



VI РОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ

**МЕХАНИЗМЫ**

**КАТАЛИТИЧЕСКИХ**

**РЕАКЦИЙ**

VI Conference  
“Mechanisms of Catalytic Reactions”  
Moscow, Russia  
October 1-5, 2002

**Тезисы докладов**

**Том 2**

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

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

**VI CONFERENCE  
“MECHANISMS OF CATALYTIC REACTIONS”**

## **ABSTRACTS**

**Volume 2**

Новосибирск-2002

**©Boreskov Institute of Catalysis, 2002**

# **POSTER PRESENTATION**

## **Poster session 1**



**HYDROISOMERIZATION CATALYTIC REACTIONS OF n-HEPTANE ON BULK  
AND SUPPORTED MoO<sub>2</sub>(H<sub>x</sub>)<sub>ac</sub>. CATALYSTS**

**РЕАКЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ГИДРОИЗОМЕРИЗАЦИИ н-ГЕПТАНА НА  
МАССИВНОМ И НАНЕСЕННОМ MoO<sub>2</sub>(H<sub>x</sub>)<sub>ac</sub>. КАТАЛИЗАТОРЕ**

**Benadda A., Katrib A., Barama A.\* and Maire G.**

LMSPC-UMR 7515 du CNRS-ECPM. University Louis Pasteur-25,  
rue Becquerel-67087 Strasbourg-France

Fax: +33-3-90 27 27 61; E-mail: benaddaa@ecpm.u-strasbg.fr  
\*LCGN USTHB BP32 EL-ALIA 16011.Alger- Algérie

Hydroisomerization catalytic reactions of n-heptane on surface MoO<sub>2</sub>(H<sub>x</sub>)<sub>ac</sub>.phase present as bulk or deposited on TiO<sub>2</sub> supported catalysts have been studied at reaction temperatures between 520 to 620 K. A selectivity of more than 90% in isomerization products, mainly 2 and 3-methylhexanes and dimethylpentanes and a conversion up to 22% were obtained at reaction temperatures between 520 to 580 K. However, at higher temperature up to 650 K, a constant increase in conversion associated with a decrease in selectivity in isomerization products could be observed. At 573K isomerization selectivity remains constant when the conversion increases. The major hydrocracking products obtained at the reaction temperatures studied in this work are C<sub>3</sub> and C<sub>4</sub> with a rationC<sub>3</sub>/C<sub>4</sub> close to one.

Mono and di-branched light alkane compounds are gaining interest in oil industry in order to improve the octane number of the gasoline pool for cleaner fuels. Platinum based catalysts supported on acidic alumina or zeolites are widely used in industry for the isomerization of n-pentane and n-hexane at relatively low reaction temperatures. However, in the case of n-heptane reactant, which is one of the components of light straight run naphta, hydrocracking constitutes the major catalytic process which takes place on these Pt based catalysts. In this respect, several investigations dealing with different types of catalysts for the isomerization of n-heptane, such as Pt deposited on nanocrystalline Beta zeolite [1], molybdenum oxycarbide [2] and partially reduced molybdenum trioxide [3] were reported.

Katrib et al. [4-7] have developed a new MoO<sub>2</sub>(H<sub>x</sub>)<sub>ac</sub>.catalyst as a bulk or supported on TiO<sub>2</sub>. The catalytic activity of this system for the isomerization of alkanes has been rationalised in terms of a bifunctional mechanism. The dehydrogenation/hydrogenation processes take place on the delocalized  $\pi$  electrons along the C-axis of the Mo atoms in MoO<sub>2</sub> deformed rutile phase, while the isomerization of the formed olefin takes place on the Brönsted acidic Mo-O-Hx groups present on the catalyst surface. In this work, we have used this catalytic system as a bulk or supported on TiO<sub>2</sub> to study the hydroisomerization of n-heptane.

## PP-1

The conversion and selectivity in isomerization products for n-heptane reactant in function of the reaction temperature are given in the following figure. It is important to note that the catalytically active phase has been prepared following in situ reduction of commercial MoO<sub>2</sub> by hydrogen at 650 K for 7 hours.

Reaction temperature (K)	623	603	583	563	543	523
Conversion %	49.5	36.2	21.1	12.8	2.9	0.8
Isomerization selectivity %	62.3	79.6	92.6	93.9	100	100
Cracking selectivity %	37.7	20.4	7.4	6.1	0	0
2MH/3MH	1	1	0.94	0.9	0.9	1.3
C1	0.8	0.6	0	0	0	0
C2	1	0.5	0	0	0	0
C3	12.6	7.4	3.6	2.3	0	0
butanes	14.5	8.4	3.8	3.7	0	0
pentanes	1.8	1	0	0	0	0
hexanes	7.1	2.4	0	0	0	0
2MH	23.2	30.8	40.2	42.6	52.6	43.5
3MH	27.4	31.4	37.9	37.6	47.4	56.5
DMP	13	15	14.3	13.7	0	0
others	1.7	2.3	0	0	0	0

As could be observed in the figure, a conversion between 0.8 to 21% and a selectivity of more than 90% to isomerization products, mainly 2 and 3-methyl hexanes (2MH/3MH ≈ 1) and di-methyl pentanes were obtained at reaction temperatures between 520 and 580 K. However, at higher reaction temperatures, a constant increase in conversion in favour of hydrocracking products takes place. It is important to note that the selectivity ratio in isomerization products at higher than 600 K reaction temperatures does not change regardless the conversion. The major hydrocracking products are C<sub>3</sub> and C<sub>4</sub> (C<sub>3</sub>/C<sub>4</sub> ≈ 0.9) at all the reaction temperatures studied in this work. This clearly reflects the stability of the catalyst bifunctional properties in this reaction temperature range.

The catalytic reactions of n-heptane and isopropanol will be reported using bulk and supported MoO<sub>2</sub>(H<sub>x</sub>)<sub>ac</sub> system.

## References

- [1] A. Chica and A. Corma, J. Catal. 187 (1999) 167-176.
- [2] M.J. Ledoux, C. Pham-Huu, J. Guille and H. Dunlop, J. Catal. 134 (1992) 383.
- [3] T. Matsuda, Y. Hirata, S. Suga, H. Sakagami and N. Takahashi, Appl. Catal. 193 (2000) 185.
- [4] A. Katrib, P. Leflaive, L. Hilaire and G. Maire, Catal. Lett, 38 (1996) 95.
- [5] A. Katrib, V. Logie, N. Saurel, P. Wehrer, L. Hilaire and G. Maire, Surf. Sci. 377-379 (1997) 754.
- [6] A. Katrib, L. Urfels and G. Maire, Stud. Surf. Sci. Catal. 130 (2000) 2363.
- [7] A. Katrib, D. Mey and G. Maire, Catal. Today, 65 (2001) 179.

**BALANCING ON THE EDGE: ISOMERIZATION REACTIONS OVER  
HETEROGENEOUS CATALYSTS PRE-ACTIVATED WITH HYDROGEN**

**БАЛАНСИРУЯ НА ГРАНИ: РЕАКЦИИ ИЗОМЕРИЗАЦИИ НА  
ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ, АКТИВИРОВАННЫХ ВОДОРОДОМ**

**Bernas A., Kumar N., Mäki-Arvela P., Laine E.\*, Holmbom B.\*\*, Salmi T. and Murzin D.Yu.**

Laboratory of Industrial Chemistry, Process Chemistry Group, Åbo Akademi University  
FIN-20500 Åbo/Turku, Finland

Fax: +358 2 215 4985; E-mail: dmurzin@abo.fi

\*Laboratory of Industrial Physics, Department of Physics, University of Abo/Turku  
FIN-20014 Åbo/Turku, Finland

\*\*Laboratory of Wood Chemistry, Process Chemistry Group, Åbo Akademi University  
FIN-20500 Åbo/Turku, Finland

The double bond migration reaction of linoleic acid to conjugated linoleic acids over heterogeneous catalysts was studied. Reactions taking place are isomerization of linoleic acid to conjugated linoleic acids, competing hydrogenation of linoleic acid to mono-unsaturated acids, and further hydrogenation of the mono-unsaturated species to stearic acid. The isomerization reaction is enhanced by catalyst pre-activation under a pressure of hydrogen.

Double bond migration in hydrocarbons has been a subject of considerable interest for a number of years. Different mechanistic proposals have been advanced and it has been demonstrated that hydrogen can promote the double bond migration reaction being an stoichiometric component. It is however obvious that if double bond migration occurs in a hydrogen atmosphere, the selectivity toward isomerization products is essentially diminished due to the "parasitic" double bond hydrogenation reactions. An option is to utilize solvents that act as hydrogen transfer agents. Very often only the products of double bond migration are of importance. In present study we were concerned with the production of conjugated linoleic acids (CLA). CLA was recently found to be both antioxidative and anticarcinogenic, hence these fatty acids are of great interest in food and health research [1].

CLA is conventionally prepared by homogeneous isomerization of linoleic acid (*cis*-9,*cis*-12-octadecadienoic acid) under alkaline conditions. The use of a heterogeneous catalyst for the double bond migration reaction would be of advantage from economical and environmental point of view, since it easily can be filtered, regenerated, and reused. The catalytic activity of Ni/H-MCM-41 mesoporous molecular sieve catalyst at mild reaction conditions has been recently been investigated [2]. In this study, supported metal catalysts Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pd/H-MCM-41, and Pd/H-Y are investigated. The catalysts were characterized by using X-ray powder diffraction (XRD), X-ray fluorescency, hydrogen temperature programmed desorption (TPD), and nitrogen adsorption (BET) techniques.

## PP-2

The heterogeneously catalyzed isomerization reaction was carried out in a stirred 200 ml jacket heated batch reactor. Preliminary isomerization experiments under a nitrogen atmosphere resulted in high selectivity for double bond migration. However, the total converted amount of linoleic acid after a reaction time of 6 h was very low. No side reactions were detected except for double bond hydrogenation. Experiments under a hydrogen atmosphere resulted in hydrogenated end products. Isomerization of linoleic acid to CLA and hydrogenation of linoleic acid to mono-unsaturated acids (oleic acid, elaidic acid, *cis*-vaccenic acid and *trans*-vaccenic acid) were two competing reactions. It was also observed that hydrogenation of both linoleic acid and CLA proceeds consecutively via mono-unsaturated acids to stearic acid (n-octadecanoic acid). The isomerization reaction in a nitrogen atmosphere was **dramatically enhanced** when the catalyst was pre-activated with hydrogen, otherwise using the same reaction conditions. Catalytic activity and the role of pre-activation under a pressure of hydrogen are demonstrated in Table 1.

Table 1. Activity data for isomerization of linoleic acid over Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pd/H-MCM-41, and Pd/H-Y catalysts.

Catalyst	Hydrogen adsorption temp. (°C)	Reaction temperature (°C)	<sup>a</sup> Conversion (%)	<sup>b</sup> Conjugation (%)	<sup>c</sup> Hydrogenation (%)	Selectivity for conjugation	Selectivity for hydrogenation
Ru/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	100	120	44	28	16	0.65	0.36
Pd/H-MCM-41	100	120	100	4	96	0.04	0.96
Pd/H-Y	100	120	78	17	60	0.22	0.78
Pd/H-Y	100	80	62	17	46	0.26	0.74
Pd/H-Y	no activation	120	23	18	6	0.76	0.24

<sup>a</sup>All percentages refer to mole percentages. <sup>b</sup>Includes all CLA isomers. <sup>c</sup>Includes both mono-unsaturated acids and stearic acids.

Conditions: raw material: 200 mg linoleic acid, solvent: 70 ml n-decane, catalyst quantity: 200 mg, catalyst metal loading: 5 wt-%, catalyst particle size interval: 0-180 µm, hydrogen adsorption time: 1 h, reaction time: 6 h, reaction pressure: 1 atm of nitrogen, stirring rate: 800 rpm.

It was concluded that the concentration of chemisorbed hydrogen and a chemisorbed half-hydrogenated key intermediate on the catalyst surface have a definite influence on catalytic activity and selectivities toward conjugation and hydrogenated products through a complex connection. High hydrogen coverage favors hydrogenation. Low hydrogen coverage favors isomerization, but also reduces the conversion. A compromise thus has to be made. A kinetic model, based on mechanistic considerations, is advanced.

## References

- [1] L. D. Whigham, M. E. Cook, R. L. Atkinson, Pharmacological Research, 42 (2000) 503.
- [2] A. Bernas, N. Kumar, P. Mäki-Arvela, E. Laine, B. Holmbom, T. Salmi, D. Yu. Murzin, Journal of Catalysis, 2002 (submitted for publication).

**IN SITU CHARACTERIZATION OF Sn-Pt/SiO<sub>2</sub> CATALYSTS USED IN LOW TEMPERATURE OXIDATION OF CO**

**ИССЛЕДОВАНИЕ *IN SITU* Sn-Pt/SiO<sub>2</sub> КАТАЛИЗАТОРОВ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ СО**

**Borbáth I., Margitfalvi J.L., Lázár K.\*, Szegedi A., Hegedüs M. and Gőbölös S.**

Institute of Chemistry, Chemical Research Center, Hungarian Academy of Sciences  
1025 Budapest, Pusztaszeri út 59-67, Hungary

\*Institute of Isotope and Surface Chemistry, Chemical Research Center  
Hungarian Academy of Sciences, 1525 Budapest, POB 77, Hungary  
Tel: 36-1-325-7747; Fax: 36-1-325-7554; E-mail: borbath@chemres.hu

Low temperature oxidation of CO over alloy type Sn-Pt/SiO<sub>2</sub> catalysts with different Sn/Pt ratios has been investigated at different CO partial pressure using Thermal Programmed Oxidation technique and time on stream experiments. The activity of the catalyst had a maximum, which depended on both the Sn/Pt ratio and the CO partial pressure. FTIR and Mössbauer spectroscopy has been used to follow compositional and structural changes of Sn-Pt/SiO<sub>2</sub> catalysts during the catalytic run. The results show that the *in situ* formed, highly mobile “Sn<sup>n+</sup>-Pt ensemble” sites are responsible for high activity, while formation of relatively stable SnO<sub>x</sub> type surface species are involved in the catalyst deactivation.

