kinet.chem.msu.ru](mailto:mish@kinet.chem.msu.ru)

**ШКОДИЧ Валентина Федоровна**  
Казанский государственный технологический  
университет  
ул. К. Маркса, 68  
420015 Казань, Татарстан  
tel.: (843) 231 42 14  
e-mail: [Shkodich@mail.ru](mailto:Shkodich@mail.ru)

**Шлыгина Ирина Артемовна**  
Институт органического катализа и  
электрохимии им. Д.В. Сокольского МОН РК  
ул. Д. Кунаева, 142  
050010 Алматы Казахстан  
tel.: 3272-916724  
fax: 3272-915722  
e-mail: [GreenMurk@mail.ru](mailto:GreenMurk@mail.ru)

**ШМИДТ Александр Федорович**  
Иркутский государственный университет  
ул. К. Маркса, 1  
664003 Иркутск  
tel.: (3952)-426856  
fax: 3952-425935  
e-mail: [aschmidt@chem.isu.ru](mailto:aschmidt@chem.isu.ru)

**ШМИДТ Федор Карлович**  
Иркутский государственный университет  
ул. К. Маркса, 1  
664003 Иркутск  
tel.: (3952) 42-53-14  
fax: (3952) 425935  
e-mail: [fschmidt@chem.isu.ru](mailto:fschmidt@chem.isu.ru)

**ШМОТИН Виктор Сергеевич**  
Томский госуниверситет, лаборатория  
каталитических исследований  
Лыткина, 12  
634045 Томск  
tel.: (3822) 420386  
fax: (3822) 529718  
e-mail: [simpler@ngs.ru](mailto:simpler@ngs.ru)

**ШТЕРЦЕР Наталья Владимировна**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
проспект Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
tel.: (383) 3309109  
e-mail: [nat@catalysis.ru](mailto:nat@catalysis.ru)

**ШУЛАЕВ Николай Сергеевич**  
Уфимский государственный нефтяной  
технический университет, Стерлитамакский  
филиал (СФ УГНТУ) университета  
проспект Октября, 2  
453118 Стерлитамак, Башкортостан  
tel.: (3473) 24-24-78, 24-33-88  
fax: (3473) 24-24-08  
e-mail: [nshulayev@rambler.ru](mailto:nshulayev@rambler.ru)

**ШУТИЛОВ Алексей Александрович**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
проспект Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
tel.: (383) 3308762  
e-mail: [alshut@mail.ru](mailto:alshut@mail.ru)

**ЩУКИНА Ольга Викторовна**  
Институт органического катализа и  
электрохимии им. Д.В. Сокольского МОН РК  
ул. Д. Кунаева, 142  
050010 Алматы Казахстан  
tel.: (3272) 916790  
e-mail: [nelly\\_zakarina@rambler.ru](mailto:nelly_zakarina@rambler.ru)

**ЮДИНА Елена Станиславовна**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
проспект Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
tel.: (383) 330 97 70  
fax: (383) 330 80 56  
e-mail: [yudina@catalysis.ru](mailto:yudina@catalysis.ru)

**ЮЛДАШЕВА Гульнара Абд-Рашидовна**  
Национальный центр экспертизы  
лекарственных средств  
Аблай-хана 63  
480003 Алматы Казахстан  
tel.: 8-3272-33-17-69  
fax: 8-3272-77-55-00  
e-mail: [oarkhipkin@rambler.ru](mailto:oarkhipkin@rambler.ru)

**ЯНДИЕВА Фатима Алихановна**  
Институт нефтехимического синтеза  
им. А.В. Топчиева РАН  
Ленинский проспект, 29  
119991 Москва  
tel.: (495) 9554239  
e-mail: [Yand@ips.ac.ru](mailto:Yand@ips.ac.ru)

**ЯРОВАЯ Татьяна Петровна**  
Институт химии ДВО РАН  
пр. 100-летия Владивостока, 159  
690022 Владивосток  
tel.: (4232) 312588  
fax: (4232) 311889  
e-mail: [rudnevvs@ich.dvo.ru](mailto:rudnevvs@ich.dvo.ru)

**ЯЦИМИРСКИЙ Виталий Константинович**  
Киевский национальный университет  
им. Тараса Шевченко  
Владимирская 64  
01033 Киев Украина  
tel.: 0442213202  
fax: 0442346166  
e-mail: [yats@chem.univ.kiev.ua](mailto:yats@chem.univ.kiev.ua),  
[yats@univ.kiev.ua](mailto:yats@univ.kiev.ua),  
[lisnyak@chem.univ.kiev.ua](mailto:lisnyak@chem.univ.kiev.ua)

**Volume II**  
**CONTENT**

<b>POSTER PRESENTATION</b> .....	<b>5</b>
<b>Section I. Heterogeneous Catalysis of Redox Reactions</b>	
<b>PP-I-1</b> <u>Andrushkevich T.V.</u> , Popova G.Ya., Aleshina G.I., Plyasova L.M., Chesalov Yu.A., Malakhov V.V., Dovlitova L.S., Khramov M.I. FORMATION OF ACTIVE COMPONENT OF Mo-V-Te-Nb OXIDE CATALYST FOR SELECTIVE OXIDATION AND AMMOXIDATION OF PROPANE .....	<b>7</b>
<b>PP-I-2</b> <u>Ansón A.</u> , Lafuente E., Urriolabeitia E., Navarro R., Muñoz E., Benito A.M., Maser W.K., <u>Martínez M.T.</u> SINERGETIC EFFECT OF PALLADIUM/CARBON MATERIALS FOR HYDROGEN ADSORPTION .....	<b>10</b>
<b>PP-I-3</b> <u>Asachenko E.V.</u> , Ordonsky V.V., Solopov B.A., Ivanova I.I. DEACTIVATION OF Zn-CONTAINING ZEOLITE CATALYSTS OF PROPANE AROMATIZATION .....	<b>12</b>
<b>PP-I-4</b> <u>Balandina T.A.</u> , <u>Kuznetsova N.I.</u> , Zabolotnaya G.V., Frolova Y.V., Sadykov V.A. Cu-CONTAINING ZIRCONIUM PHOSPHATE AS HETEROGENEOUS CATALYSTS FOR OXIDATION BY HYDROGEN PEROXIDE .....	<b>15</b>
<b>PP-I-5</b> <u>Basov L.L.</u> , <u>Kuzmin G.N.</u> , <u>Parfenova L.V.</u> , <u>Smirnova L.G.</u> THE CATALYST OF DESTRUCTION OF OZONE FOR WORK IN CONDITIONS OF HIGH HUMIDITY .....	<b>18</b>
<b>PP-I-6</b> <u>Belskaya O.B.</u> , <u>Duplyakin V.K.</u> CHARACTERIZATION OF METAL CENTRES IN ALUMINA-SUPPORTED PLATINUM CATALYSTS BY MODEL HYDROCARBON REACTIONS .....	<b>20</b>
<b>PP-I-7</b> <u>Bikbulatov I.Kh.</u> , <u>Daminev R.R.</u> , <u>Shulaev N.S.</u> , <u>Bakhonina E.I.</u> , <u>Kusakin I.A.</u> PECULIARITIES OF RATIO CONVERSION/RAW TEMPERATURE UPON CATALYSIS IN ELECTROMAGNETIC FIELD OF MICROWAVE RANGE.....	<b>23</b>
<b>PP-I-8</b> <u>Boeva O.A.</u> , <u>Bystrova O.S.</u> , <u>Zhavoronkova K.N.</u> ISOTOPE EXCHANGE IN MOLECULAR HYDROGEN OVER RUTHENIUM FILMS AND SUPPORTED Ru/SIBUNIT CATALYSTS.....	<b>25</b>
<b>PP-I-9</b> <u>Boltoeva M.Yu.</u> , <u>Shilov V.P.</u> , <u>Ananiev A.V.</u> SIZE EFFECTS IN CATALYTIC REACTIONS OF HYDRAZINE DECOMPOSITION AND URANIUM(VI) REDUCTION WITH HYDRAZINE IN THE PRESENCE OF PLATINUM CATALYSTS IN ACID MEDIA.....	<b>28</b>
<b>PP-I-10</b> <u>Bondareva V.M.</u> , <u>Andrushkevich T.V.</u> , <u>Aleshina G.I.</u> , <u>Maksimovskaya P.I.</u> , <u>Plyasova L.M.</u> , <u>Dovlitova L.S.</u> GENESIS OF V-Mo-Nb-O CATALYSTS FOR ETHANE OXIDATIVE CONVERSION .....	<b>30</b>
<b>PP-I-11</b> <u>Vosmerikov A.V.</u> , <u>Korobitsyna L.L.</u> , <u>Echevskii G.V.</u> , <u>Kozlov V.V.</u> , <u>Velichkina L.M.</u> , <u>Kodenev Y.G.</u> , <u>Vosmerikova L.N.</u> METHANE DEHYDROAROMATIZATION OVER W-CONTAINING ZEOLITES IN THE ABSENCE OF OXYGEN .....	<b>33</b>