Low temperature oxidation of CO has a great academic and industrial interest. Different catalytic systems have been developed for this reaction and Pt/SnO<sub>2</sub> and supported gold nanoclusters showed the highest activity [1,2]. With respect to the high activity of Pt/SnO<sub>2</sub> catalysts the involvement of Pt-SnO<sub>x</sub> interface has been proposed [2].

Upon using Controlled Surface Reactions between hydrogen adsorbed on platinum and tin tetraalkyls we prepared a series of Sn-Pt/SiO<sub>2</sub> catalysts containing supported Sn<sub>x</sub>Pt<sub>y</sub> nanoclusters almost exclusively with Sn/Pt ratio up to 1.5 [3,4]. Mössbauer spectra revealed the presence of platinum-rich [PtSn(a)] and tin-rich [PtSn(b)] alloy species after activation of the catalysts in hydrogen at 573 K.

Based on our recent catalytic and Mössbauer spectroscopy results [5] and the mechanism presented in ref. 2 we have suggested that the activation of the CO molecule can be related to (i) the atomic closeness of Pt and Sn<sup>4+</sup> sites formed *in situ* from supported Pt-Sn nanoclusters during the oxidation, and (ii) the CO – Sn<sup>4+</sup> interaction. This suggestion has been supported by the results of *ab initio* Hartree-Fock calculations carried out for the CO – Sn<sup>N</sup> cluster, where N= 0, +2 and +4. The results clearly showed that the C=O bond was weakened in the proximity of the charged tin atom. This weakening effect is proportional with the charge of the tin atom [5].

The possible mode of activation of the CO molecule over the (110) surface of the PtSn (1:1) alloy was also modeled and calculated. For the linear alignment of CO, i.e., when the

### PP-3

CO molecule is perpendicular to the surface, no O...Sn interaction is possible. In contrast, for the bent structures, the oxygen atom of the CO molecule chemisorbed on the Pt is near to a tin atom, allowing interaction between them. Consequently, these calculations strongly support the relevance of our hypothesis with respect to the involvement of “ $\text{Sn}^{4+}$ -Pt” ensemble sites in the increased activity of our alloy type Sn-Pt/SiO<sub>2</sub> catalysts in low temperature CO oxidation.

Based on *in situ* Mössbauer and FTIR spectroscopic results we suggest that in room temperature CO oxidation the supported Sn-Pt nanoclusters are oxidized and strongly reconstructed. The results of Mössbauer spectroscopy showed that during CO oxidation the less stable tin-rich PtSn(b) component was oxidized to Sn<sup>4+</sup>.

The overall result of these transformations is the formation of the following phases or sites:

- (i) Formation of stable tin oxide phase (IS=0.0 mm s<sup>-1</sup>, QS=0.6-0.7 mm s<sup>-1</sup>)
- (ii) Appearance of a highly dispersed Sn<sup>4+</sup> (sf) phase (IS=0.86-1.12 mm s<sup>-1</sup>)
- (iii) Formation of free platinum sites ( $\nu\text{CO}^{\text{lin}} = 2086 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu\text{CO}^{\text{br}} = 1840 \text{ cm}^{-1}$ )
- (iv) Appearance of a new alloy phase, PtSn (1:1) (IS=1.8 mm s<sup>-1</sup>, QS=0.6-0.7 mm s<sup>-1</sup>).

It has been confirmed both by *in situ* Mössbauer spectroscopy results and catalytic experiments that the formed dispersed tin oxide phase is highly reactive. In the absence of oxygen it can be reduced by hydrogen even at *room temperature* and 82% of the original alloy content has been restored. The probability of the Mössbauer effect, f<sub>A</sub> (approximated by  $d \ln(A_{300}/A_{77})/dT$ ) indicates the surface location of the involved components. In both CO oxidation and subsequent re-activation in hydrogen a reversible  $\text{PtSn} \leftrightarrow \text{Sn}^{4+} + \text{Pt}$  interconversion takes place at room temperature. The results of *in situ* FTIR spectroscopy provided further prove for the above interconversion and unambiguous evidences were obtained with respect to the involvement of both Pt-rich PtSn(a) and Sn-rich PtSn(b) alloy species in the above interconversion. The catalytic experiments are in full accordance with the results of spectroscopic measurements.

In this lecture details on the preparation and characterization of Sn-Pt/SiO<sub>2</sub> catalysts, and results of the activity tests and ab initio and density function calculation will be presented and discussed.

### References

- [1] N.D. Gangel, M. Gupta, R. M. Iyer, *J. Catal.*, 126 (1990) 13.
- [2] K. Grass, H.-G. Linz, *J. Catal.* 172 (1997) 446.
- [3] J.L. Margitfalvi, I. Borbáth, E. Tóth, A. Tompos, *Catal. Today*, 43 (1998) 29.
- [4] J.L. Margitfalvi, Gy. Vankó, I. Borbáth, A. Tompos, A. Vértes, *J. Catal.*, 190, (2000) 474.
- [5] J.L. Margitfalvi, I. Borbáth, M. Hegedűs, E. Tóth, S. Göbölöös and K. Lázár, *J. Catal.* 196 (2000) 200.

**CATALYTIC PERFORMANCES OF Co-Fe-Cu MIXED OXIDES FOR PROPENE  
AND TOLUENE OXIDATIONS**

**КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СМЕШАННЫХ ОКСИДОВ КОБАЛЬТА,  
ЖЕЛЕЗА И МЕДИ В ОКИСЛЕНИИ ПРОПИЛЕНА И ТОЛУОЛА**

**Carpentier J., Laversin H., Lamonier J.-F., Siffert S. and Aboukaïs A.**

Laboratoire de Catalyse et Environnement, EA 2598, MREID,  
Université du Littoral - Côte d'Opale, 145,  
Avenue Maurice Schumann, 59140 Dunkerque cedex, France  
Fax: 03 28 65 82 39; E-mail: lamonier@univ-littoral.fr

Copper, cobalt and iron mixed oxides derived from hydrotalcites have shown good catalytic performances in total propene and toluene oxidations. A synergistic effect has been observed when copper is associated with cobalt and iron.

The use of hydrotalcite precursor to prepare mixed oxides could be an interesting way to improve the catalytic performance of oxides [1]. For toluene oxidation, K. Bahranowski et al. [2] demonstrated the better activity of Cu, Cr double oxides derived from the hydrotalcite synthesis. In this work, propene and toluene have been chosen as probe molecules because alkenes and aromatics (with carbonyl compounds) are the major families in automobile exhausts [3] especially for diesel engine and because they are commonly emitted from industrial processes.

Cu and/or Co and Fe layered double hydroxides ( $\text{Co}_{2-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_1(\text{HT})$  with  $x = 0, 0.5, 1, 1.5$  and 2) have been synthesised by coprecipitation of  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$  and  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$  with a aqueous solution of  $\text{NaOH}$  and  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ( $\text{pH} = 8$ ). The resulting slurry is heated at  $55^\circ\text{C}$  for 24h. After cooling, the solid is filtered, washed and dried in air at  $50^\circ\text{C}$  for 48h. The catalytic performances of calcined hydrotalcites ( $500^\circ\text{C}$ ) in the propene and toluene oxidations have been performed in a flow microreactor and evaluated studying the combustion products by gas chromatography.

The XRD patterns of  $\text{Co}_2\text{Fe}_1(\text{HT})$  and  $\text{Co}_{1.5}\text{Cu}_{0.5}\text{Fe}_1(\text{HT})$  samples show the presence of a well crystallised hydrotalcite phase. For  $x = 1$ , the hydrotalcite phase is present but poorly crystallised and mixed with another phase. For  $x = 1.5$ , the solid is amorphous according to the higher BET value ( $214 \text{ m}^2/\text{g}$ ). For  $\text{Cu}_2\text{Fe}_1(\text{HT})$  sample, only the malachite structure  $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$  is formed. In these conditions, the formation of hydrotalcite phase with copper as unique bivalent cation in the sample is not possible.

The catalytic activities of  $\text{Co}_{2-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_1(\text{HT})$  samples are presented in fig.1 for the total oxidation of propene and in fig.2 for the total toluene oxidation. All the catalysts present a selectivity into  $\text{CO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$  of 100% towards the both oxidation reactions.

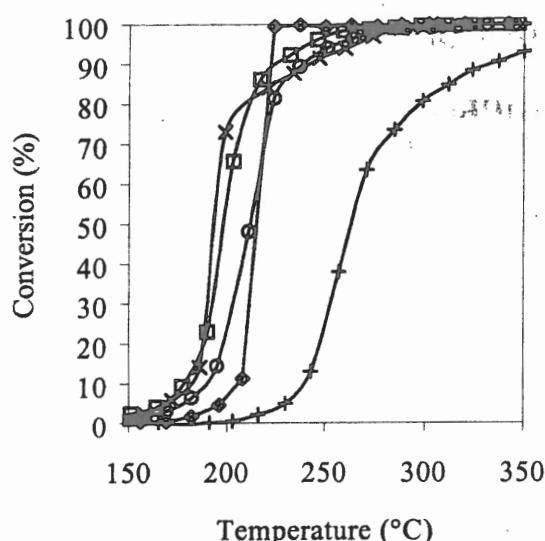


Fig. 1. Conversion curves of  $\text{Co}_{2-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_1(\text{HT})$  samples for propene oxidation ( $\diamond$ )  $x = 0$ , ( $\times$ )  $x = 0.5$ , ( $\square$ )  $x = 1$ , ( $\circ$ )  $x = 1.5$  and ( $+$ )  $x = 2$

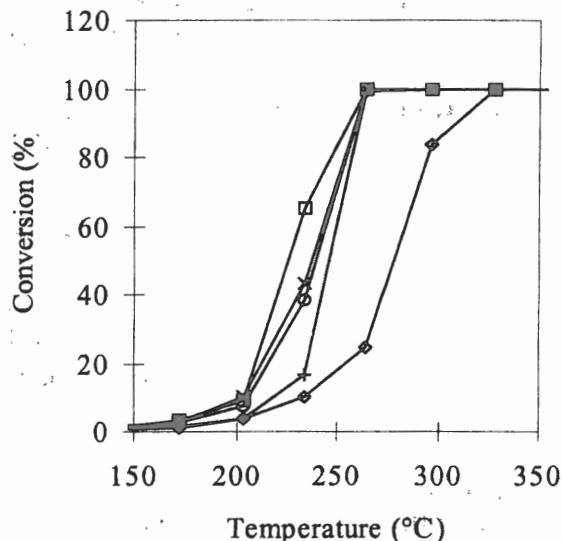


Fig. 2. Conversion curves of  $\text{Co}_{2-x}\text{Cu}_x\text{Fe}_1(\text{HT})$  samples for toluene oxidation ( $\diamond$ )  $x = 0$ , ( $\times$ )  $x = 0.5$ , ( $\square$ )  $x = 1$ , ( $\circ$ )  $x = 1.5$  and ( $+$ )  $x = 2$

For all the catalysts, the propene conversion monotonically increases with temperature, reaching 100% at the minimum temperature of 275°C except for  $\text{Cu}_2\text{Fe}_1$  sample. It seems that copper has a beneficial effect when this element is associated with cobalt and iron since the ternary oxides present a better activity than the binary ones. In line with the light off temperature, the catalytic activity of samples varies according to the following sequence :  $x = 0.5 > x = 1 > x = 1.5 > x = 0 > x = 2$ . A synergetic effect is obtained for the lower copper content.  $\text{CuO}$  phase seems not to be responsible of the enhancement in the activity since XRD data reveals the presence of this phase for  $x \geq 1$ . The lower activity of  $\text{Cu}_2\text{Fe}_1(\text{HT})$  can be explained by the lower specific area of this sample.

For the toluene oxidation, a higher temperature is needed for a complete reaction in agreement with the different stability of the both reactants. Copper presence has also a positive effect on the activity but its content is not the determining parameter as in the case of propene oxidation.

## References

- [1] F. Cavani, F. Trifiro and A. Vaccari, *Catalysis Today* 11 (1991) 173.
- [2] K. Bahranowski, E. Bielanska, R. Janik, T. Machej and E.M. Serwicka, *Clay Minerals* 34 (1999) 67.
- [3] H. Fontaine, M. Veillerot, J.C. Gallo and R. Guillermo, Proc. 8th International Symposium "Transport and Air Pollution" Graz 1999.

**CATALYTIC PROPERTIES OF NITROGEN OXIDES IN PROCESSES OF  
OXIDATION TRANSFORMATIONS OF ORGANIC COMPOUNDS**

**КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКИСЛОВ АЗОТА В ОКИСЛИТЕЛЬНЫХ  
ПРЕВРАЩЕНИЯХ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ**

**Chornaja S., Zhizhun S., Trusov S. and Sergeeva O.**

Riga Technical University, Faculty of Material Science and Applied Chemistry  
14/24 Azenes St., LV1048, Riga, Latvia  
Fax: +371+7615785; E-mail: S\_Zhizhun@hotmail.com, weaselstyle@one.lv

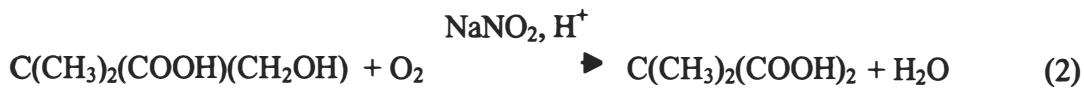
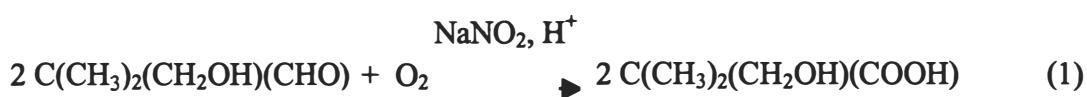
Liquid phase catalytic oxidation by molecular oxygen is the most effective way to obtain various oxygen containing organic compounds. The major problem in this case is selection of both active and selective catalyst. It is shown in our previous publications [1,2] that nitrogen oxides ( $\text{NO}_x$ ) are both active and selective catalysts of liquid phase oxidation of aromatic alcohols and glucose by oxygen. The kinetics of those processes has been studied and the mechanisms are proposed. Nitrogen oxides in oxidizable solutions are generated in a  $\text{NaNO}_2\text{-HClO}_4\text{-H}_2\text{O}$ -sulfolan system

Possibility to apply catalytic system described above to two new processes is explored in the given work.

Catalytic oxidation of hydroxypivalic aldehyde by molecular oxygen has been studied. The reason of interest to hydroxypivalic aldehyde oxidation is that the oxidation products of this substance, i.e. hydroxypivalic and dimethylmalonic acids are source matters for new generation plastifiers manufacturing processes.

Oxidation kinetics of hydroxypivalic aldehyde in a system mentioned above has been studied.

Conditions required to produce dimethylmalonic acid with selectivity 94-96% were found. It is detected that hydroxypivalic aldehyde oxidation process consists of two stages.



Schema for catalytic process has been proposed.

## **PP-5**

The works published in a recent years [3,4] show that currently discussed catalytic system is successfully utilized in an aromatic compounds halogenization processes.

Iodization and bromization has been achieved [3,4] in the following conditions:

The aromatic compound - $\text{HClO}_4$ -  $\text{NaNO}_2$ - $\text{NaI}(\text{NaBr})\text{-O}_2$ .

At the same time attempts to execute chlorization processes of the same type have been failed. We implement processes of oxidizing chlorization of toluol and xylol by application of various metal ions of variable valence and  $\text{NaNO}_2$  as catalysts in a following system: substrat- $\text{HClO}_4$ -  $\text{H}_2\text{O}\text{-Cl}^-$ - $\text{Me}^{+n}$ - $\text{NaNO}_2\text{-O}_2$ . Kinetics of this process has been studied as well. This is new approach to exploration of production of chlorine derivative aromatic compounds.

## **References**

- [1] А.Б. Левина, С.С. Черная, С.Р. Трусов, Т.В. Стельмах, Кинетика и катализ, 1991, т. 32, вып 6, с.1336-1342.
- [2] И. Ф. Григорьева, С.С. Черная, С.Р. Трусов, ЖПХ, 2001, т. 74, вып. 12, с. 1962-1967.
- [3] Я. А. Дорфман, В. С. Емельянова, И. Г. Ефременко, Д. М. Дорошкевич, А. В. Королев, Кинетика и катализ, 1988, т. 29, вып. 1, с.59-64.
- [4] Я. А. Дорфман, В. С. Емельянова, И. Г. Ефременко, Д. М. Дорошкевич, А. В. Королев, Кинетика и катализ, 1989, т. 30, вып. 2, с.303-308.

**EFFECTS OF OZONE ON CATALYTIC AND PHYSICO-CHEMICAL  
PROPERTIES OF Cu-Ce-Al-O CATALYSTS FOR SOOT COMBUSTION**

**ВЛИЯНИЕ ОЗОНА НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ  
СВОЙСТВА Cu-Се-Al-O КАТАЛИЗАТОРОВ СЖИГАНИЯ САЖИ**

**Decarne C., Bokova M.\*, Abi-Aad E., Lunin V.V.\* and Aboukaïs A.**

Laboratoire de Catalyse et Environnement, MREID  
145, Avenue Maurice Schumann, 59140 Dunkerque – France  
Fax: 03-28-65-82-39; E-mail: abiaad@univ-littoral.fr

\*Catalysis and Gas Electrochemistry Laboratory, Chemistry Department,  
Moscow Lomonosov State University, Vorobjevy Gory, Moscow 119899, B-234, Russia  
Fax: (007)(095) 939-45-75; E-mail: bokova@kge.msu.ru

The elimination of diesel soot at the level of the exhaust line is one of the present challenges of the car manufacturer. In this study, the catalytic combustion of carbon particles has been investigated in the presence of Cu-Ce-Al oxides. The influence of ozonation on the catalytic and physico-chemical properties of Cu-Ce-Al-oxides used in the combustion reaction of diesel soot was examined.

Elimination of carbon particles emitted into air from diesel engines is one of the main environmental problems. The reduction of diesel soot can be reached by impregnation of porous ceramic filter placed through the exhaust stream with an oxidation catalyst. In this study the ternary oxides composed of copper, ceria and alumina were chosen as catalytic systems. All these oxides were already studied for soot or carbon black combustion [1-3] and except alumina that is introduced as support, these oxides were active. Nowadays, ozone is widely used in different processes due to its high oxidation ability [4]. The idea is to use ozone at the catalytic process level of diesel soot combustion. Indeed, exhaust gases medium is poor in oxygen and use of high oxidation reagent can enhance catalytic properties of solids.

The purpose of this work is to investigate the influence of ozonation on the catalytic and physico-chemical properties of Cu-Ce-Al-oxides at the reaction of diesel soot combustion.

The catalytic tests of combustion of 20wt% of carbon black mixed with 80wt% of catalyst were studied by simultaneous Differential Thermal Analysis and Gravimetric Thermal Analysis (DTA/TG) with a NETZSCH STA 409 apparatus. The analysis of combustion products was performed on a Varian 3600 chromatograph, equipped with FID detector. Physico-chemical properties of catalysts were studied by different techniques such as Electron Paramagnetic Resonance (EPR) and Temperature Programmed Reduction (TPR) under hydrogen. Ozonation of soot-catalyst mixture was performed at an initial ozone

## **PP-6**

concentration of 40mg/L, gas mixture flow of 75mL/min at 298 K during 1 hour. Ozone was produced from oxygen in laboratory glass ozone generator.

From DTA/TG curves, the activity of the catalysts before and after ozonation has been compared in terms of the combustion temperature of soot. Catalytic tests show that alumina does not influence carbon black combustion. On the contrary, ceria doped alumina solids have catalytic properties and their reactivity increases with ceria loading. Indeed ceria is very active and allows to decrease temperature range of combustion of approximately 230°C. Catalytic properties of ceria can be related to its redox properties and its ability to release and store oxygen [5]. Introduction of copper on alumina allows to increase reactivity, but on the contrary, introduction of copper on ceria based catalysts cannot enhance catalytic properties. Only increase of copper loading permits to increase reactivity. Catalytic behaviours of copper based catalysts were related to the distribution of copper species on the catalyst surface. Indeed, characterization shows that CuO agglomerates are the most reactive copper species, even if it is less reactive than ceria. For the ozonized samples, the carbon black combustion occurred at lower temperature range. For the  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CeO}_2$  and CuO catalysts small differences were observed for the combustion temperature. When the reaction was performed in the presence of Cu-based catalysts the temperature of soot combustion was lowered significantly. The most important decrease of temperature is observed for copper doped alumina. Such effect is due to modification of copper species (distribution, nature, environment, ...).

Concerning the CO selectivity of the solids, pure alumina presents a selectivity of 14% ( $\text{CO}/(\text{CO}+\text{CO}_2)$ ). CO selectivity decreases with the increase of ceria content. Indeed, pure ceria is totally selective in  $\text{CO}_2$ . Copper introduction allows to have total  $\text{CO}_2$  selectivity. Selectivity data are not influenced by the ozonation of the solids.

## **References**

- [1] McKee D.W., Carbon, 8 (1970) 131.
- [2] McKee D.W., Carbon, 8 (1970) 623.
- [3] Pruvost C., Lamonier J.F., Courcot D., Abi-Aad E., Aboukaïs A., Studies in Surface Science and Catalysis, 130 (2000) 2159.
- [4] Razumovskii S.D., Zaikov G.G., 'Ozone and its reactions with organic compounds', Moscow: 'Nauka', 1974.
- [5] Yao H.C., Yu Yao Y.F., Journal of Catalysis, 86 (1984) 254.

**CATALYTIC OXIDATION REACTION OF PROPENE IN THE PRESENCE OF  
MOLYBDENUM CATALYSTS SUPPORTED ON CERIA ( $\text{MoO}_3/\text{CeO}_2$ )**

**РЕАКЦИЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ПРОПИЛЕНА В  
ПРИСУТСТВИИ МОЛИБДЕНОВОГО КАТАЛИЗАТОРА, НАНЕСЕННОГО НА  
ОКСИД ЦЕРИЯ ( $\text{MoO}_3/\text{CeO}_2$ )**

**Flouty R., Abi-aad E., Siffert S. and Aboukaïs A.**

Laboratoire de Catalyse et Environnement E.A. 2598, MREID,  
Université du Littoral-Côte d'Opale, 145 Av. Maurice Schumann, 59140 Cedex, France  
Fax: 33 3 28658239; E-mail: aboukais@univ-littoral.fr.

Molybdenum supported on ceria are performant catalysts towards the oxidation of propene at 673K. A total oxidation of propene is obtained on pure ceria. Whereas, partial oxidation of propene occurred in the presence of molybdenum. It was proposed that the first step of the reaction is the abstraction of  $\alpha$  hydrogen and formation of allylic species. The next step of the oxidation is the insertion of lattice oxygen into these species.

Different molybdenum-cerium catalysts with various atomic ratios ( $\text{Mo/Ce} = 0.001; 0.01; 0.1; 0.2; 0.3$ ) have been prepared by impregnation of ammonium heptamolybdate  $\text{Mo}_7\text{O}_{24}(\text{NH}_4)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  solution on cerium hydroxide as support  $\text{Ce(OH)}_4$ . The performance of this catalysts has been widely investigated towards the oxidation reaction of propene at low temperature about 673K. In fact, molybdenum based systems play an important role as active and selective catalysts of redox processes, such as oxidation of hydrocarbons [1, 2]. Particularly,  $\text{MoO}_3$  oxide are frequently used for the partial and selective oxidation of propene to acrolein [3, 4]. The catalytic results have shown that molybdenum-cerium catalysts are very performant in the oxidation of propene. However, a great amount of molybdenum, more than 1% impregnated on ceria, decreases the activity and selectivity of the catalytic system. This phenomenon can be explained by the decrease of catalysts specific areas in the presence of molybdenum ( $>1\%$ ). This can be related to the dispersion of  $\text{MoO}_3$  oxide on ceria surface. Raman study has shown that low molybdenum loading is highly dispersed on ceria with  $\text{Mo}^{6+}$  ions incorporated into oxygen vacancies. The increase of molybdenum loading reduce the number of the oxygen vacancies. Furthermore, the EPR results have shown that pure ceria possesses oxygen vacancies, which were absent for the catalysts with an important quantity of molybdenum. Otherwise,  $\text{O}^{2-}$  and  $\text{Mo}^{5+}$  ions have been evidenced by EPR after treatment under vacuum of these latter catalysts at 573K. These observations revealed a partial reduction of the solid comparable to that occurred during the combustion cycle. In addition, a modification of lattice oxygen arrangement in ceria bulk and a stabilization of surface oxygen species have been evidenced in the presence of molybdenum ( $>1\%$ ). Moreover, the redox behavior of the catalysts plays an important role in the modification of catalytic properties

## PP-7

during oxidation reaction. The TPR study of the catalysts has shown that the presence of high quantity of molybdenum delayed ceria reduction. Ceria is more easily reduced in the presence of low molybdenum loadings (<1%). Otherwise, it is well-known that the catalytic activity is related to the chemisorption affinity of the oxide towards the reactant [5]. The nature of the intermediate products reversibly or irreversibly adsorbed on the catalyst surface, plays a crucial role in the behavior and the performance of the catalysts during the oxidation reaction [5]. Thus, the oxidation ability of the samples has been checked through the study of propene adsorption on the surface using IR and EPR techniques. The IR results have shown that propene molecules are reversibly physisorbed on pure ceria. Whereas, a polymerization and stabilization of propene is observed in the presence of molybdenum. In addition, an interaction of physisorbed propene with electrons trapped on ceria has been evidenced by EPR. However, the presence of coke is detected at room temperature for the catalysts containing a large quantity of molybdenum (>1%). The formation of this latter increases with molybdenum loadings and is more important at 100°C. These results can explain the high activity and selectivity of ceria for total oxidation of propene. However, a partial oxidation of propene occurred in the presence of molybdenum at room temperature. Based on these results and according to the literature [1-4] the following mechanism can be proposed to explain the changes observed in the presence of molybdenum :

- i) activation of a propene molecule, consisting of abstraction of an  $\alpha$ -proton, leading to formation of an allylic species.
- ii) abstraction of a second hydrogen atom, and nucleophilic addition of lattice oxygen into these species.