<b>PP-I-12</b> <u>Gagieva S.Ch.</u> , Tuskaev V.A., Sukhova T.A., Chukanova O.M., Panin A.N., Bravaya N.M., Belokon Yu.N., Bulychev B.M. FLUORINE-CONTAINING SUPPORTED BIS-SALICYLIDENIMINE TITANIUM COMPLEXES FOR HETEROGENEOUS OLEFINS POLYMERIZATION.....	35
<b>PP-I-13</b> <u>Guryev Yu.V.</u> , Ivanova I.I., Lunin V.V. INVESTIGATION OF Pt AND Re INTERACTION IN REFORMING CATALYSTS BY ABSORPTION METHODS .....	37
<b>PP-I-14</b> <u>Dedov A.G.</u> , <u>Loktev A.S.</u> , Parhomenko K.V., Chashchina M.V., Kuznetsov S.P., Telpuhovskaja N.O., Kartasheva M.N., Moiseev I.I. OXIDATIVE TRANSFORMATIONS OF METHANE, TOLUENE AND DIMETHYL ETHER ON La-Ce/MgO CATALYST.....	40
<b>PP-I-15</b> <u>Zakarina N.A.</u> , <u>Akurpekova A.K.</u> , Volkova L.D. ISOMERIZATION OF N-HEXANE ON Pd- AND Ni-CATALYSTS OVER PILLARED MONTMORILLONITE .....	42
<b>PP-I-16</b> <u>Zakharchenko N.I.</u> MECHANISM AND REGULARITIES OF AMMONIA OXIDATION WITH MOLECULAR OXYGEN OVER OXIDE CATALYSTS.....	44
<b>PP-I-17</b> <u>Ilukhin I.V.</u> , Platonov O.I., Tsemekhman L.Sh. PROBLEMS OF CATALYSTS DEVELOPMENT FOR TECHNOLOGY OF SULFUR RECOVERY FROM METALLURGICAL GASES .....	48
<b>PP-I-18</b> <u>Isupova L.A.</u> , <u>Alikina G.M.</u> , Rogov V.A., Yakovleva I.S., <u>Pavlyukhin Yu.T.</u> , <u>Sadykov V.A.</u> La <sub>1-x</sub> Ba <sub>x</sub> FeO <sub>3-y</sub> (x=0-1) PEROVSKITE'S OXYGEN FORMS AND THEIR REACTIVITY IN OXIDATION REACTIONS .....	50
<b>PP-I-19</b> <u>Kantserova M.R.</u> , Gavrilenko K.S., Orlik S.N. EFFECT OF THE STRUCTURE-FUNCTIONAL FACTORS ON THE CATALYTIC PROPERTIES OF FERRITE AND COBALT-ZIRCONIUM OXIDE NANOCOMPOSITES IN DEEP OXIDATION OF METHANE.....	54
<b>PP-I-20</b> <u>Kiseleva O.I.</u> , Rostovshchikova T.N., Tzodikov M.V., Smirnov V.V., <u>Bukhtenko O.V.</u> , <u>Maksimov Yu.V.</u> ROLE OF REDOX SITES IN SUPPORTED Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> NANOPARTICLES IN CATALYSIS OF CHLOROOLEFIN REACTIONS.....	57
<b>PP-I-21</b> <u>Kozlova E.</u> , Vorontsov A., Lion C., Preis S. AQUEOUS PHOTOCATALYTIC OXIDATION OF VX-SIMULATION SUBSTANCE.....	59
<b>PP-I-22</b> <u>Korobitsyna L.L.</u> , Vosmerikov A.V., Echevskii G.V., Kozlov V.V., <u>Velichkina L.M.</u> , <u>Kodenev Y.G.</u> , <u>Vosmerikova L.N.</u> METHANE DEHYDROAROMATIZATION UNDER NONOXIDATIVE CONDITIONS OVER Mo/ZSM-5 AND Ni-Mo/ZSM-5 CATALYSTS .....	62
<b>PP-I-23</b> <u>Koskin A.P.</u> , Simakova I.L. DESIGN OF PALLADIUM CATALYST FOR REDUCTIVE DEBENZYLATION .....	64

<b>PP-I-24</b> <b><u>Kozhevnikova E.F.</u>, <u>Kozhevnikov I.V.</u></b> ONE-STEP SYNTHESIS OF METHYL ISOBUTYL KETONE CATALYSED BY Pd SUPPORTED ON Zn-Cr OXIDE.....	66
<b>PP-I-25</b> <b><u>Kryukova G.</u>, <u>Zenkovets G.</u>, <u>Shutilov A.</u>, <u>Wilde M.</u>, <u>Günter K.</u>, <u>Fassler D.</u>, <u>Richter K</u></b> PHOTOCATALYTIC DEGRADATION OF AO7 IN WATER ON THE TiO <sub>2</sub> AND Pt/TiO <sub>2</sub> CATALYSTS .....	68
<b>PP-I-26</b> <b><u>Kuzmina R.I.</u>, <u>Ivanova Yu.V.</u></b> MECHANISM OF REDOX NEUTRALIZATION OF OUTBURSTS.....	71
<b>PP-I-27</b> <b><u>Kuzmina R.I.</u>, <u>Liventsev V.P.</u>, <u>Vetrova T.K.</u></b> MECHANISM OF PRODUCTION OF ECOLOGICALLY PURE MOTOR FUELS OVER METALOXIDE AND ZEOLITE CATALYSTS.....	74
<b>PP-I-28</b> <b><u>Kurina L.N.</u>, <u>Arkatova L.A.</u>, <u>Kharlamova T.S.</u>, <u>Galaktionova L.V.</u>, <u>Naiborodenko Yu.S.</u>, <u>Kasatskii N.G.</u>, <u>Golobokov N.N.</u></b> INFLUENCE OF NICKEL CONTENT IN Ni-Al INTERMETALLIDES – CATALYSTS FOR CARBON DIOXIDE METHANE CONVERSION – ON THEIR ACTIVITY.....	77
<b>PP-I-29</b> <b><u>Lokteva E.S.</u>, <u>Golubina E.V.</u>, <u>Yavsin D.A.</u>, <u>Rostovshchikova T.N.</u>, <u>Smirnov V.V.</u>, <u>Gurevich S.A.</u>, <u>Kozhevin V.M.</u></b> UNUSUALLY HIGH EFFICIENCY AND SELECTIVITY OF PALLADIUM NANOPARTICLES IN CHLOROBENZENE HYDRODECHLORINATION .....	80
<b>PP-I-30</b> <b><u>Malchikov G.D.</u>, <u>Fesik E.V.</u></b> AUTOCLAVE METHOD TO PRODUCE METAL RUTHENIUM IN BOEHMITE IN ALKALINE MEDIUM AT INCREASED TEMPERATURES .....	83
<b>PP-I-31</b> <b><u>Maniecki T.P.</u>, <u>Bawolak K.</u>, <u>Gebauer D.</u>, <u>Jóźwiak W.K.</u></b> CATALYTIC ACTIVITY AND PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF Ni-Au/Al <sub>3</sub> CrO <sub>6</sub> SYSTEM FOR PARTIAL OXIDATION OF METHANE TO SYNTHESIS GAS.....	86
<b>PP-I-32</b> <b><u>Nougmanov E.R.</u>, <u>Egorova E.V.</u>, <u>Antonyuk S.N.</u></b> INFLUENCE OF ACTIVE COMPONENT STATE ON CATALYTIC PROPERTIES OF Cu-CONTAINING SYSTEMS BASED ON SIBUNIT IN THE ETHANOL DEHYDROGENATION .....	90
<b>PP-I-33</b> <b><u>Oleksenko L.P.</u>, <u>Kuzmich I.V.</u>, <u>Zub V.Ya.</u>, <u>Telbiz G.M.</u></b> Cu-ZSM-5 CATALYSTS FOR CO OXIDATION: INFLUENCE OF PRECURSOR'S NATURE ON ACTIVE CENTRES FORMATION .....	93
<b>PP-I-34</b> <b><u>Oleksenko L.P.</u>, <u>Lutsenko L.V.</u>, <u>Kuzmich I.V.</u>, <u>Verbezkaya T.G.</u></b> THE INFLUENCE OF CONDITIONS OF Co-,Cu-,Mn-LOADED CATALYSTS FORMATION ON THEIR ACTIVITY IN CO OXIDATION .....	96
<b>PP-I-35</b> <b><u>Oleksenko L.P.</u>, <u>Lutsenko L.V.</u>, <u>Chen Yue</u></b> THE ACTIVITY OF Co-CONTAINING ZEOLITE SYSTEMS IN THE REACTION OF CARBON MONOXIDE OXIDATION .....	99

<b>PP-I-36</b> <b><u>Ostroushko A.A.</u>, Sennikov M.Yu.</b> MODELLING OF CATALYTIC OXIDATION PROCESS OF CARBON PARTICLES .....	101
<b>PP-I-37</b> <b><u>Paharukov I.Yu.</u>, Bobrov N.N., Parmon V.N.</b> INVESTIGATION OF KINETICS AND THERMODYNAMICS OF METHANOL CATALYTIC CONVERSION IN FLOW-CIRCULATING REACTOR .....	103
<b>PP-I-38</b> <b>Platonov O.I.</b> FEATURES OF CATALYTIC CLAUS PROCESS UNDER EXCESS OF HYDROGEN SULFIDE AND CARBONYLSULFIDE .....	105
<b>PP-I-39</b> <b><u>Platonov O.I.</u>, Ryabko A.G., Tsemekhman L.Sh., Babkin M.V., Rosly A.Yu.</b> ANALYSIS OF CHARACTERISTICS OF CLAUS CATALYST AO-MK-2 IN INDUSTRY APPLICATION .....	107
<b>PP-I-40</b> <b><u>Pylinina A.</u>, Koroleva O., Mikhaleiko I.</b> THE SELECTIVITY OF BUTANOL-2 CONVERSION OVER NASICON-CATALYSTS $\text{Na}_3\text{ZrM}(\text{PO}_4)_3$ WITH $\text{M} = \text{Cu}, \text{Zn}, \text{Co}$ .....	109
<b>PP-I-41</b> <b><u>Rudneva A.V.</u>, Khomenko K.N., Konovalova N.D.</b> OXIDATIVE DEHYDROGENATION OF PROPANE ON $\text{V}_2\text{O}_5/\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ .....	112
<b>PP-I-42</b> <b><u>Silchenkova O.N.</u>, Matyshak V.A., Sadykov V.A., Kuznetsova T.G., Korchak V.N.</b> THE EFFECT OF $\text{NO}_2$ ON DIESEL SOOT OXIDATION OVER PROMOTED MIXED OXIDES WITH FLUORITE- AND PEROVSKITE-LIKE STRUCTURES .....	115
<b>PP-I-43</b> <b><u>Spojakina A.</u>, Krалеva E., Jiratova K.</b> PRETREATMENT EFFECT ON HDS ACTIVITY OF $\text{TiO}_2$ SUPPORTED HETEROPOLYMOLYBDATEs .....	118
<b>PP-I-44</b> <b>Strizhak P.E., Kosmambetova G.R., <u>Didenko O.Z.</u>, Slobodyanyuk I.O., Gritsenko V.I., Gavrilenko K.S.</b> NANOSIZE EFFECTS IN THE CO OXIDATION ON THE METAL OXIDE NANOPARTICLES.....	120
<b>PP-I-45</b> <b>Stuchinskaya T.L., Musawir M., <u>Kozhevnikova E.F.</u>, Kozhevnikov I.V.</b> LIQUID-PHASE OXIDATION OF ALCOHOLS BY OXYGEN CATALYSED BY Ru-Co OXIDE .....	123
<b>PP-I-46</b> <b><u>Ivanova A.N.</u>, Karnaukh A.A.</b> IGNITION LIMITS LINKED TO METHANE OXIDATION IN WATER STEAM.....	125
<b>PP-I-47</b> <b>Trifonov S.A., <u>Malygin A.A.</u></b> COMBUSTIBILITY OF EPOXY-NOVOLAK COMPOSITIONS WITH CATALYTIC OXIDE NANOADDITIONS OF PHOSPHORUS AND TITANIUM.....	128
<b>PP-I-48</b> <b>Trukhina A.I., <u>Pavlov D.A.</u>, Savilov S.E., Lunin V.V.</b> HYDROTHERMAL SYNTHESIS OF COBALT OXIDES IN SUB- AND SUPERCRITICAL WATER .....	131

<b>PP-I-49</b> <b><u>Trushechkina M.A.</u>, Kurlyandskaya I.I., Flid M.R., Sidorenkova A.P.</b> DEHYDROCHLORINATION OF 1,2-DICHLOROETHANE IN THE GAS PHASE IN THE PRESENCE OF CARBON AND ZEOLITE CATALYSTS .....	133
<b>PP-I-50</b> <b><u>Tungatarova S.A.</u>, Savelieva G.A., Popova N.M., Sass A.S., Dossumov K.</b> INVESTIGATION OF Mo-CONTAINING THERMOSTABLE CATALYST FOR SELECTIVE OXIDATION OF METHANE TO FORMALDEHYDE.....	136
<b>PP-I-51</b> <b><u>Fedorova O.V.</u>, Kharchuk V.G., Zhidovinova M.S., Rusinov G.L., Petrov L.A.</b> NEW SLURRY-PHASE HYDROXIDE-BASED CATALYTIC SYSTEMS FOR MULTICOMPONENT PROCESSES .....	140
<b>PP-I-52</b> <b><u>Kharlanov A.N.</u>, Lunin V.V.</b> THE INFLUENCE OF THE MODIFYING BY YTTRIUM OR LANTHANUM OXIDES ON SURFACE PROPERTIES OF CERIA-ZIRCONIA SOLIDS .....	142
<b>PP-I-53</b> <b><u>Kharchuk V.G.</u>, Yanchenko M.Yu., Buldakova L.Yu., Koryakova O.V., Petrov L.A.</b> CATALYTIC ACTIVITY OF MIXED TITANIUM-SILICA DIOXIDE HYDROGELS IN REACTIONS OF OXIDIZING LIQUID-PHASE DEHYDROGENATION.....	144
<b>PP-I-54</b> <b>Shashkova T.K., <u>Kantserova M.R.</u>, Orlyk S.N.</b> OXIDATIVE CONVERSION OF METHANE OVER MODIFICATED ZIRCONIA .....	145
<b>PP-I-55</b> <b>Sheka E.F.</b> DONOR-ACCEPTOR REACTIONS OF FULLERENES .....	147
<b>PP-I-56</b> <b>Shutilov A.A., Zenkovets G.A., Kryukova G.N., Zaikovskii V.I., <u>Gavrilov V.Yu.</u>, Tsybulya S.V., Bobrin A.S.</b> EFFECT OF THE STRUCTURE OF Pt/Ce-TiO <sub>2</sub> CATALYSTS ON THE CATALYTIC PROPERTIES IN THE REACTION OF CO OXIDATION .....	149
<b>PP-I-57</b> <b><u>Yashnik S.A.</u>, Anufrienko V.F., Zakharov I.I., Ruzankin S.Ph., Ismagilov Z.R.</b> THE UV-VIS STUDY OF NO REDUCTION ON Cu-ZSM-5 CATALYSTS .....	152
<b>PP-I-58</b> <b><u>Yatsymirsky V.K.</u>, Lesnyak V.V., Gut I.N., Boldyreva O.Yu.</b> CO OXIDATION KINETICS OVER REDUCED BY HYDROGEN WO <sub>3</sub> PROMOTED WITH Pt OR Pd .....	154
<b>PP-I-59</b> <b><u>Yatsymirsky V.K.</u>, Maksymovych N.P., Nikitina N.V., Boldyreva O.Yu., Yatsymirsky A.V.</b> INFLUENCE OF ADDITIVES OF Pt AND Pd ON THE SENSITIVITY OF SnO <sub>2</sub> SENSORS TO H <sub>2</sub> AND THEIR CATALYTIC ACTIVITY IN HYDROGEN OXIDATION .....	157
<b>PP-I-60</b> <b>Yatsymirsky V.K., <u>Oleksenko L.P.</u>, Lutsenko L.V.</b> CATALYTIC ACTIVITY AND KINETICS OF CO OXIDATION OVER BIMETALL CONTAINING CATALYST Co-Pd/ZSM-5 .....	160
<b>PP-I-61</b> <b><u>Yatsymirsky V.K.</u>, Ischenko E.V., Gayday S.V., Kongurova I.V.</b> SUPPORTED ON CARBON NANOTUBES Fe-Cu-Co OXIDE SYSTEM AS A CATALYST FOR CO OXIDATION .....	163