This process leads to formation of surface species which, depending on the strength of the bonding to the surface, may be desorbed as unsaturated aldehydes (acrolein) which can be transformed into ethene or coke.

## References

- [1] J. Haber, "Molybdenum Compounds in Heterogeneous Catalysis" in Molybdenum : an Outline of Its Chemistry and Uses, ed. E. R. Brathwaite and J. Haber, Elsevier, Amsterdam. (1994) 477.
- [2] J. Haber, "Solid State Chemistry in Catalysis", ed, R.K. Grasselli and J.F. Brazdil, ACS SYMPOSIUM Series 279, Washington, DC. (1985) 3.
- [3] S.R.G. Carrazan, C. Martin, V. Rives, R. Vidal. Spectrochimica Acta part A. 52 (1996) 1107.
- [4] B. Grybowska, A. Mazurkiewicz and J. Stocznki. Appl. Catal. 13 (1985) 223.
- [5] Spivey J.J., " Complete Oxidation of Volatil Organics", Ind. Eng. Chem., 26 (1987) 2165.

**CHARACTERIZATION AND COKE DEPOSIT ON Ni,Co,Mo SUPPORTED  
ON Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> CATALYSTS IN PROPANE CRACKING AND CO<sub>2</sub>  
REFORMING OF CH<sub>4</sub>**

**ОХАРАКТЕРИЗОВАНИЕ И КОКСООТЛОЖЕНИЕ НА Ni,Co,Mo  
КАТАЛИЗАТОРАХ, НАНЕСЕННЫХ НА Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub>, В РЕАКЦИЯХ КРЕКИНГА  
ПРОПАНА И РИФОРМИНГА CO<sub>2</sub> МЕТАНОМ**

**Góralski J., Grams J., Jóźwiak W.K., Paryjczak T. and Rzeźnicka I.**

Institute of General and Ecological Chemistry, Technical University of Lodz,  
ul. Zwirki 36, Lodz 90-924, Poland  
Fax: 48 42 631 31 26; E-mail: jgoral@ck-sg.p.lodz.pl

The CO<sub>2</sub> reforming reaction of CH<sub>4</sub> has been studied over numerous supported metals including Ni-based catalysts [1,2]. One of a major problem is the deactivation of the catalysts due to carbon deposition. Carbon may be formed by Boduart reaction or methane cracking  $2\text{CO} \leftrightarrow \text{C} + \text{CO}_2$  and  $\text{CH}_4 \leftrightarrow \text{C} + 2\text{H}_2$ , respectively. This paper was focused on the changes in the activity for the CO<sub>2</sub> reforming of CH<sub>4</sub> over unsupported and supported Ni catalysts. However, in the case of the most active catalyst Ni/ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> having the activity comparable to Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst, the reactor was completely plugged with carbon in a few minutes. In propane cracking the most active appeared Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. The physicochemical properties of catalysts and their activity were correlated with carbon deposit and its reactivity with oxygen and hydrogen was investigated by numerous methods: TPO, TPSR<sub>H2</sub>, TOC, XRD, TEM.

The activity of nickel supported on alumina catalysts in reaction of dry reforming of methane is comparable with the activity for unsupported nickel and mechanical mixture of NiO and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. It increases with temperature and is almost proportional to reaction time. The increase in the activity in time is caused by the reduction of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts by reaction mixture. This is consistent with the temperature programmed profiles of these catalysts, where the reduction proceeds up to 700°C. There is no significant change in the activity with reaction time since the catalysts are almost reduced at 800°C. The catalysts were calcined at 500°C prior to the reaction, so the formation of nickel aluminate was insignificant. The initial activity of Ni/ZrO<sub>2</sub> catalysts is very small in comparison with the activity of alumina supported nickel catalysts. However, with reaction time it reaches the value characteristic of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. It is reasonable since Ni/ZrO<sub>2</sub> catalysts have small surface area ( $5 \text{ m}^2/\text{g}$ ) and the reduction of these catalysts requires longer time. The activity of nickel supported on ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> is close to alumina supported catalysts. However, it decreases dramatically in

## **PP-8**

time because, there are much smaller nickel particles on the surface, which can easily form zirconyls under reaction conditions. Temperature programmed oxidation of the deposited carbon shows that it can be burnt in one stage at temperatures above 600°C, suggesting an appearance of one type of the carbon on the catalysts surface.

The comparison of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Co-Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts in propane cracking showed that low Mo loaded system appeared to be the most active. The amount of carbon deposition was proportional to the time and temperature of propane cracking. In the case of acetylene cracking at the same reaction time - temperature conditions much higher amount of deposited carbon appeared on catalyst surface. Zirconia supported catalysts underwent much lower degree of carbon coating than those supported on alumina.

Depending on the kind of catalyst and its pre-treatment conditions of oxygen – hydrogen cycling different XRD phases were observed: Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Co, CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, CoMoO<sub>4</sub> and MoO<sub>3</sub> [3,4]. The crystalline MO<sub>3</sub> phase is observed only for Mo/ZrO<sub>2</sub> catalyst whereas, for Mo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst an amorphous phase is anticipated. The reactivation of carbon deactivated catalysts was performed using temperature programmed oxidation with oxygen TPO and the complete carbon removal from catalyst surface, mainly as CO<sub>2</sub> was possible up to 600°C. At least three different carbon species were envisaged: carbon mono-atomically dispersed species, carbon whiskers and surface graphite – like structures confirmed by TPO, XRD and TEM methods. The removal of carbon in hydrogen atmosphere of 5%H<sub>2</sub> – 95%Ar stream during TPSR<sub>H2</sub> process did not exceed 20% of total deposited carbon on catalyst surface and the major products were CH<sub>4</sub> and CO. The evolution of carbon monoxide was the result of the carbon reforming with support surface hydroxyl groups C + OH<sup>-</sup> → CO + ½ H<sub>2</sub> [5].

Acknowledgement: This work was supported by the Polish State Committee for Sciences Research Grant PBZ/KBN/018/T09/99/1C

## **References**

- [1] Richardson, J.T., and Partipatyadar, S.A., Appl. Catal. 61, 293 (1990).
- [2] Ashcroft, T., Cheetham, A.K., Green, M.L.H., Vernon, P.D.F., Nature 352, 225 (1991).
- [3] Rynkowski J., Paryjczak T. Przem. Chem., 67(11),504(1998).
- [4] Arnoldy P., Franken M. C., Scheffer B., Moulijn J. A., J. Catal. 96,381(1985).
- [5] Querini C. A., Fung S. C., Catal. Today 37,277(1997).

IN SITU FORMATION OF CHEMOSELECTIVE SITES IN HETEROGENEOUS  
CATALYSIS: HYDROGENATION OF  $\alpha,\beta$ -UNSATURATED ALDEHYDES

ИН-СИТУ ФОРМИРОВАНИЕ ХЕМОСЕЛЕКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ В  
ГЕТЕРОГЕННОМ КАТАЛИЗЕ: ГИДРИРОВАНИЕ  $\alpha,\beta$ -НЕНАСЫЩЕННЫХ  
АЛЬДЕГИДОВ

Hajek J., Salmi T. and Murzin D.Yu.

Laboratory of Industrial Chemistry, Åbo Akademi University, Åbo/Turku, Finland  
E-mail: Jan.Hajek@abo.fi

The conformation and the composition of catalysts can be influenced and changed under the reaction conditions. The catalyst conformation changes in conjunction with activity and selectivity changes can induce the products distribution. The aim of this work is to investigate and find suitable mechanism for the description of mentioned aspect observed during heterogeneously catalysed selective hydrogenations.

The concept of in-situ creation of catalytically active sites has a long history. Already in 1953 Boreskov proposed that catalysts of the same chemical composition possessed the same activity. Despite the clear limitations of this concept it was demonstrated later by Somorjai, that the surface chemistry is sensitive to the substrate and often adsorbate-induced surface restructuring can occur.

One of the challenging tasks in catalytic research is selective reduction of polyfunctional molecules such as unsaturated aldehydes. Selective reduction of C=O bond in conjugated system of C=O and C=C bonds is a difficult task to achieve. To improve the selectivity towards unsaturated alcohols, high temperature ex-situ reduction of easily reducible supports accompanied with generation of the metal-support interfacial (chemoselective) sites was proposed.

The modification of surface sites by the reaction mixture itself leading to *in situ* formation of chemoselective sites was also proposed in several gas-phase hydrogenations. However selectivity increase towards unsaturated alcohol with time-on-stream was accompanied by catalyst deactivation and was at the expense of selectivity decrease. As activity and selectivity in fact are connected, additional experimental evidence is essential for demonstration of *in situ* formation of chemoselective sites.

In the present study liquid-phase hydrogenation of cinnamaldehyde over supported sol-gel Ru-Sn/SiO<sub>2</sub> catalysts was studied at 373-483 K and 25-70 bars. The reaction network is presented on Fig. 1

## PP-9

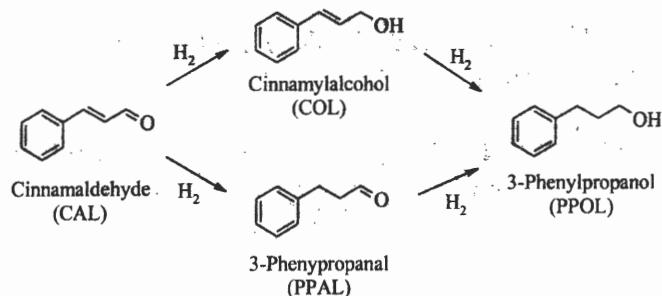


Fig. 1: Reaction network of cinnamaldehyde hydrogenation over sol-gel Ru-Sn/SiO<sub>2</sub> catalysts.

In a typical liquid-phase hydrogenation reaction of  $\alpha,\beta$ , unsaturated aldehydes selectivity to unsaturated alcohol is rather constant up to high values of conversion when the secondary transformations become predominant.

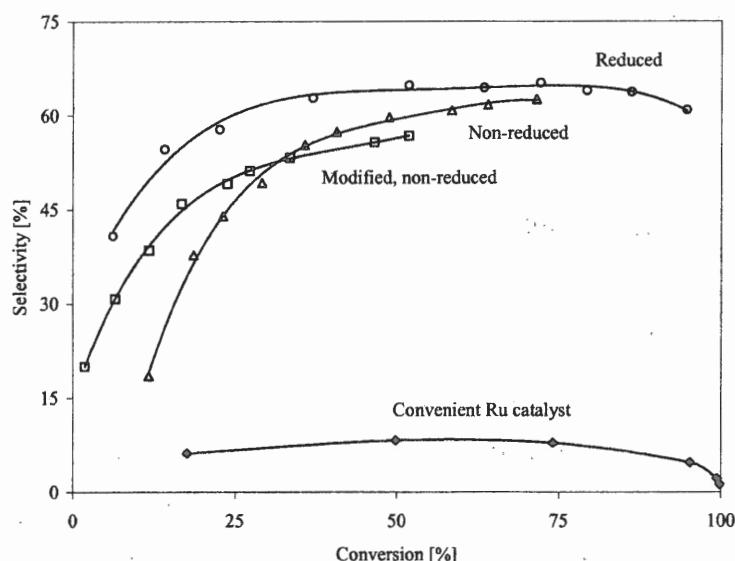


Fig. 2. Graphic demonstration of the metal-support interfacial sites formation during the hydrogenation of cinnamaldehyde over differently prepared Ru-Sn/SiO<sub>2</sub> sol-gel catalysts.

However, as it is shown on Fig. 2 there was a clear increase in selectivity as a function of conversion, after which a definite decrease part was visible. This kinetic pattern did not obey the general behavior characteristic for parallel-consecutive reactions, thus calling a concept of reaction induced formation of active sites should be invoked for the explanation of experimental data.

In this work dependence of different reaction parameters on in-situ creation of active sites will be discussed.

**REDUCTION REQUIREMENTS FOR Ru(K)/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> CATALYTIC ACTIVITY IN  
WATER - GAS SHIFT REACTION**

**ВЛИЯНИЕ ВОССТАНОВЛЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ Ru(K)/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> НА ИХ  
АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИИ КОНВЕРСИИ СО С ВОДЯНЫМ ПАРОМ**

Jóźwiak W.K., Maniecki T.P., Basińska A.\*; Góralski J. and Fiedorow R.\*

Institute of General and Ecological Chemistry, Technical University of Lodz,  
ul. Zwirki 36, 90-924 Lodz, Poland

Fax: 48 42 631 31 26; E-mail: wjozwiak@ck-sg.p.lodz.pl

\*Faculty of Chemistry, Adam Mickiewicz University Poznan, ul. Grunwaldzka 6, Poland

Water gas shift (WGS) reaction ( $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$ ) can be catalyzed by many metals and metal oxides. Despite extensive research efforts, the nature of active sites for this reaction is relatively poorly understood. The paper is focused upon determining reduction conditions required for Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ru/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and potassium-promoted Ru(K)/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for the above reaction.