## Section II. Acid-base Heterogeneous and Homogeneous Catalysis

<b>PP-II-1</b> <b>Abad-zade H.I., Mukhtarova G.S., Kasumova Z.A.</b> PRODUCTION OF ECOLOGICALLY PURE DIESEL FUEL .....	165
<b>PP-II-2</b> <b>Abad-zade H.I., Mukhtarova G.S., Efendieva N.H.</b> DEEP MASOUT PROCESSING .....	167
<b>PP-II-3</b> <b>Abdreimova R.R., Faizova F.Kh.</b> REDOX CATALYSIS OF THE REACTION OF WHITE PHOSPHORUS WITH PHENOL AND TETRACHLOROMETHANE .....	169
<b>PP-II-4</b> <b>Abdulgalimova A.U., Sigaeva N.N., Kolesov S.V., Yumagulova R.H., Monakov Yu.B.</b> THE INFLUENCE OF TEMPERATURE ON THE KINETIC NONUNIFORMITY DISTRIBUTION OF ACTIVE CENTRES OF METALLOCENE INITIATING SYSTEMS IN THE COMPLEX-RADICAL POLYMERIZATION OF STYRENE.....	172
<b>PP-II-5</b> <b>Abdukhalykov D.B., Savelieva G.A., Dossumov K.</b> OXIDATION OF C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub> ALKANES INTO OLEFINS OVER THE PHOSPHOMOLYBDIC HETEROPOLY ACID SUPPORTED ON ALUMINOSILICATE.....	175
<b>PP-II-6</b> <b>Adyaeva L., Yerofeev V.</b> MECHANISM OF CONVERSION OF STRAIGHT-RUN GASOLINE ON ZEOLITE CATALYST WITH ZSM-5 STRUCTURE.....	178
<b>PP-II-7</b> <b>Aleshkova M.M., Polimbetova G.S., Ibraimova Zh.U., Borangazieva A.K., Bugubaeva G.O.</b> KINETICS AND MECHANISM OF PHOSPHORUS AND PHOSPHIDE OXIDATIVE ALCOXYLATION IN THE PRESENCE OF FeX <sub>3</sub> -I <sub>2</sub> CATALYTIC SYSTEM .....	181
<b>PP-II-8</b> <b>Aliyeva R.V., Azizov A.H., Bagirova Sh.R., Mamedova R.Z., Kalbaliyeva E.S., Azizbeyli H.R.</b> NEW NON-METALLOCENE CATALYSTS FOR ETHYLENE POLYMERIZATION AND MECHANISM OF THEIR ACTION.....	184
<b>PP-II-9</b> <b>Ananikov V.P., Orlov N.V., Malyshev D.A., Zalesskij S.S., Beletskaya I.P.</b> Ni, Pd AND Pt CATALYZED STEREO- AND REGIOSELECTIVE SYNTHESIS OF VINYLCHALCOGENIDES.....	187
<b>PP-II-10</b> <b>Antina L.A., Lefedova O.V., Zakharov O.V.</b> CATALYTIC SYNTHESIS OF 4-AMINODIPHENYLAMINE.....	190
<b>PP-II-11</b> <b>Basova I.A., Lavrenov A.V., Finevich V.P., Duplyakin V.K., Trenikhin M.V., Drozdov V.A.</b> DESTRUCTIVE OLIGOMERIZATION OF ISOBUTENE IN THE PRESENCE OF ALUMINIUM CHLORIDE: GENERATION OF CATALYST AND REAGENT IN SITU .....	192
<b>PP-II-12</b> <b>Bardina N.V., Bazhenova T.A., Petrova G. N., Shilova A.K., Shilov A.E.</b> THE STUDY OF NITROGENASE FUNCTIONING MECHANISM THROUGH CHEMICAL MODELING OF THE ENZYME CATALYTIC ACTION.....	195

<b>PP-II-13</b> <b><u>Bachurikhin A.L.</u>, Golosman E.Z., Mortikov E.S., Nechugovskii A.I., Mamaeva I.A.</b> MECHANISM OF N-MONOMETHYLANILINE FORMATION IN THE SYSTEM PhNH <sub>2</sub> -MeOH-CO-H <sub>2</sub> –COPPER CONTAINING CATALYST .....	198
<b>PP-II-14</b> <b><u>Beznos V.V.</u>, Odaryuk I.D., Kanibolotskaya L.V., Shendrik A.N.</b> NEGATIVE CATALYSIS IN THE OXIDATIVE REACTIONS OF PHENOLIC COMPOUNDS IN THE PRESENCE OF COPPER SALTS (II) .....	200
<b>PP-II-15</b> <b>Belokon Y.N., Maleev V.I., <u>Malfanov I.L.</u>, Savel'ev T.F., Ikonnikov N.S., Bulychev A.G., Usanov D.L., Kataev D.A.</b> STEREOCHEMICALLY INERT ANIONIC CHIRAL Co <sup>III</sup> AND Cr <sup>III</sup> COMPLEXES AS CATALYSTS FOR ASYMMETRIC C-C BOND FORMATION .....	204
<b>PP-II-16</b> <b><u>Benko E.M.</u>, Mukovnya A.V., Lunin V.V.</b> ROLE OF Fe <sup>3+</sup> COMPLEXATION IN REACTIONS OF CATALYTIC OZONOLYSIS OF GUAIACOL .....	206
<b>PP-II-17</b> <b><u>Bruk L.G.</u>, Abdullaeva A.S., Oshanina I.V., Timashova E.A., Gorodskiy S.N., Temkin O.N.</b> DESIGN OF THE METAL COMPLEX CATALYTIC SYSTEMS ON THE BASIS OF KINETIC CONJUGATION PRINCIPLE .....	208
<b>PP-II-18</b> <b>Bulgakov R.G., Kuleshov S.P., <u>Makhmutov A.R.</u>, Usmanov S.M., Dzhemilev U.M.</b> ACTION MECHANISM OF CRYSTALLINE HYDRATES LnCl <sub>3</sub> ·6H <sub>2</sub> O - EFFECTIVE CATALYSTS OF THE SYNTHESIS OF 2-PROPYL-3-ETHYLQUINOLINE BY THE REACTION OF ANILINE WITH BUTYRALDEHYDE .....	211
<b>PP-II-19</b> <b><u>Burova M.V.</u>, Fionov A.V., Tveritina E.A., Kharlanov A.N., Lunin V.V.</b> ON THE DIFFERENCES IN SELECTIVITY OF HETEROGENEOUS CATALYTIC DEHYDRATION OF 2-BUTANOL IN FLOW AND PULSE REACTORS .....	214
<b>PP-II-20</b> <b><u>Vologdin N.V.</u>, Gusev O.V., Kal'sin A.M., Bianchini C., Oberhauser W.</b> $\alpha$ -OLEFINS CARBONYLATION IN AQUEOUS MEDIA WITH PALLADIUM(II) CATALYSTS MODIFIED WITH 1,1'-BIS(PHOSPHINO)FERROCENE .....	216
<b>PP-II-21</b> <b>Gavrilov K.N., Lyubimov S.E., Benetsky E.B., Konkin S.I., Maksimova M.G, Grichina T.B., Safronov A.S., <u>Vologzhanin P.A.</u>, Rastorguev E.I., Davankov V.A.</b> PHOSPHITES WITH P*-STEREOGENIC CENTRES – A NEW GENERATION OF CHIRAL LIGANDS FOR COORDINATION CATALYSIS .....	218
<b>PP-II-22</b> <b><u>Gavrilova E.V.</u>, Deliy I.V., Simakova I.L.</b> ESTIMATION OF $\beta$ -PINENE REACTIVITY IN THE $\alpha$ -PINENE ISOMERISATION OVER THE CATALYST Ru/C .....	221
<b>PP-II-23</b> <b><u>Gavrichkov A.A.</u>, Pashin A.I., Zakharov I.V.</b> PHENOMENON OF THE “AROMATIC CATALYSIS” IN Co-Br CATALYTIC OXIDATION OF ALKYLAROMATIC HYDROCARBONS .....	223

<b>PP-II-24</b> <u>Gazizova A.D., Zakumbaeva G.D., Danilov A.V., Shapovalov A.A.</u> MECHANISM OF N- C <sub>6</sub> -C <sub>10</sub> ALKANES CONVERSION OVER ZEOLITE CONTAINING Ni -Mo/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> CATALYST .....	226
<b>PP-II-25</b> <u>Goev M.M., Kraev Yu.L., de Vekki A.V.</u> CATALYTIC DEHYDROGENATION OF HIGHER ALKANES IN THE PRESENCE OF ALKENES C <sub>2</sub> -C <sub>4</sub> .....	229
<b>PP-II-26</b> <u>Gołuchowska J., Witońska I., Karski S.</u> CATALYTIC HYDROGENATION OF AQUEOUS NITRATE(V) SOLUTIONS OVER PALLADIUM BIMETALLIC SYSTEMS Pd-M (M=Cu, Ag, In).....	231
<b>PP-II-27</b> <u>Gorodsky S.N., Koz'akova O.N., Wu Hong Shon, Bruk L.G., Temkin O.N.</u> INFLUENCE OF <i>p</i> -BENZOQUINONE ON METHANOL OXIDATIVE CARBONYLATION TO DIMETHYLOXALATE .....	234
<b>PP-II-28</b> <u>Grebenshchikov I.N., Dykman A.S. Pinson V.V.</u> HYDROXYACETONE FORMATION FROM HYDROPEROXIDES AND ACETONE .....	236
<b>PP-II-29</b> <u>Grigor'ev A.Yu., Mushina E.A., Bondarenko G.N., Antipov E.M., Podolsky Yu.Ya., Chinova M.S., Smetannikov O.V.</u> OLYGDODIENYL COMPLEXES OF TRANSITION METALS IN PROCESS OF CO-POLYMERIZATION OF BUTADIENE AND STYRENE .....	238
<b>PP-II-30</b> <u>Dmitriev D.V., Kolesnikova A.A., Manulic O.S., Flid V.R.</u> STEREO- AND REGIOSELECTIVITY IN Ni-CATALYSED [2+2] AND [2+2+2] CYCLOADDITION OF NORBORNADIENE.....	240
<b>PP-II-31</b> <u>Doluda V., Sulman E., Matveeva V., Sulman M., Lakina N., Ankudinova T., Bronstein L., Valetsky P.</u> THE MECHANISM OF SELECTIVE OXIDATION OF ALDO- AND KETOHEXOSE ON METALPOLYMERIC NANOSTRUCTURED CATALYSTS.....	243
<b>PP-II-32</b> <u>Zakarina N.A., Kornaukhova N.A., Komashko L.V.</u> CONVERSION OF N-HEXANE ON Ni-CATALYSTS MODIFIED WITH ZEOLITE ZSM-5 AND HETEROPOLYACIDS .....	245
<b>PP-II-33</b> <u>Ismer V.V., Asachenko A.F., Lebedev A.Yu., Voskoboinikov A.Z.</u> CATALYTIC AMIDATION OF 4-BROM-1-METHOXYINDAN TO PRODUCE NEW FAMILY OF ANSA-METALLOCENE.....	248
<b>PP-II-34</b> <u>Klimov O.V., Aksenov D.G., Echevsky G.V.</u> CONVERSION OF COMPONENTS OF GAS CONDENSATE ON IC-30-BIMF ZEOLITE CATALYST IN A ONE-STAGE PRODUCTION OF GASOLINE WITH A RANGE OF OCTANE NUMBER AND DIESEL FUEL WITH A LOW FREEZING POINT .....	250
<b>PP-II-35</b> <u>Konuspaev S.R., Kadirbekov K.A., Utelbaeva A.B., Bisengalieva Zh.I.</u> ATTAINMENT OF NONEQUILIBRIUM UPON DEHYDROGENATION OF LIGHT ALKANES MIXTURE.....	252

<b>PP-II-36</b> <u>Kuzina M.V.</u> , Kobyakova N.K., Beloded L.N. RESEARCH OF CATALYTIC TRANSFORMATIONS OF TERPENES WHILE INTERACTION WITH METHACRYLIC ACID .....	255
<b>PP-II-37</b> <u>Lapidus A.L.</u> , Dergachev A.A., <u>Mikhailov M.N.</u> , Mishin I.V. STRUCTURE OF ACTIVE SITES OF Ga-Pt-ZEOLITE CATALYSTS FOR AROMATIZATION OF LOW ALKANES .....	258
<b>PP-II-38</b> <u>Lozovsky A.V.</u> , Prihod'ko R.V., Sychev M.V., Goncharuk V.V. CATALYTIC REDUCTION OF NITRATE IONS IN WATER IN THE PRESENCE OF FORMIC ACID .....	260
<b>PP-II-39</b> <u>Malvgina T.</u> , Preis S., Kallas J. PHOTOCATALYTIC OXIDATION OF NATURAL AND SYNTHETIC ESTROGENS IN AQUEOUS SOLUTIONS .....	263
<b>PP-II-40</b> <u>Malyshev V.</u> , Gab A., Soloviev V., Kushkhov H. MECHANISM OF CATIONIC CATALYSIS UPON ELECTROREDUCTION OF TUNGSTATE-ION IN THE MELT OF SODIUM TUNGSTATE OF VARIOUS CATIONIC COMPOSITION .....	266
<b>PP-II-41</b> <u>Malkov A.A.</u> , <u>Vorontsova I.K.</u> , <u>Korsunov V.A.</u> , <u>Abronin I.A.</u> , <u>Romm I.P.</u> ROLE OF WATER IN REACTIONS OF LIQUID-PHASE CATALYTIC HYDROCHLORINATION OF OLEFINES. CHARGE TRANSFER STATES .....	269
<b>PP-II-42</b> <u>Masenova A.T.</u> , <u>Shlygina I.A.</u> STUDY OF MECHANISM OF CATALYTIC HYDROGENATION OF 4,4'-DINITROSTILBENE-2,2'-DISULFONIC ACID.....	271
<b>PP-II-43</b> <u>Matatov-Meytal Uri I.</u> EFFECT OF COPPER ON THE SURFACE COMPOSITION AND CATALYTIC PROPERTIES OF Pd-Cu/ACC CATALYSTS FOR LIQUID-PHASE NITRATE HYDROGENATION .....	274
<b>PP-II-44</b> <u>Matrosova M.M.</u> , <u>Bobrov N.N.</u> , <u>Parmon V.N.</u> MEASURING THE RATE OF ALKYLATION OF BENZENE WITH ETHYLENE BY FLOW-CIRCULATION METHOD .....	277
<b>PP-II-45</b> <u>Mikhailovskii A.G.</u> THE INFLUENCE OF INORGANIC SALTS AND MEDIUM'S ACIDITY ON RATE OF AZO COUPLING REACTION FOR ENAMINOAMIDES OF 1,2,3,4-TETRAHYDROISOQUINOLINIUM SERIES WITH DIAZONIUM SALTS .....	279
<b>PP-II-46</b> <u>Navalikhina M.D.</u> , <u>Kagan D.N.</u> , <u>Chuvaev V.F.</u> , <u>Popova N.N.</u> STUDY OF HYDROXYL SURFACE OF NICKEL CATALYSTS MODIFIED BY HETEROPOLYCOMPOUNDS, ITS INFLUENCE ON ACTIVITY AND SELECTIVITY REGULATION IN HYDROGENATION REACTIONS.....	282
<b>PP-II-47</b> <u>Napalkov A.S.</u> , <u>Tomina N.N.</u> , <u>Pimerzin A.A.</u> STUDY OF INFLUENCE OF SUPPORT AND ACTIVE PHASE ON CATALYTIC ISOMERISATION OF n-HEXANE.....	285

<b>PP-II-48</b> <b>Nasirov F.A., Novruzova F.M., Azizov A.H., Janibekov N.F.</b> MECHANISM OF ANTIOXIDANT ACTION OF BIFUNCTIONAL COBALTCONTAINING CATALYTIC DITHIOSYSTEMS IN THE THERMO- AND PHOTO-OXIDATIVE AGEING OF POLYBUTADIENE .....	288
<b>PP-II-49</b> <b>Nasretdinova R.N., Islamova R.M., Puzin Yu.I., Monakov Yu.B.</b> RADICAL POLYMERIZATION OF METHYLMETHACRYLATE IN THE PRESENCE OF PORPHYRIN AND ITS METALLOCOMPLEXES .....	291
<b>PP-II-50</b> <b>Nefedieva M.V., Lebedeva O.K., Kultin D.Yu., Kustov L.M.</b> THE APPLICATION OF IONIC LIQUIDS IN EXTRACTION AND ELECTROCATALYTIC REMOVAL OF S-CONTAINING COMPOUNDS FROM HYDROCARBONS .....	294
<b>PP-II-51</b> <b>Nikul'shin P.A., Eremina Y.V., Tomina N.N., Pimerzin A.A.</b> APPLICATION OF SOME HETEROPOLYCOMPOUNDS OF ANDERSON STRUCTURE AS PRECURSORS OF THE ACTIVE PHASE OF HYDROTREATING CATALYSTS .....	297
<b>PP-II-52</b> <b>Nindakova L.O., Zamazei A.Yu., Lebed F.M., Shainyan B.A.</b> ENANTIOSELECTIVE REDUCTION ON RHODIUM(I) COMPLEXES WITH OPTICALLY ACTIVE N,N-LIGANDS .....	299
<b>PP-II-53</b> <b>Laetitia Oliviero, Vanessa Dumont, Françoise Maugé and Marwan Houalla</b> OXIDATIVE DESULFURIZATION OF FUEL OIL – MECHANISM STUDY OF THE OXIDATION OF SULFUR COMPOUNDS BY OXYGEN ON HETEROGENEOUS CATALYSTS IN ORGANIC SOLVENT .....	302
<b>PP-II-54</b> <b>Orfelinov A.V., Matkovskii P.E., Russiyan L.N., Aldoshin S.M.</b> MECHANISM OF THE ETHYLENE DIMERISATION TO BUTENE-1 UNDER THE INFLUENCE OF $Ti(ON-C_4H_9)_4-Al(C_2H_5)_3$ SYSTEM IN ESTERS .....	304
<b>PP-II-55</b> <b>Osokin Yu.G., Osokin M.Yu.</b> KINETIC STUDY ON THE MECHANISM OF EPOXIDATION OF 5-VINYLBICYCLO(2,2,1)HEPT-2-ENE IN THE PRESENCE OF ORGANOMETALLIC CATALYSTS .....	307
<b>PP-II-56</b> <b>Ponyaev A.I., Martinova V.P.</b> PHOTOCATALYSIS OF HYDROGEN EVOLUTION FROM WATER USING XANTHENE DYES .....	311
<b>PP-II-57</b> <b>Rezinskikh Z.G., Gorbatenko Yu.A., Pervova I.G., Lipunov I.N., Kalimullina A.A., Grevtsova A.V., Dolgopolova M.S., Shilonosova O.V.</b> THE INFLUENCE OF STRUCTURAL ORGANIZATION OF IRON-, COBALT- AND NICKELCONTAINING COMPLEXES ON CATALYTIC ACTIVITY IN OXIDATION-REDUCTION REACTIONS.....	314
<b>PP-II-58</b> <b>Ryzhkina I.S.</b> CATALYTIC SYSTEMS BASED ON SURFACTANT CALIX[4]RESORCINARENES AND THEIR METALLOCOMPLEXES.....	317