Iron(III) oxide, used as a support for Ru and Ru-K/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, was prepared by calcination of iron oxide-hydroxide for 3h at 600°C in air. The ruthenium catalysts (0.5, 1 and 5 % Ru) were obtained by incipient wetness impregnation of the support with RuCl<sub>3</sub> aqueous solution, followed by drying at 105°C and 3h-activation at 400°C in air. Potassium doped catalysts contained 3.6 % K. The catalysts were characterized by H<sub>2</sub> chemisorption, TPR<sub>H2</sub>, TPR<sub>CO</sub>, TPD, low-temperature N<sub>2</sub> adsorption, TG-DTA-MS, FTIR and XRD techniques. The catalytic activity for WGSR was measured in a flow reactor operating at atmospheric pressure at 350°C with the molar ratio of H<sub>2</sub>O/CO = 2.5.

The catalysts calcined in air showed the presence of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and/or RuO<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>O, KFeO<sub>2</sub> phases, whereas only Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and traces of potassium carbonate were X-ray detected in the Ru/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts after WGS process. BET surface area of the catalysts, which ranged from 12 to 20 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>, decreased by about 20% as a result of WGS reaction. Potassium showed a stabilizing effect on surface area of the catalyst. The ruthenium dispersion on iron oxide surfaces ranged from 5 to 70%, reaching higher level when the Ru/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts were doped with potassium.

Iron oxide catalysts, both alone and potassium-doped one, were practically inactive for WGS reaction because carbon monoxide conversion at 350°C observed in their presence did not exceed 5 %. The CO conversion up to 80% was observed on Ru-containing catalysts (0.5-5% Ru) and above 90 % on potassium-doped Ru(K)/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts.

The hydrogen reduction susceptibility of iron(III) oxide strongly depends on heating rate and hydrogen partial pressure in H<sub>2</sub>-Ar stream. The reduction begins at about 200°C and results in the appearance of two overlapped TPR<sub>H2</sub> peaks which can be attributed to the following stages of the iron(III) oxide reduction  $3\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow 6\text{Fe}$ . The presence of ruthenium (RuO<sub>2</sub>) substantially changes the character of reduction process and three distinct stages are noticeable. They can be assigned to reduction of ruthenium(IV) oxide RuO<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub> → Ru + 2H<sub>2</sub>O with maximum at about 190°C, reduction of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> with a maximum at about 260°C and finally the reduction above 350°C which represents the unresolved gradual transformation of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> → FeO → Fe. The overall process appeared to be time-temperature-diffusion limited and strongly depends on heating rate (0.5–25°C/min<sup>-1</sup>). In such

## PP-10

conditions the reduction of  $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{Fe}$  in 5%H<sub>2</sub> – 95%Ar stream was accomplished at 620–1250°C, respectively. In pure 100% H<sub>2</sub> stream, the reduction of  $3\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 2\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow 6\text{Fe}$  proceeds in the temperature range of 200-400°C.

TPR<sub>CO</sub> measurements were carried out in the gas mixture consisting of 5 % CO - 95 % He with trace amounts of O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O (about 300 and 10 ppm, respectively). Thus, a simultaneous determination of the catalyst reduction effects during the reactions of CO oxidation with O<sub>2</sub> and water (WGS) could be followed as a function of increasing temperature. The temperature controlled sequence of events can be inferred on the basis of TPR<sub>CO</sub> concentration profiles of O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> and CO recorded for Ru/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. Starting from the temperature of about 100°C, CO and O<sub>2</sub> are consumed while CO<sub>2</sub> is evolved, which indicates the occurrence of the reaction  $\text{CO} + 1/2 \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2$ . In the range 270-290°C, sharp peaks related to CO consumption and CO<sub>2</sub> release are interpreted as reduction of ruthenium(IV) oxide phase  $\text{RuO}_2 + 2\text{CO} \rightarrow \text{Ru} + 2\text{CO}_2$ . From about 280°C, the evolution of hydrogen

(i.e. the product of WGS reaction) is observed, it seems reasonable to assume that this process proceeds on active sites of the metallic ruthenium phase. A subsequent reduction effect, observed in the range 290-320°C, is interpreted as the initial stage of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> to Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> reduction with carbon monoxide. As this reaction is accompanied by a decrease in hydrogen concentration, it is likely that hydrogen is also involved in the iron(III) oxide reduction. After completion of this stage, hydrogen appears again. A further stage of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> reduction is observed in the range 320-480°C. At about 500°C, simultaneous CO and CO<sub>2</sub> desorption is observed. These desorption effects can serve as an indication of catalytic activity in the WGS process. Within temperature range of 320-600°C, the concentration of hydrogen monotonously decreases. The simultaneous desorption of CO and CO<sub>2</sub> is related to the decomposition of surface formate-like species, according to the schemes:  $\text{HCOOH} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2$  and  $\text{HCOOH} \rightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ . The evolution of hydrogen was detected during TPD experiments in Ar stream after WGSR at 350°C. The absence of water evolution can be explained by the subsequent step of iron(II) oxidation:  $\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}^{3+}\text{-O}^- + \text{H}_2$ .

Two kinds of catalytic sites responsible for WGS reaction are postulated, one of which is Ru(O) located on ruthenium surface and the other belongs to Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> surface. The condition for high activity is easy reduction of a catalyst at low temperatures. The ability of carbon dioxide and carbon monoxide to adsorb can serve as a measure of the concentration of active sites on the surface of iron oxide. Lower activity results in smaller CO<sub>2</sub> and CO desorption effects and in a decrease of CO<sub>2</sub>/CO ratio.

This work was supported by the Polish State Committee for Scientific Research, grant No. PBZ/KBN/018/T09/99/1C

## References

- [1] U.Schwertmann and R.M. Cornell, Viley-VCH, Iron Oxides in the Laboratory, Weinheim 2000
- [2] A. Basinska, W.K. Jozwiak, J. Goralski, T.P. Maniecki, D. Kincel, and F. Domka,
- [3] 12<sup>th</sup> International Congress on Catalysis, Granada (2000) Spain
- [4] A. Basinska, W. K. Jozwiak, J. Goralski and F.Domka , Appl. Catal. A 190, 107 (2000)

**THALLIUM AS AN ADDITIVE MODIFYING THE SELECTIVITY  
OF Pd/SiO<sub>2</sub> CATALYSTS**

**ТАЛЛИЙ КАК ДОБАВКА, ВЛИЯЮЩАЯ НА СЕЛЕКТИВНОСТЬ  
Pd/SiO<sub>2</sub> КАТАЛИЗАТОРОВ**

**Karski S., Paryjczak T. and Witońska I.**

Institute of General and Ecological Chemistry, Technical University of Lodz

ul. Zwirki 36, 90 – 924 Łódź, Poland

Tel: - 48 42 631 31 16; Fax: - 48 42 631 31 30

E-mail: karski@ck-sg.p.lodz.pl; witonska@ck-sg.p.lodz.pl

The catalytic oxidation of glucose to gluconic acid is carried out with air or oxygen in aqueous medium in the presence of supported platinum or palladium catalysts [1-6]. In spite of high selectivity of these systems, they have not been found useful in industry because of their fast deactivation. In order to decrease the deactivation as well as to improve the selectivity of platinum and palladium catalysts on supports, they are modified by metals like: Bi, Pb, Cd, Tl, etc, the role of which has not been fully defined yet [7-13].

In this paper, the activity and selectivity of palladium catalysts supported on SiO<sub>2</sub> and modified with thallium in the reaction of liquid phase oxidation of glucose to gluconic acid were studied. Moreover, the phase composition of bimetallic systems was determined using X-ray diffraction studies. Because of the presence of gluconic salts, which show strong chelating properties in the reaction medium, the amount of Pd and Tl dissolved in the solution during glucose oxidation was studied.

The catalysts modified with Tl show much better selectivity and activity in the reaction of glucose oxidation to gluconic acid than palladium catalysts. Together with a rise in the percentage content of thallium, there is a rise in the amount of gluconian being a result of the reaction. Catalysts containing 5wt.-% Pd – 5wt.-%Tl/SiO<sub>2</sub> show a particularly high selectivity exceeding 90%. After the introduction of thallium, a double rise in glucose conversion is observed compared with palladium catalysts not modified with this metal.

The XRD studies of sample of Pd – Tl/SiO<sub>2</sub> catalysts after reduction at 533 K prove the presence of intermetallic compounds of defined stoichiometry. These compounds are formed as a result of Pd and Tl interaction. A rise in selectivity observed for bimetallic catalysts in the described reaction is probably connected with the formation of those compounds.

Because gluconic acid is a good chelating agent, the post-reaction mixture was studied with the aim of determining the presence of palladium and thallium. The results of ICP-AES analysis of the reaction mixture after the catalytic test show that the amounts of thallium

## PP-11

transferred into the mixture depend on the percentage content of this metal in the catalyst. The reason why thallium is passed into the mixture is the presence of gluconian. When the catalysts were put in water and submitted to analogous oxidation conditions as in the case of sugar solution, only trace quantities of this metal were found. For all the systems studied, transfer of palladium into the mixture was not observed.

The authors wish to acknowledge the financial support of the Polish State Committee for Scientific Research (KBN) for the programme concerning the selective oxidation of glucose (Grant no 7 T09B 120 21).

## References

- [1] M. E. Folguer, J. O. Zerbino, M. R. de Tacconi, *J. Electrochem. Soc.* 126 (1972) 592.
- [2] J. P. Hoare, *J. Electrochem. Soc.* 121 (1974) 872.
- [3] J. P. Hoare, *Electrochim. Acta* 26 (1981) 225.
- [4] P. A. Legare, L. Hilaire, G. Maire, *Surf. Sci.* 141 (1984) 604.
- [5] J. W. M. Jacobs, D. Schrivers, *J. Catal.* 103 (1987) 436.
- [6] H. Conrad, G. Ertl, *Surf. Sci.* 65 (1977) 245.
- [7] A. Abbadi, H. van Bekkum, *J. Mol. Catal.* 97 (1995) 111.
- [8] M. Besson, F. Lahmer, P. Gallezot, P. Fuertes, G. Fleche, *J. Catal.* 152 (1995) 116.
- [9] M. Wenkin, R. Touillaux, P. Ruiz, B. Delmon, M. Devillers, *Appl. Catal. A* 148 (1996) 181.
- [10] A. Abbadi, H. van Bekkum, *Appl. Catal. A* 124 (1995) 409.
- [11] P. Gallezot, *Catal Today* 37 (1997) 405.
- [12] S. Karski, T. Paryjczak, J. Rynkowski, I. Witońska, *J. Pol. Tech.* 2 (2000) 10.
- [13] S. Karski, I. Witońska, *Chem. Environm. Res.* (Ref. NO CER/AUG-07/01/035)"in press"

# CATALYTIC PROPERTIES OF M-LOADED $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ SOLID SOLUTIONS

## КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПРОМОТИРОВАННЫХ МЕТАЛЛАМИ ТВЕРДЫХ РАСТВОРОВ $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2\text{-ZrO}_2$

Kulyova S.P., Kostyuk B.G., Lamonier J.-F.\*<sup>1</sup>, Zhilinskaya E.A.\*<sup>1</sup>, Aboukaïs A.\*<sup>2</sup> and Lunin V.V.

Laboratory of Catalysis and Gas Electrochemistry, Chemistry Department,  
Moscow Lomonosov State University, Moscow 119899, Russia

Fax: +7 (095) 939 45 75; E-mail: lunin@kge.msu.ru

\*Laboratoire de Catalyse et Environnement, EA 2598,  
Université du Littoral-Côte d'Opale, MREID,  
145, Av. Maurice Schumann, 59140 Dunkerque cedex, France  
E-mail: jilinska@univ-littoral.fr

Influence of nature and loading of transition metal as well as type of support on activity of M-containing  $x\text{YO}_{1.5}\text{-}10\text{CeO}_2\text{-}(90-x)\text{ZrO}_2$  solid solutions ( $M = \text{Cu, V or W}$ ;  $x = 5$  or  $10 \text{ mol.}\%$ ) in  $\text{CO+O}_2$  and  $\text{NO+CO}$  reactions and in combustion of carbon black was studied. Activity of the catalysts in former two reactions was investigated depending on conditions of activation of the samples. The highest conversions of reagents were reached over reduced catalysts, and the samples activated in  $\text{H}_2$  exhibited better activity than those treated with  $\text{CO}$ . In all studied reactions, catalytic activity correlated with metal content; Cu-loaded samples were the most active catalysts.

Systems containing transition metals on supports, having the properties of efficient oxygen exchangers and buffers (e.g. Y-Ce-Zr mixed oxides [1,2]), are of interest as efficient catalysts for the treatment of automotive exhausts. They are able to promote conversion of  $\text{NO}$  under  $\text{O}_2$ -rich conditions and one of  $\text{CO}$  under  $\text{O}_2$ -lean conditions due to capability of such supports to absorb and release  $\text{O}_2$  at change of composition of gas atmosphere.

The purpose of the present work was to investigate reactivity of Cu-, V- and W-containing  $5\text{YO}_{1.5}\text{-}10\text{CeO}_2\text{-}85\text{ZrO}_2$  and  $10\text{YO}_{1.5}\text{-}10\text{CeO}_2\text{-}80\text{ZrO}_2$  solid solutions (denoted as Y-5 and Y-10, respectively) in a series of red-ox reactions typical of automotive converters.