<b>PP-II-59</b> <b><u>Rusinov G.L.</u>, Fedorova O.V., Kharchuk V.G., Zhidovinova M.S., Ovchinnikova I.G., Valova M.S., Uimin M.A., Ermakov A.E., Rhee C.K.</b> NEW CATALYTIC SYSTEMS BASED ON NANOCRYSTALLINE METAL OXIDES FOR MULTICOMPONENT SYNTHESIS OF NIFEDIPINE ANALOGUES .....	320
<b>PP-II-60</b> <b><u>Sabirova Z.A.</u>, Danilova M.M., Kuzin N.A., Kirillov V.A., Rudina N.A., Moroz E.M., Boronin A.I.</b> NICKEL REINFORCED CATALYSTS FOR METHANE STEAM REFORMING REACTION .....	322
<b>PP-II-61</b> <b><u>Safronova S.S.</u>, Koval L.M., Bolotov V.V., Potudanskaja M.N.</b> MECHANISMS OF COUPLED CONVERSION OF METHANOL AND ISOBUTENE ON SULPHOCATIONITES AND ZEOLITES .....	325
<b>PP-II-62</b> <b><u>Sigaeva N.N.</u>, <u>Gareev A.R.</u>, Mavrodieva L.V., Monakov Yu.B.</b> STEREOREGULATING AND KINETIC HETEROGENEITY OF ACTIVE CENTERS OF CATALYTIC SYSTEM $TiCl_4-Al(C_4H_9)_3$ UPON BUTADIENE POLYMERIZATION .....	327
<b>PP-II-63</b> <b><u>Sidorova O.I.</u>, Galanov S.I.</b> THE INFLUENCE OF SURFACE ACIDITY OF ALUMINA ON REACTION OF ACETIC ACID AMMONOLYSIS .....	331
<b>PP-II-64</b> <b><u>Simonova M.V.</u>, Zhizhina E.G., Russkih V.V., Matveev K.I.</b> FORMATION OF 2-METHYL-1,4-NAPHTHOQUINONE (VITAMIN K <sub>3</sub> ) BY REACTION OF DIENE SYNTHESIS USING SOLUTIONS OF Mo-V-PHOSPHORIC HETEROPOLY ACIDS AS BIFUNCTIONAL CATALYSTS .....	334
<b>PP-II-65</b> <b><u>Smetannikov O.V.</u>, Chinova M.S., Mushina E.A., Podolsky Yu.Ya., Antipov E.M., Frolov V.M.</b> POLYMERIZATION OF ISOPRENE UNDER THE INFLUENCE OF TITANIUM-MAGNESIUM CATALYSTS .....	337
<b>PP-II-66</b> <b><u>Smirnov V.V.</u>, Schmidt A.F., Koehler K.</b> THE FIRST EXAMPLE OF THE LIGAND-FREE CATALYST FOR THE HECK REACTION WITH CHLOROBENZENE .....	339
<b>PP-II-67</b> <b><u>Smirnov V.V.</u>, Tarkhanova I.G., <u>Gantman M.G.</u></b> CATALYTIC OXIDATION OF THIOLS IN THE PRESENCE OF MONO- AND POLYFUNCTIONAL NITROGEN CONTAINING DONORS .....	341
<b>PP-II-68</b> <b><u>Smirnov V.</u>, Irisova K., Talisman E., <u>Babynin A.</u>, Akhmatdinov Sh., Shaikhetdinov R.</b> N-ALKANES CONVERSION IN THE PROCESS OF HYDROREFINING OF THE MIDDLE DISTILLATE FRACTIONS OVER ZEOLITE CATALYSTS .....	343
<b>PP-II-69</b> <b><u>Solov'eva Yu.N.</u>, Popova E.A., Pecherina T.V., Ivanova A.V., Trifonov R.E., Yakovlev V.M., Popov E.V., Ostrovskii V.A.</b> SYNTHESIS, ACID-BASE PROPERTIES AND MECHANISM OF ALKYLATION REACTION OF ISOMERIC DITETRAZOLYL BENZENES .....	345

<b>PP-II-70</b> <b><u>Suslov D.S.</u></b> , Tkach V.S., Ratovskii G.V., Rokhin A.V., Shmidt F.K. INFLUENCE OF THE PROTON DONOR COMPOUNDS ON THE MECHANISM OF FORMATION AND PROPERTIES OF ACTIVE IN CONVERSION OF UNSATURATED CARBOHYDRATES COMPLEXES FOR THE CATALYTIC SYSTEMS BASED ON Pd(Acac) <sub>2</sub> AND BF <sub>3</sub> OEt <sub>2</sub> .....	349
<b>PP-II-71</b> <b><u>Szczepaniak B.</u></b> , Goralski J., Grams J., Turakulowa A.O., Paryjczak T. PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF Pd/CeO <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> and Pd/CeO <sub>2</sub> -TiO <sub>2</sub> CATALYSTS.....	352
<b>PP-II-72</b> <b>Taltenov A.T.</b> , Sarmurzina A.G., <b><u>Yemelyanova V.S.</u></b> THE CATALYSIS BY NITROGEN OXIDES OF VARIOUS SUBSTRATES OXIDATION BY OXYGEN.....	355
<b>PP-II-73</b> <b><u>Toktabaeva N.Ph.</u></b> , Zakumbaeva G.D., Kubasheva A.Zh., Gorbacheva L.V. MECHANISM OF CATALYTIC CONVERSION OF MIXTURE OF LOW-MOLECULAR HYDROCARBONS OVER POLUFUNCTIONAL CATALYSTS.....	359
<b>PP-II-74</b> <b><u>Torosyan G.H.</u></b> , Hovhanesyan D.N., Cherkezyan A.H., Isakova L.A., Harutyunyan A. MECHANISM OF REACTION OF MICHAEL ADDITION IN BASIC MEDIA IN THE PRESENCE OF QUATERNARY AMMONIA SALTS .....	362
<b>PP-II-75</b> <b><u>Funtikova E.A.</u></b> , Keiko N.A., Larina L.I. KINETICS AND MECHANISMS OF ISOMERISATION OF 2-ALKOXY-2-ORGANYLTHIOPROPANALS.....	365
<b>PP-II-76</b> <b><u>Khlebnikova T.B.</u></b> , Sapegina Yu.V., Konev V.N., Tolstikov A.G. CHIRAL ORGANOPHOSPHOROUS LIGANDS FROM DITERPENES FOR ASYMMETRIC CATALYSIS .....	368
<b>PP-II-77</b> <b><u>Khohlachev V.O.</u></b> , Ponyaev A.I. ACID CATALYSIS OF DARK DECOLORATION OF PHOTOINDUCED FORMS OF 2-(2,4-DINITROBENZYL)- AND 2-(2,4-DINITRONAPHTHYL-1 METHYL)BENZAZOLES.....	370
<b>PP-II-78</b> <b><u>Khudoshin A.G.</u></b> , Mitrofanova A.N., Lunin V.V. KINETICS AND MECHANISM OF CATALYTIC LIGNINE OZONATION .....	373
<b>PP-II-79</b> <b><u>Schmidt A.F.</u></b> , Al-Halalqa A., Smirnov V.V. MACROKINETIC FACTORS IN THE LIGAND-FREE HECK REACTION WITH NON-ACTIVATED BROMOARENES .....	376
<b>PP-II-80</b> <b><u>Shligina I.A.</u></b> , Bugubaeva G.O., Aleshkova M.M., Ibraimova Zh.U., Polimbetova G.S. QUANTUM-CHEMICAL INVESTIGATION OF THE MECHANISM OF SODIUM HYPOPHOSPHITE OXIDATIVE ALKOXYLATION IN THE COORDINATION SPHERE OF Cu(II), Fe(III).....	379
<b>PP-II-81</b> <b><u>Chshukina O.V.</u></b> , Volkova L.D., Zakarina N.A. EFFECT OF ZEOLITECONTAINING AND ZEOLITE-FREE CATALYSTS ACIDIC CHARACTERISTICS ON COMPOSITION OF HYDROCARBON RAW CRACKING PRODUCTS.....	382

<b>PP-II-82</b> <u>Yatsimirsky V.K.</u> , Bezuglaya T.N., Diyuk V.Y., Gerasyova V.G., Shevchenko D.V., Nesterova O.V. CATALYTIC ACTIVITY OF COPPER HETEROMETALLIC COMPLEXES WITH ETHYLENE DIAMINE AND ITS DERIVATIVES .....	385
--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-----

### Section III. Methods of Investigation of the Mechanism of Catalytic Reactions

<b>PP-III-1</b> <u>Alekseev B.V.</u> , Koltsov N.I. ABOUT MULTIPLICITY OF STATIONARY STATES OF CATALYTIC REACTIONS WITH SOME CONSERVATION LAWS .....	387
<b>PP-III-2</b> <u>Bychkov V.Yu.</u> , Tulenin Yu.P., Korchak V.N. STUDY OF NICKEL CATALYST IN OSCILLATING REGIME OF METHANE OXIDATION BY MEANS OF GRAVIMETRY AND MASS-SPECTROMETRY .....	390
<b>PP-III-3</b> <u>Danilova M.M.</u> , Sabirova Z.A., Kuzin N.A., Kirillov V.A., Zaiikovski V.I., Moroz E.M. METHANE STEAM REFORMING REACTION ON NICKEL CATALYSTS SUPPORTED ON POROUS NICKEL .....	393
<b>PP-III-4</b> <u>Grams J.</u> , Goralski J., Szczepaniak B., Paryjczak T. TOF-SIMS STUDIES OF Pd/TiO <sub>2</sub> CATALYST USED IN HYDRODECHLORINATION REACTION .....	396
<b>PP-III-5</b> <u>Kazansky V.B.</u> , <u>Subbotina I.R.</u> COMPARATIVE IR STUDY OF LIGHT PARAFFINS ACTIVATION OVER ZnZSM-5 AND GaZSM-5 ZEOLITES .....	399
<b>PP-III-6</b> <u>Elankin N.Yu.</u> , <u>Kazimirov V.N.</u> SUPERCRITICAL FLUID TECHNOLOGIES AND INSTRUMENTS OF THAR TECHNOLOGIES INC. FOR SCIENCE AND INDUSTRY .....	402
<b>PP-III-7</b> <u>Knyazev S.P.</u> , <u>Belyakova Z.V.</u> , Chernyshev E.A., Storozhenko P.A. STUDY OF HYDROSILYLATION REACTION MECHANISM BY MEANS OF COMPUTER CHEMISTRY .....	404
<b>PP-III-8</b> <u>Krylova I.V.</u> ELECTRONICALLY EXCITED STATES OF OXYGEN IN OXIDATIVE CATALYSIS AND IN EXOEMISSION .....	407
<b>PP-III-9</b> <u>Kukueva V.</u> , Kirillov A. THE QUANTUM-CHEMICAL CALCULATION OF INHIBITION MECHANISM .....	410
<b>PP-III-10</b> <u>Larichev Yu.V.</u> , Moroz B.L., Moroz E.M., Zaikovskii V.I., Kriventsov V.V., Bukhtiyarov V.I. ELECTRONIC AND STRUCTURAL ASPECTS OF METAL – PROMOTER AND PROMOTER – SUPPORT INTERACTION IN RUTHENIUM-CESIUM CATALYSTS FOR AMMONIA SYNTHESIS .....	412
<b>PP-III-11</b> <u>Litkevich A.M.</u> , <u>Chizhik A.I.</u> , <u>Tsyganenko A.A.</u> FTIR STUDY OF HCN ADSORPTION ON OXIDE ADSORBENTS .....	414

<b>PP-III-12</b> <u>Maksyutova E.R.</u> , Spivak S.I., Monakov Yu.B. THE ALGORITHM SOLVING INVERSE PROBLEMS TAKING INTO ACCOUNT NON-HOMOGENEITY OF CATALYSTS .....	417
<b>PP-III-13</b> <u>Marchenko Yu.E.</u> , Vildanova R.F., Pechatkina S.V., Parfenova L.V., Khalilov L.M., Dzhemilev U.M. MECHANISM OF CARBOMETALLATION OF OLEFINS WITH TRIETHYLALUMINIUM CATALYSED BY $Cp_2ZrCl_2$ .....	419
<b>PP-III-14</b> <u>Matyshak V.A.</u> , Beresina L.A., Korshak V.N., Burdeynaya T.N., Tretyakov V.F., Lin G.I., Rosovskii A.Ya. IN SITU IR SPECTROSCOPY STUDY OF THE MECHANISM OF METHANOL TRANSFORMATION OVER OXIDE CATALYSTS.....	422
<b>PP-III-15</b> Nikitin T.Ya., Tsyganenko N.M., <u>Tsyganenko A.A.</u> IR STUDY OF AMINOACIDS ADSORPTION ON OXIDES: ROLE OF ADSORBENT .....	425
<b>PP-III-16</b> <u>Pankina G.V.</u> , Chernavskii P.A., Lunin V.V. APPLICATION OF «IN SITU» MAGNETIC METHODS TO STUDY Co-SUPPORTED CATALYSTS FOR FISHER-TROPSH SYNTHESIS .....	428
<b>PP-III-17</b> <u>Parfenova L.V.</u> , Khalilov L.M., Spivak S.I., Dzhemilev U.M. FROM CATALYTIC HYDRO-, CARBO- AND CYCLOMETALLATION OF OLEFINS TO POLYMERIZATION OF ZIGLER-NATTA: IS IT SO FAR? .....	431
<b>PP-III-18</b> <u>Podyacheva O.Yu.</u> , Nemudry A.P., Boronin A.I., Kriventsov V.V., Kryukova G.N., Kuznetsov V.V., Ismagilov Z.R. NANOSTRUCTURED PEROVSKITE-LIKE CATALYSTS BASED ON STRONTIUM COBALTITE .....	435
<b>PP-III-19</b> <u>Reutova O.A.</u> , Gulyaev K.S. MATHEMATICAL MODELLING OF CATALYTIC REACTIONS BASED ON DYNAMIC PHENOMENA IN ADSORPTION LAYER.....	438
<b>PP-III-20</b> Ruppert A., <u>Grams J.</u> , Paryjczak T. THE TOF-SIMS MEASUREMENTS OF CHLORINE SPECIES PRESENT ON PLATINUM CATALYSTS .....	442
<b>PP-III-21</b> <u>Sametova A.A.</u> , Tsybitkarov V.D., Tapilin V.M., Gorodetskii V.V. DFT QUANTUM-CHEMICAL CALCULATIONS OF BINDING ENERGIES AND VIBRATION FREQUENCIES OF ADSORBED HYDROGEN ATOMS ON Pt(100) AND Pt(111) SURFACES .....	444
<b>PP-III-22</b> <u>Sorokin A.M.</u> , Gladky A.Yu., Rudina N.A., Prosvirin I.P., Kaichev V.V., Bukhtiyarov V.I. SURFACE MORPHOLOGICAL CHANGES OF NICKEL FOIL IN THE COURSE OF CATALYTIC OXIDATION OF PROPANE TO SYNTHESIS-GAS.....	448
<b>PP-III-23</b> <u>Staroverov D.V.</u> , Varlamova E.V., Suchkov Yu.P., Shvets V.F. KINETICS AND MECHANISM OF 2-METHOXYETHANOL AQUEOUS ALKALI OXIDATION CATALYSED BY PALLADIUM ON ACTIVATED CARBON.....	451