The supports were prepared by co-precipitation technique. The catalysts with 0.5, 1 or 3 wt.% of metal were prepared by impregnation of the supports with solution of  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  or  $\text{NH}_4\text{VO}_3$  or  $(\text{NH}_4)_{10}\text{H}_2(\text{W}_2\text{O}_7)_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  with the subsequent drying and calcination in air at 523, 723 and 973 K for Cu-, V- and W-containing samples, respectively.

Activity of the catalysts in the reactions  $\text{CO+O}_2$  (0.24 vol.% CO and 0.12 vol.%  $\text{O}_2$  in  $\text{N}_2$ ) and  $\text{NO+CO}$  (0.24 vol.% each in  $\text{N}_2$ ) was studied in a flow reactor after their activation *in situ* (calcination or reduction with  $\text{CO}$  or  $\text{H}_2$  at 723 K for 1 h). Combustion of carbon black (mechanically mixed with catalyst in proportion 1:4) was investigated using DTA-TG measurements (5 K/min) under air flow (75 ml/min).

In the  $\text{CO+O}_2$  and  $\text{NO+CO}$  reactions, activity of the catalysts increased with transition metal content and reduction degree of the catalysts. Moreover, the activity was higher when

## PP-12

we used Y-10 support, which possessed the more reactive lattice oxygen and had enhanced oxygen storage capacity due to more defective structure as compared with Y-5 [3].

High activity of the catalysts in CO+O<sub>2</sub> reaction was observed in a wide temperature range. It was found that O<sub>2</sub> of gas phase interacts with CO at moderate reaction temperatures, whereas at high temperatures O<sub>2</sub> of the catalysts is also involved in CO oxidation. The participation of the second type of oxygen in CO oxidation was confirmed by changes of reaction kinetics at high temperatures, e.g. at ~ 773-793 K for metal-free samples. According to TPR data, in this temperature range O<sub>2</sub> begins to be reversibly released from the bulk of the supports. We suppose that O<sub>2</sub> from gas phase, migrating into the catalysts at moderate temperatures and filling oxygen vacancies ( $\square_{\text{bulk}}$ ) formed by pre-reduction, is involved in the catalytic process at high temperatures, at which bulk O<sub>2</sub> has sufficient mobility to diffuse to the catalyst surface. Thus, one can expect that the studied catalysts will positively affect the CO conversion in real exhaust gases both at low temperatures (this is very important for control of CO emission during cold-start of an engine) and at high temperatures even under O<sub>2</sub>-lean conditions.

All the catalysts were rather active in the NO+CO reaction, giving as N-containing products N<sub>2</sub>O at moderate temperatures and N<sub>2</sub> at high ones. Appreciable amount of N<sub>2</sub> was formed at moderate temperatures over pre-reduced M-loaded as well as M-free samples, suggesting a contribution of reduced centers of the supports (Ce<sup>3+</sup> or  $\square_{\text{surf}}$ ) to transformation of NO into N<sub>2</sub>. According to [4], appearance of N<sub>2</sub> at low temperatures is a result of adsorption of NO on two sites followed by dissociation (N atom is attached to Ce<sup>3+</sup> ion and O atom interacts with  $\square_{\text{surf}}$ ). Indeed, yield of N<sub>2</sub> and concentration of surface centers of the supports, created by pre-reduction, increased in the same sequence: M-free ~ W- < V- << Cu-loaded samples. Temperatures, at which N<sub>2</sub> begins to be formed, were found for M-loaded < pure supports, and for all the samples for H<sub>2</sub>-activated < CO-treated. Since surface oxygen vacancies amount in catalysts did not depend on type of activating agent, we concluded that the contribution of supported metals to N<sub>2</sub> formation at low temperatures is to provide with deeply reduced centers for NO adsorption, having more adsorption strength than Ce<sup>3+</sup> ions.

The temperature of carbon black combustion was considerably decreased in the presence of all the catalysts (e.g. by ~ 170 K for 3%Cu/Y-10 catalyst as compared with non-catalytic oxidation of carbon particles). The catalytic activity of the samples increased in the following range: Y-10 < Y-5 ~ W- < V- < Cu-containing catalysts. The selectivity in CO<sub>2</sub> formation was 100% in all the cases.

## References

- [1] P. Vidmar, P. Fornasiero, J. Kašpar, G. Gubitosa, M. Graziani, J. Catal., 171 (1997) 160.
- [2] R. Di Monte, P. Fornasiero, M. Graziani, J. Alloys and Comp., 275-277 (1998) 877.
- [3] S.P. Kulyova, E.V. Lunina, V.V. Lunin et al, J. Chem. Matt., 13 (2001) 1491.
- [4] A. Trovarelli, Catal. Rev. - Sci. Eng. 38 (1996) 439.

**METAL SPECIES OF Cu/10YO<sub>1.5</sub>-10CeO<sub>2</sub>-80ZrO<sub>2</sub> AND V/5YO<sub>1.5</sub>-10CeO<sub>2</sub>-85ZrO<sub>2</sub>  
CATALYSTS ACTIVE IN CO+O<sub>2</sub> AND NO-CO REACTIONS**

**МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ЦЕНТРЫ В КАТАЛИЗАТОРАХ Cu/10YO<sub>1.5</sub>-10CeO<sub>2</sub>-80ZrO<sub>2</sub>  
И V/5YO<sub>1.5</sub>-10CeO<sub>2</sub>-85ZrO<sub>2</sub>, АКТИВНЫЕ В РЕАКЦИЯХ CO+O<sub>2</sub> И NO-CO**

**Kulyova S.P., Zhilinskaya E.A.\*, Lunina E.V., Bogomolova L.D.\*\*, Aboukaïs A.\* and  
Lunin V.V.**

Laboratory of Catalysis and Gas Electrochemistry, Chemistry Department,  
Moscow Lomonosov State University, Moscow 119899, Russia  
Fax: +7 (095) 939 45 75; E-mail: lunin@kge.msu.ru

\*Laboratoire de Catalyse et Environnement, EA 2598, Université du Littoral-Côte d'Opale,  
MREID, 145, Av. Maurice Schumann, 59140 Dunkerque cedex, France

\*\*Laboratory of Radiospectroscopy, Institute of Nuclear Physics,  
Moscow Lomonosov State University, Moscow 119899, Russia

The nature of metal species in the M-containing xYO<sub>1.5</sub>-10CeO<sub>2</sub>-(90-x)ZrO<sub>2</sub> catalysts (M = Cu for x = 10 or V for x = 5) was related to the catalyst behavior in NO+CO and CO+O<sub>2</sub> reactions. The catalysts containing high metal content showed an increased catalytic effectiveness correlating to their degree of reduction (activity increased in the range: pre-calcined in air < pre-reduced with CO < pre-reduced with H<sub>2</sub> samples). For determination of the nature of active sites, the absolute and relative amount of various types of the metal species being present in pre-calcined (oxidized) and pre-reduced catalysts was estimated.

Recently it has been found [1] that Cu- and V-loaded xYO<sub>1.5</sub>-10CeO<sub>2</sub>-(90-x)ZrO<sub>2</sub> solid solutions (x = 5 or 10 mol.%) were rather active in the NO+CO and CO+O<sub>2</sub> reactions, and that catalytic performances depended strongly on the conditions of activation of the catalysts (calcination in air or reduction in CO or H<sub>2</sub> flow at 723K). To all appearance, the activity of the catalysts must be affected by the state of the supports as well as by the nature and the state of supported metals. Role of CeO<sub>2</sub>-containing supports in NO and CO conversions is well known [2]. The purpose of this work was to determine the nature of the metal species responsible for the conversions of NO and CO over the Cu/10YO<sub>1.5</sub>-10CeO<sub>2</sub>-80ZrO<sub>2</sub> and V/5YO<sub>1.5</sub>-10CeO<sub>2</sub>-85ZrO<sub>2</sub> catalysts.

The metal-loaded 10YO<sub>1.5</sub>-10CeO<sub>2</sub>-80ZrO<sub>2</sub> (denoted as Y-10) and 5YO<sub>1.5</sub>-10CeO<sub>2</sub>-85ZrO<sub>2</sub> (denoted as Y-5) supports with 0.5, 1 or 3 wt.% of metal were synthesized by an impregnation technique. The solutions of Cu(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O and NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> were used for the impregnation of Y-10 and Y-5, respectively. Bulky-like large particles, such as CuO or V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> or another compounds, have not been detected by XRD in as-prepared samples.

Three different types of Cu<sup>2+</sup> species were found in the pre-calcined at 723K Cu/Y-10 catalysts: one type of isolated ions on the catalyst surface (Cu<sub>surf</sub><sup>2+</sup>) and another one in the bulk of solids as well as copper clusters located on the catalyst surface.

According to the values of electron paramagnetic resonance parameters (g<sub>||</sub> = 2.24, A<sub>||</sub> = 153G; g<sub>⊥</sub> = 2.05, A<sub>⊥</sub> = 15G) and electronic spectroscopy data (adsorption band at ~ 12000-14000 cm<sup>-1</sup>),

## PP-13

isolated  $\text{Cu}_{\text{surf}}^{2+}$  ions had local environment of tetragonally distorted octahedra. These ions had a high reducibility - they were completely reduced to  $\text{Cu}^0$  even under soft reducing conditions (CO, low temperature). Concentration of isolated  $\text{Cu}_{\text{surf}}^{2+}$  ions in oxidized samples, as well as amount of  $\text{Cu}^0$  isolated particles in pre-reduced samples, decreased with copper content.

In contrast to isolated  $\text{Cu}_{\text{surf}}^{2+}$  species, concentration of surface copper clusters in the pre-calcined Cu/Y-10 samples increased with metal loading. This was confirmed by increase of intensity of the band in electronic spectra at  $\sim 32000\text{-}35000 \text{ cm}^{-1}$ , related to the presence of  $\text{Cu}^{2+}$  clusters on a catalyst surface [3]. In pre-reduced catalysts, amount of clusters, containing reduce copper, also increased with supported metal content, correlating thus with catalytic activity of the catalyst in the mentioned above reactions. In our opinion, lower activity of samples pre-reduced with CO as compared to one of the samples pretreated with  $\text{H}_2$  is related to the lesser degree of reduction of  $\text{Cu}^{2+}$  clusters in the former case. Taking into account that in the activated with  $\text{H}_2$  catalysts all deposited copper was in completely reduced state (TPR), one can conclude that active component of Cu/Y-10 catalysts is clusters of metal copper.

Vanadium was in  $\text{V}^{5+}$  state in the pre-calcined V/Y-5 catalysts: both isolated ions and aggregated  $\text{V}-(\text{OV})_n$  species. In pre-reduced samples, three types of isolated tetragonally compressed octahedral complexes of vanadyl type have been observed by EPR spectroscopy. They had different extent of tetragonal distortion and different interionic V-O distances. One type of the complexes with EPR parameters  $g_{||} = 1.920$ ,  $A_{||} = 160\text{G}$ ;  $g_{\perp} = 1.971$ ,  $A_{\perp} = 57\text{G}$  was situated in the bulk of catalysts. Two another types with EPR parameters  $g_{||} = 1.910$ ,  $A_{||} = 184\text{G}$ ;  $g_{\perp} = 1.979$ ,  $A_{\perp} = 70\text{G}$  and  $g_{||} = 1.914$ ,  $A_{||} = 192\text{G}$ ;  $g_{\perp} = 1.983$ ,  $A_{\perp} = 60\text{G}$ ) were located on the catalyst surface.

In the pre-reduced with CO samples, vanadium was in the state of isolated vanadyl complexes only. The activation of the catalysts with  $\text{H}_2$  resulted in some increase of their amount. This pretreatment also led to the formation of  $\text{V}^{4+}$  clusters, which amount considerably increased with vanadium loading. Taking into account that the catalysts pretreated with  $\text{H}_2$  had the highest activity, we have concluded that  $\text{V}^{4+}$  clusters are the active component of V/Y-5 catalysts. These clusters can be formed by reduction of polymerized  $\text{V}^{5+}$  species being present in pre-calcined samples as well as by aggregation of the isolated surface complexes of vanadyl type during the reductive treatment.

## References

- [1] S.P. Kulyova, Ph.D. Thesis, Moscow (Lomonosov Moscow State University) & Dunkerque (L'Université du Littoral-Côte d'Opale), 2000.
- [2] P. Fornasiero, G. Ranga Rao, J. Kašpar, F.L'Erario, and M. Graziani, J. Catal., 175 (1998) 269.
- [3] S.Ph. Tihov, E.A. Paukshitis, V.A. Sadykov et al, Kinetika i kataliz (Russ.), 30 (1989) 869.

**CATALYTIC IMPACT OF IMPREGNATED PALLADIUM ON PROCESSES IN  
PHENOL-Pd-ACTIVATED CARBON CLOTH SYSTEM**

**КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВОЗДЕЙСТВИЕ ПРОПИТКИ ПАЛЛАДИЕМ НА ПРОЦЕССЫ  
В СИСТЕМЕ ФЕНОЛ-Рд-АКТИВИРОВАННАЯ УГЛЕРОДНАЯ ТКАНЬ**

**Matatov-Meytal Yu, Shindler Yu and Sheintuch M.**

Department of Chemical Engineering,  
Technion-Israel Institute of Technology, Haifa, Israel 32 000  
Fax: 972-4-8230476; E-mail: ceuri @ techunix.technion.ac.il

Behavior of metallic Pd supported on activated carbon cloth (ACC) by heating under oxidizing and inert atmospheres in presence of adsorbed phenol was investigated. Characterisation studies include SEM, surface area measurements, thermogravimetric analysis and temperature programmed oxidation and desorption in a wide range of temperatures and concentrations of adsorbed phenol.