<b>PP-III-24 <u>Szynkowska M.I., Lesniewska E., Rogowski J., Grams J., Paryczak T.</u></b> TOF-SIMS AND SEM-EDS SURFACE STUDY OF NICKEL - MOLYBDENUM CATALYSTS SUPPORTED ON Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	453
<b>PP-III-25 <u>Tkatchenko O.Yu.</u></b> DFT-CALCULATIONS OF ( $\eta^3$ -ALLYL)PALLADIUM COMPLEXES WITH ETHYLAMINES .....	456
<b>PP-III-26 <u>Filina T.A., Shestakov A.F.</u></b> QUANTUM-CHEMICAL MODELLING OF REDUCTION OF POLYNUCLEAR Mo <sub>2</sub> Mg <sub>2</sub> COMPLEXES, WHICH ARE PRECURSORS OF HIGHLY ACTIVE NITROGEN FIXING CLUSTERS.....	459
<b>PP-III-27 <u>Fushman E.A., Ustynyuk L.Yu.</u></b> ENERGY PROFILE STUDY FOR METALLOCENE INTERACTION WITH OLEFIN MOLECULE IN THE PRESENCE OF Al-CONTAINING ACTIVATOR.....	461
<b>PP-III-28 <u>Kharlamov F.V., Kharlamov V.F.</u></b> MODEL OF THE HETEROGENEOUS CHEMICAL REACTION H <sub>2</sub> +O <sub>2</sub> WITH PARTICIPATION OF MOLECULES IN THE PRECURSOR STATE AND SYMPTOMS OF ADSORPTION MECHANISM.....	463
<b>PP-III-29 <u>Shamsiev R.S., Flid V.R.</u></b> QUANTUM CHEMICAL STUDY OF THE FORMATION OF NORBORNADIENE-NICKEL COMPLEXES IN CATALYTIC HOMO CYCLODIMERIZATION OF NBD .....	467
<b>PP-III-30 <u>Shilina M.I., Bakharev R.V., Smirnov V.V.</u></b> APPLICATION OF LOW TEMPERATURE IR SPECTROSCOPY <i>IN SITU</i> FOR STUDY OF THE MECHANISM OF ALKANE CONVERSION OVER PROMOTED ALUMINUM CHLORIDE .....	469
<b>PP-III-31 <u>Yuldasheva G.A., Kudrina I.K.</u></b> QUANTUM-CHEMICAL RESEARCH OF ELECTRONIC STRUCTURE OF OXYGENAL MONONUCLEAR COBALT COMPLEXSES WITH SCHIFF BASES.....	472
<b>ISTC Workshop.....</b>	475
<b>ISTC-W-1 <u>Бризицкий О.Ф., Терентьев В.Я., Христолюбов А.П, Садыков В.А., Павлова С.Н., Кузьмин В.А.</u></b> ДИЗАЙН РЕАКТОРОВ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕЗ-ГАЗА (ГЕНЕРАТОРОВ СИНТЕЗ-ГАЗА) ПУТЕМ СЕЛЕКТИВНОГО ОКИСЛЕНИЯ ПРИРОДНОГО ГАЗА С СИСТЕМОЙ БЫСТРОГО И ЭКОНОМИЧНОГО ЗАПУСКА .....	477
<b>ISTC-W-2 <u>Bukhtiyarov V.I., Kaichev V.V., Borchert H., Borchert Yu., Sadykov V.A.</u></b> THE SURFACE AND CATALYTIC PROPERTIES OF Ce <sub>1-x</sub> Pr <sub>x</sub> O <sub>2</sub> AND Ce <sub>1-x</sub> Gd <sub>x</sub> O <sub>2</sub> OXIDES PROMOTED BY PLATINUM AND PALLADIUM.....	481

<b>ISTC-W-3</b>	<b>Khristolyubov A.P., Brizitskii O.F., Terentyev V.Ya., Parmon V.N., Sadykov V.A.</b>	
	ISTC PROJECT № 2529 “DEVELOPMENT OF AN EFFICIENT, INEXPENSIVE NANOCOMPOSITE CATALYST AND ELABORATION OF A FLEXIBLE TECHNOLOGY TO PRODUCE SYN-GAS FOR FUEL CELLS”: MAIN ACHIEVEMENTS AND PROSPECTS .....	483
<b>ISTC-W-4</b>	<b>Кузьмин В.А., Востриков З.Ю., Садыков В.А., Павлова С.Н., Снегуренко О.Н., Тихов С.Ф., Пинаева Л.Г., Христолюбов А.П., Ульяницкий В.Ю.</b>	
	ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЕ СГ ПУТЕМ ВОЗДУШНОЙ КОНВЕРСИИ ГАЗООБРАЗНЫХ И ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ТОПЛИВ .....	488
<b>ISTC-W-5</b>	<b>Kuznetsova T.G., Sadykov V.A., Batuev L.Ch., Zabolotnaya G.V., Alikina G.M., Lukashevich A.I., Paukshtis E.A., Snytnikov V.N.</b>	
	ELABORATION OF ACTIVE COMPONENT OF THE FLUORITE-BASED CATALYSTS FOR SYNGAS GENERATION .....	491
<b>ISTC-W-6</b>	<b>Pavlova S.N., Sadykov V.A., Bunina R.V., Tikhov S.F., Sazonova N.N., Alikina G.M., Lukashevich A.I., Snegurenko O.I., Gubanova E., Gogin L.L., Vostrikov Z.Y., Pinaeva L.G., Pokrovskaya S.A., Kuzmin V.A.</b>	
	DESIGN OF MONOLITHIC CATALYSTS FOR PARTIAL METHANE OXIDATION AT SHORT CONTACT TIMES .....	493
<b>ISTC-W-7</b>	<b>Pinaeva L.G., Sadvorskaya E.M., Ivanova J.A., Kuznetsova T.G., Sadykov V.A., Mirodatos C.</b>	
	TRANSIENT REGIMES IN THE REACTIONS OF METHANE OXIDATION AND WATER GAS SHIFT OVER Pt/CeZr(La): EXPERIMENTS AND MODELLING.....	496
<b>ISTC-W-8</b>	<b>Ersson A., Persson K., Järås S., Ross J.</b>	
	THE SELECTIVE PRODUCTION OF HYDROGEN BY THE DECOMPOSITION OF FORMIC ACID PRODUCED FROM CELLULOSE-CONTAINING BIOMASS .....	498
<b>ISTC-W-9</b>	<b>Розовский А.Я., Лин Г.И., Кипнис М.А., Волнина Э.А., Самохин П.В., Завалишин И.Н., Белостоцкий И.А.</b>	
	CATALYTIC APPROACHES IN SOLVING THE PROBLEMS OF PRODUCING OF ECOLOGICALLY BENIGN FUELS: DME AND PURE H <sub>2</sub> .....	501
<b>ISTC-W-10</b>	<b>Sadvorskaya E.M., Ivanova Yu. A., Pinaeva L.G., Kuznetsova T.G., Sadykov V.A., Grasso G., A. van Veen, Mirodatos C.</b>	
	OXYGEN EXCHANGE IN CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> BASED FLUORITE-LIKE CATALYSTS PROMOTED BY Pt.....	503
<b>ISTC-W-11</b>	<b>Sadykov V.A., Mezentseva N.V., Alikina G.M., Lukashevich A.I., Kuznetsova T.G., Bunina R.V., Batuev L.Ch., Muzykantov V.S., Paukshtis E.A., Rogov V.A., Ivanov V.P., Parmon V.N., Kemnitz E., Mirodatos C., A.C. van Veen, Ross J.R. H.</b>	
	DESIGN OF NANOSTRUCTURED CATALYSTS FOR SYNGAS GENERATION BY AUTOTHERMAL REFORMING OF FUELS: APPROACHES TO CONTROL OF THE OXYGEN MOBILITY IN COMPLEX OXIDE SUPPORTS AND PT DISPERSION .....	506

<b>ISTC-W-12</b> <b>Takanabe K., Lefferts L., Aika K., Seshan K.</b> STEAM REFORMING OF BIOMASS DERIVED OXYGENATES TO HYDROGEN .....	510
<b>ISTC-W-13</b> <b>Синев М.Ю.</b> КИНЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕЗ-ГАЗА ОКИСЛЕНИЕМ МЕТАНА.....	511
<b>ISTC-W-14</b> <b>Собянин В.А., Попова Т.К.</b> ПОЛУЧЕНИЕ СИНТЕЗ-ГАЗА ПАРЦИАЛЬНЫМ ОКИСЛЕНИЕМ МЕТАНА В МЕМБРАННЫХ РЕАКТОРАХ .....	514
<b>ISTC-W-15</b> <b>Сорокин А.И.</b> ОПЫТ "АВТОВАЗ" И ПРОБЛЕМЫ ПО СНИЖЕНИЮ РАСХОДА ТОПЛИВА И ЭМИССИИ ТОКСИЧНЫХ И ПАРНИКОВЫХ ГАЗОВ АВТОМОБИЛЬНЫМИ ДВС.....	515
<b>ISTC-W-16</b> <b><u>Верниковская Н.В.</u>, Боброва Л.Н., Пинаева Л.Г., Садовская Е.М., Гогин Л.Л., Садыков В.А.</b> SYNGAS GENERATION FROM METHANE IN A MONOLITH REACTOR: MATHEMATICAL MODELING AND EXPERIMENTAL OBSERVATIONS .....	518
<b>List of participants</b> .....	520
<b>Content</b> .....	551

VII РОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ  
"МЕХАНИЗМЫ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ"  
(С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ)

VII Conference  
"MECHANISMS OF CATALYTIC REACTIONS"

ABSTRACTS  
Volume II

Editor: Professor Valentin N. Parmon,  
Professor Valerii I. Bukhtiyarov

The most of abstract are printed as presented in camera-ready texts and all responsibilities we address to the authors. Some abstracts underwent a correction of misprints and rather mild editing procedure.

Compilers:	Lyudmila Ya. Startseva Elena L. Mikhailenko
Computer processing of text:	Yulia V. Klimova
Cover design and disk maker	Aleksey A. Spiridonov