Pd participates in all processes taking place on ACC: it is active not only towards carbonization, oxidative coupling and complete oxidation of adsorbed phenol but also in oxidation of ACC surface functional groups and its skeleton.

### **Introduction**

Development of improved catalytic processes by using of new catalytic materials requires deep penetration into fundamental bases of catalyst design. Fibrous cloths are materials of interest for catalytic applications [1]. Thus, activated carbon cloths (ACC) made of micro-sized fibers having high apparent surface areas ( $1500\text{-}2000\text{ m}^2/\text{g}$ ) and the uniform micropore structure offer lower transport resistance and higher adsorption/desorption rates than those of conventional catalysts (powders or granules). In present work, a role of metallic Pd impregnated on ACC under heating in oxidizing and inert atmospheres in presence of adsorbed phenol was investigated to clear a mechanism of processes taking place in the reactant-active site-support system.

### **Experimental**

A commercial ACCs (523-15 and 5092-15 Kynol<sup>TM</sup>) employed were made from carbon fibers of  $9\text{-}10\text{ }\mu\text{m}$  in diameter, specific surface area of  $1540\text{ m}^2/\text{g}$ ; the micropore volume and the average pore diameter of  $0.605\text{ ml/g}$  and  $1.61\text{ nm}$ , respectively. Pd was deposited on the pre-oxidized ACC by impregnation with a solution of  $\text{PdCl}_2$  to obtain palladium loading in the range of 0.05-9 wt%. The concentration of adsorbed phenol was varied in the range of 5-35 wt%.

### **Results**

Depending on Pd loading on ACC, two morphology types of Pd/ACC system were detected. At low Pd loading (below 1.3% wt.) all the Pd is housed in the micropores, while at

## **PP-14**

high Pd loading the Pd is located both in micropores and as aggregates of 0.1 to 1.5  $\mu\text{m}$  on the outer surface of carbon fibers.

In inert atmosphere Pd strongly affects the phenol carbonization process that, in turn, leads to significant formation of charred heavy products on the ACC surface. The weight fractions of phenol desorbed from outer ACC surface are equal for both morphological types because most of the Pd (below 1.3 wt.%) is located in the micropores and it does not affects the phenol desorption.

The total weight loss in phenol/Pd/ACC systems in air is a superposition of three main contributions due to desorption, oxidative coupling reaction (OCR, that lead to phenol oligomerization) and complete combustion (CC). The presence of Pd in phenol/Pd/ACC leads to intensification of phenol carbonization that is a result of oligomers formation at intermediate temperatures. At high temperatures decomposition of oligomers followed by formation of charred residues.



Significant catalytic effect of Pd on phenol oxidation in phenol/Pd/ACC under oxidative atmosphere was observed while the largest effect was appeared for catalysts with low Pd loading. Furthermore, impregnated Pd also demonstrated activity towards oxidation of ACC surface and its skeleton in air.

### **Summary**

Metallic Pd supported on activated carbon cloth in presence of adsorbed phenol participates in all processes taking place on ACC: it is active not only towards carbonization, oxidative coupling and complete oxidation of adsorbed phenol but also in oxidation of ACC surface functional groups and its skeleton.

[1] Matatov-Meytal Yu., Sheintuch M. Catalytic fibers and cloths, *Appl. Catal. A. General*, 231 (2002) 1-16.

**SEMI-COMPETITIVE MULTI-CENTERED MODEL  
IN KINETIC MODELLING OF HETEROGENEOUS CATALYTIC REACTIONS  
BETWEEN A LARGE ORGANIC MOLECULE AND A SMALL MOLECULE**

**МОДЕЛЬ МНОГОЦЕНТРОВОЙ АДСОРБИИ С ЧАСТИЧНОЙ  
КОНКУРЕНЦИЕЙ ДЛЯ ОПИСАНИЯ КИНЕТИКИ ГЕТЕРОГЕННО-  
КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ С ОДНОВРЕМЕННЫМ УЧАСТИЕМ  
БОЛЬШИХ ОРГАНИЧЕСКИХ И МАЛЕНЬКИХ МОЛЕКУЛ**

**Mikkola J.-P., Salmi T. and Murzin D.Yu.**

Laboratory of Industrial Chemistry, Process Chemistry Group, ÅBO AKADEMI  
Biskopsgatan 8, FIN-20500 Abo/Turku/Åbo, Finland

Fax: +358 2 215 4479

E-mail: Jyri-Pekka.Mikkola@abo.fi, Tapio.Salmi@abo.fi, Dmitry.Murzin@abo.fi

According to the very definition of catalysis, it is a kinetic process, and thus reliable kinetic models, which describe the rate of catalytic reactions, are of vital importance for solving applied problems in mathematical modelling, design and intensification of chemical processes. Any reactor design thus starts from reactions kinetics and, therefore, from the reaction mechanism. Reaction kinetics is the translation of our understanding of the reaction mechanism on a molecular level into a mathematical rate expression that can be used in reactor design. Historically, the theory of catalytic kinetics was developed on the basis of large-scale processes. More recently, heterogeneous catalysis started to be widely applied in the field of so-called classical organic chemistry, e.g. for the production of fine chemicals. However, in the fine chemicals applications, despite the increasing significance of heterogeneous catalysis in this area, kinetic studies are rather sparse.

Recent advancements in surface science clearly indicated the complex adsorption behaviour of large organic molecules, which could not be treated within the framework of classical models. This new knowledge is not properly addressed, to present day, in kinetic modelling of complex reactions, which still rather heavily rely on various traditional *competitive* and *non-competitive* Hougen-Watson models. It is assumed rather often in modelling, that large organic molecules compete with relatively small inorganic molecules for the same sites. It is however, more reasonable to assume that the molecules do not absorb either with full competition, neither with non-existing competition. Naturally, the sizes should be considered as relative to each other. Such a situation could manifest itself in various gas-phase heterogeneous catalytic reactions, when the surface is not totally covered. However, in liquid-phase reactions, when the bulk concentration of the organic species is relatively high, the catalyst surface is easily covered by these bulky organic molecules. At the

## PP-15

same time, geometrical restrictions prevent organic molecules from complete covering of catalyst surface. Thus, there are potential interstitial spaces between the larger organic species adsorbed on the surface sites that cannot accommodate these species, and on which smaller (by comparison) atoms (hydrogen or oxygen) are able to adsorb. This situation is schematically presented in Fig. 1.

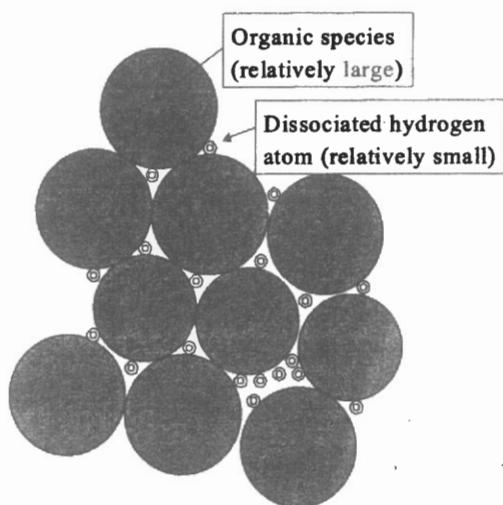


Fig. 1. Principal of the semi-competitive model

Kinetic treatment of such reactions should invoke the concepts of multi-centred species and incorporate several sites for an organic molecule and one (or two) site(s) for hydrogen (oxygen) activation with competition between the reactants for such sites.

This model was applied in kinetic treatment of gas-phase hydrogenation aromatic compounds, skeletal isomerization of hydrocarbons and liquid-phase hydrogenation of D-xylose to xylitol.

It was demonstrated that parameter estimation could be successfully performed. However, solving the system of equations might be a challenge from the ordinary differential equations (ODE) solver point of view, in contrast to more traditional reaction-adsorption models. The initial starting values for the estimation were more cumbersome to choose, since the ODE-solver tended to crash if the values were poorly chosen. Moreover, the calculation times were considerably longer. However, these technical difficulties could be overcome.

The semi-competitive model provided a clear advantage over conventional models in case of gas-phase reactions, although for the liquid-phase hydrogenation almost the same description was achieved. It might thus be concluded, that the advanced model, which is based on more physically reasonable assumptions, is superior in some cases in comparison to the more traditional approaches. However, more knowledge is needed to define systems, where the kinetic modelling will benefit from an application of this new model.

**RUTHENIUM-CATALYSED OXIDATION OF ALCOHOLS WITH OXYGEN****РУТЕНИЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ОКИСЛЕНИЯ СПИРТОВ КИСЛОРОДОМ****Musawir M., Hasan M., Davey P.N.\* and Kozhevnikov I.V.**

The Leverhulme Centre for Innovative Catalysis, Department of Chemistry,  
University of Liverpool, Liverpool, L69 7ZD, UK.  
Quest International, Ashford, Kent, TN24 0LT, UK  
Fax: +44-151-794-3589; E-mail: kozhev@liverpool.ac.uk

Saturated and unsaturated primary alcohols have been efficiently oxidised with oxygen to the corresponding aldehydes under mild conditions using ruthenium catalysts in homogeneous or heterogeneous systems.

The catalytic conversion of primary alcohols to aldehydes is essential for the preparation of fragrances and food additives as well as of many synthetic intermediates in organic chemistry. Traditional methods for the synthesis of aldehydes generally involve the use of stoichiometric amounts of inorganic oxidants such as chromium(VI) and generate large quantities of waste. Hence, search for the effective catalytic systems that use environmentally benign and inexpensive oxidants such as oxygen or hydrogen peroxide to convert alcohols to carbonyl compounds remains an important challenge. Most examples of aerobic oxidation of alcohols involve the catalysts based on platinum group metals, ruthenium catalysts being of particular interest [1].

We have studied the liquid-phase oxidation of a series of primary alcohols to aldehydes by O<sub>2</sub> (or air) catalysed by tetra-*n*-propylammonium perruthenate [(*n*-Pr)<sub>4</sub>N]RuO<sub>4</sub> (TPAP) or ruthenium oxide. Among the substrates are both saturated and unsaturated alcohols with allylic and nonallylic double bonds. The oxidations with TPAP have been shown to proceed in a homogeneous solution (e.g. in toluene) with selectivities of 72-91% at 55-80% alcohol conversion. The unsaturated alcohols such as 9-decenol, 9-octadecenol and β-citronellol give the corresponding unsaturated aldehydes without competing double bond attack. The time course of oxidation indicates a complex reaction mechanism. The results on oxidation of a test alcohol *t*-Bu(Ph)CHOH suggest that one electron processes do not play an important role in the TPAP-catalysed oxidation of alcohols. Bulk or silica-supported ruthenium oxide, RuO<sub>2</sub>, effectively catalyse aerobic oxidation of primary alcohols to aldehydes in heterogeneous systems. Additions of transition metals, such as Co(III) or Cu(II), enhance the oxidation. The solid ruthenium catalysts are characterised by TGA, FTIR, XRD and XPS.

[1] R.A. Sheldon, I.W.C.E. Arends, A. Dijksman, *Catal. Today* 57 (2000) 157.

**CVD PREPARATION OF Ni-PROMOTED TUNGSTEN NITRIDE CATALYST AND ITS ACTIVITY FOR THIOPHENE HDS**

**ПОЛУЧЕНИЕ Ni-ПРОМОТИРОВАННЫХ НИТРИДОВ ВОЛЬФРАМА  
МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ ИЗ ПАРА И ИХ АКТИВНОСТЬ В  
ГИДРООБЕССЕРИВАНИИ ТИОФЕНА**

**Nagai M., Fujioka M. and Omi S.**

Graduate School of Bio-applications and Systems Engineering,  
Tokyo University of Agriculture and Technology, 2-24 Nakamachi, Koganei,  
Tokyo 184-8588, Japan  
Fax: +81-42-3887060; E-mail: mnagai@cc.tuat.ac.jp

Ni-doped tungsten nitride was synthesized on a Si(400) substrate and  $\gamma$ -alumina using a chemical vapor deposition method in a stream of  $\text{WCl}_6$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2$ , and Ar at 723 K under reduced pressure. The composition and surface properties of the deposited tungsten nitride were analyzed using XRD and XPS measurements. The activity of alumina-supported tungsten nitrides for the hydrodesulfurization (HDS) of thiophene at 623K and atmospheric pressure was determined.

Transition-metal nitrides are active for hydrodesulfurization and hydrogenation of petroleum feedstocks. Ni- and Co-doping preparation of the catalysts promotes the activities of molybdenum and tungsten catalysts. Although tungsten sulfides on alumina and zeolite are reported to be active for thiophene HDS [1,2], little information about the surface properties and activities of tungsten nitrides has been reported yet. In previous papers [3,4], alumina-supported tungsten nitrides was synthesized at 973 K by directing a argon flow over the  $\text{WCl}_6$  source using the CVD technique under reduced pressure. The tungsten nitride catalyst with  $200 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  surface area was prepared as  $\beta$ - $\text{W}_2\text{N}$  form without any diffraction line of WN [4]. However, the tungsten nitride catalyst had not enough activity for thiophene HDS. In this study, the Ni-doped tungsten nitride catalysts were synthesized on alumina by reaction of  $\text{WF}_6$  with a mixture of  $\text{NH}_3$ ,  $\text{H}_2$ , and Ar using the CVD method. The surface composition and properties of nickel-doped tungsten nitride was determined by XRD and XPS analyses. The relationship between the surface properties of the Ni-doped tungsten nitride catalysts and the activities for thiophene HDS is discussed.

The thin film and catalyst of tungsten nitride were synthesized at 723 K on Si(400) substrate and a  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  pellet in a gas mixture of  $\text{WF}_6$ - $\text{NH}_3$ - $\text{H}_2$ -Ar (1:4:1:6) at a total flow of  $48 \text{ mlmin}^{-1}$  using a hot-wall type CVD reactor. Thin films of tungsten nitrides were analyzed by XRD and SEM before preparation of alumina-supported catalyst. For the catalyst preparation, tungsten nitride was deposited on  $\gamma$ -alumina immersed in 1.5 wt% nickel nitrate

solution using the CVD reactor and characterized by XPS and CO adsorption measurements. The activity was measured for the HDS of thiophene (feed: about 20  $\mu\text{mol min}^{-1}$ ) using a differential microreactor at 623 K and atmospheric pressure.

Ni-promoted tungsten nitrides on alumina were prepared at 723 K for deposition time of 5, 10, and 20 min (catalyst code: A-5, A-10, and A-20, respectively). For comparison, 1.5 wt% Ni-doped supported alumina catalyst after the CVD preparation of tungsten nitride (catalyst code: B), 1.5 wt% Ni-doped alumina catalyst without tungsten nitride (C), and tungsten nitride on alumina without nickel (D) were also measured for HDS activity. The activity of the catalysts decreased as follows: A-10 > A-5 > A-20 > B > C > D. The relationship between the highest activity of A-10 catalyst and the surface composition was analyzed using XPS. The A-10 catalyst had the surface composition of W/(W + Ni) ratio at about 0.75 (Ni : W = 1 : 3). Furthermore, the distribution of *trans*-2-butene corresponded to the activity of the tungsten nitride catalyst for thiophene HDS. As a result, the addition of nickel in tungsten nitride catalysts promoted the formation of *trans* butene isomer during the hydrogenation of butadiene after the direct sulfur removal of thiophene or the dehydrogenation of butane to butene after the HDS and during the HDS of tetrahydrothiophene to butenes.

#### References

- [1] K. S. Rao and G. M. Dhar, J. Catal., 115 (1989) 277.
- [2] R. Cid, J. Neira, J. Godoy, J. M. Palacios, S. Mendoiroz and A. L. Agudo, J. Catal., 141 (1992) 206.
- [3] M. Nagai, N. Hirano, and S. Omi, Jpn. J. Appl. Phys., 39 (2000) 4558.
- [4] M. Nagai, T. Suda, K. Oshikawa, N. Hirano and S. Omi, Catal. Today, 50 (1999) 29.

**Papargyri S.A., Papargyris D.A., Botis A. and Papargyris A.D.**

Technological Educational Institute of Larissa,

Nea Ktiria, Larissa, Greece

Fax: +30-(0)410-610803; E-mail: papargyr@teilar.gr

The use of heterogeneous catalytic systems has shown undoubted advantages from both economic and environmental points of view. Clays have the capacity to concentrate on their surface simple organic molecules in order to be possible to be transformed to more complex forms. In this way, organic synthesis, cracking of paraffines, the phenol-formaldehyde reaction over acid clays and other reactions are possible [1].

The dramatic development of heterogeneous catalysis over the past several years has also led to reconsidering the most important synthetic processes. Clays treated with acids in order to increase their catalytic properties have been proved to be excellent catalyst supports [e.g 2-5]. In most of the cases the clay used as support is montmorillonite, a smectite group clay, in its commercial acid-treated form (K10). Many inorganic salts like  $ZnCl_2$ ,  $FeCl_3$ ,  $AlCl_3$  supported on acid clays have been used in oxidation, alkylation and acylation processes of organic compounds [e.g. 6-11]. The supported salts are much more active compared to unsupported salts. It has been shown that the catalytic properties are depended on the degree of acid treatment [11].

Investigation for the role of the different sites of the montmorillonite participating on the surface chemistry is necessary. Interlammellar channels can be blocked by the use of ammonium complexes or by preparing a clay treated with phosphate to mask the edges [12]. During the acid treatment of montmorillonite clay, two processes take place: (a) replacement of a number of exchangeable cations from the outer layer of the clay with hydrogen atoms, and (b) aluminium leaching from the central octahedral lattice layer of the clay. The acid attack begins at the platelets edges rather than by penetration of the silicon-oxygen layers [13]. Acid treatment changes also the surface area and porosity of the clays, but little is known about the structural changes occurring with acid treatment, since this treatment reduces crystallinity and so precludes the use of X-ray diffraction (XRD) techniques for structural analysis. Acid activated bentonites with hydrochloric acid of various combinations of acid strength and treatment time [14], resulted in a 4 to 5 times increase of the surface area

of the raw materials. Activation showed to distract the original smectite structure, remove of the octahedral cations, uptake of OH<sup>-</sup> and formation of an amorphous silicon rich phase.

Examination of acid-treated montmorillonite and other clays as supports for ZnCl<sub>2</sub> alkylation catalysts, [15], indicated that zinc chloride adsorbed in mesopores produces the active catalyst and that the promotion of the activity of clay supported ZnCl<sub>2</sub> catalyst is not dependent on the structure of the clay, but could be significantly influenced by the pore-size distribution and the pore volume of the clay. It was suggested, that the active salt adsorbed in pores, adopts a different crystal structure. Lower catalytic activity was observed when larger quantities of salt were used, since the filled with salt pores are further covered by salt obstructing the catalysis. It was also suggested that the enhanced activity of the adsorbed ZnCl<sub>2</sub> into montmorillonite clay may be due to increased accessibility of Lewis sites to reactant molecules since the adsorbed salt adopts a different crystal structure or it has a greater specific surface area.

## References

- [1] F.Bigi, M. Conforti, R.Maggi & G. Sartori , Tetrahedron 56, (2000) , pp2709-2712
- [2] Massam J. & Brown D.R., (1998), 172:2:259-264
- [3] Rhodes C.N.&Brown D.R. J. Chem.Soc.Faraday Trans, (1992), 88,(15),2269-2274
- [4] Vaccari A., Catalysis Today, 1998, 41:1-3:53-71
- [5] Ahenach J., Cool P. & Vansant E.F., (1998), 26:1-3: 185-192
- [6] Laszlo P. and Mathy A., Helv. Chim. Acta, (1987),70, 577
- [7] Mishra T. & Parida K., Applied Catalysis A:General, (1988), 174:1-2:91-98
- [8] Barlow S.J., Bastock T.W., Clark J.H. and Cullen S.R., J.Chem. Soc. Perkin Trans., (1994), 2, 411-414
- [9] Choudary B. M., Sateesh M., Kantam M. L., & Prasad K. V. R., (1998), Appl.Catal. A: General 171, 155-160
- [10] Bastock T.W., Clark J.H., Landon P., Martin K., J.Chem.Research(S), 1994, 104-105
- [11] Clark J.H., Cullen S.R., Barlow S.J. and Bastock T.W., J.Chem.Soc.Perkin Trans.2,1994
- [12] A.Negron-Mendoza & S. Ramos-Bernal, Radiat.Phys.Chem., Vol. 52, (1988),pp 395-399,
- [13] Rhodes C.N.,Franks M., Parkes G.M.B. and Brown D.R., J.Chem.Soc.,Chem. Commun., 1991, p. 804
- [14] Lussier R.J., J. of Catalysis, 1991, 129,p. 225-237
- [15] Christidis G.E, Scott P.W., Dunham A.C., Applied Clay Science, 12 , 1997, p329-347
- [16] Rhodes C.N. and Brown D.R., J.Chem.Soc.Faraday Trans, 1993,89,(9),1387-1391

**INORGANIC  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ /STAINLESS STEEL COMPOSITE MEMBRANES WITH  
INCLUSION OF Ni SALT 12-MOLYBDOPHOSPHORIC HETEROPOLY ACID**

**НЕОРГАНИЧЕСКИЕ КОМПОЗИТНЫЕ МЕМБРАНЫ  
 $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ /НЕРЖАВЕЮЩАЯ СТАЛЬ С ВКЛЮЧЕНИЕМ Ni-СОЛИ  
МОЛИБДЕНФОСФОРНОЙ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТЫ**

**Spojakina A.A., Kostova N.G., Kraleva E., Petrov L.A., Ermilova M.M.\* and  
Gryaznov V.M. †\***

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

Fax: (+359 2) 9712967; E-mail: kiyky@ic.bas.bg

\*Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences  
Moscow 117912, Russia

Fax: (095) 2302224; E-mail: ermilova@ips.ac.ru

$\text{SiO}_2$  and mixed  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  composite membranes have been prepared on macroporous stainless steel support using sol-gel method. Ni salt of 12-molybdophosphoric heteropoly acid has been introduced in the top layer by coating from aqueous solution and coprecipitation with  $\text{TiO}_2$  sol. Composite membranes with different pore sizes and surface areas could be regulated by various concentration of used sols and multiple deposition. Thiophene conversion is three times higher on the membrane prepared by coprecipitation in comparison with one prepared by dipping coating of heteropoly compound.

Today membranes are an essential part of many important chemical including catalytic processes giving economic environmental and other advantages over classical separation technologies. A key step for the future is the development of inorganic membranes, which offer advantages of greater thermal and mechanical stability and resistance to chemicals. Among the inorganic materials  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{TiO}_2$  based membranes have a potential to separate the hydrogen from other gases [1].

Various techniques for the deposition on thin mesoporous layers on macroporous supports are known. The choice of method depends on the desired pore size and selected material. The sol-gel method and its new developments are one of the most important methods to receive a thin layer without cracks and local defects. Earlier we have used this method in preparing  $\text{SiO}_2$  and  $\text{TiO}_2$  containing membranes using as support a stainless industrial membrane with intermediate  $\text{TiO}_2$  layer [2].

In this report sol-gel method and multiple dipping technique have been used to support the  $\text{TiO}_2$  and  $\text{SiO}_2$  on industrial macroporous stainless steel membrane (with pore size of 200 nm). The  $\text{SiO}_2$  and mixed  $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$  membranes have been synthesized using sols of different concentrations of the tetraethylorthotitanate and sodium silicate. The special thermal

treatment was used after coating of sols. The top layer was modified employing the Ni salt of 12-molybdophosphoric acid (HPC) using dipping coating from aqueous solution or coprecipitation of  $TiO_2$  sol and HPC on the composite membrane. It was shown that composite membranes with different pore sizes and surface areas could be regulated by different concentration of used sols and their multiple deposition.

BET method, scanning electron microscopy, measures of  $H_2$  and Ar permeability are used for characterisation of the membranes. The membranes included heteropoly compounds were tested in the thiophene conversion at 350 °C. The hydrogen was used to reduce the membranes before contact with thiophene.

It was shown that the  $H_2$  and Ar permeability depends on the membrane composition and deposited top layer. The  $TiO_2$  top layer in mixed  $TiO_2$ - $SiO_2$  composite membrane twice increases permselectivity of hydrogen. Hydrodesulfurization activity also depends of the top layer and the introduction mode of the active component. In the beginning of the time-on-stream no conversion of thiophene is appeared on the  $SiO_2$  membrane with supported layer of HPC. Activity after standard pre-treatment is revealed only after 6 hours time-on-stream of the hydrogen-thiophene mixture. No inductive space of time is occurred when prepared membrane contains  $TiO_2$ . Thiophene conversion was three times higher using the composite membrane the top layer of which was prepared by coprecipitation of  $TiO_2$  sol and HPC in comparison with the membrane prepared by dipping coating of heteropoly compound. The top layer prepared by coprecipitation gives an optimal permeability of hydrogen to active sites and their reducibility.

- [1] M. Tsapatsis, S. Kim, S. Woo Nam and G. Gavalas, Ind. Eng. Chem. Res. 30 (1991) 2152.
- [2] A. Spojakina, M. Stamenova, L. Petrov, L. Spassov, D. Mehandjiev, M. Ermilova, V. Gryaznov, in *Heterogeneous Catalysis*, Proc. 9th International Symposium, Varna, Bulgaria, 2000, p. 525

**OXIDATIVE P-O COUPLING OF WHITE PHOSPHORUS TO ALCOHOL  
IN THE PRESENCE OF SYNERGETIC Cu(II)-Fe(III) SYSTEM**

**ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ Р-О СОЧЕТАНИЕ БЕЛОГО ФОСФОРА СО СПИРТОМ В  
ПРИСУТСТВИИ СИНЕРГИЧЕСКОЙ Cu-(II)-Fe-(III) СИСТЕМЫ**

**Abdreimova R.R., Faizova F.Kh., Akbayeva D.N., Polimbetova G.S.,  
Aibasova S.M., Borangazieva A.K. and Aliev M.B.**

**Абдреимова Р.Р., Фаизова Ф.Х., Акбаева Д.Н., Полимбетова Г.С., Аибасова С.М.,  
Борангазиева А.К. и Алиев М.Б.**

Sokolsky Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry MES RK  
D. Kunaev St., 142, 480100 Almaty, Republic of Kazakhstan  
Fax: (+7-3272) 91 57 22; E-mail: abdreimioce@nursat.kz

A synergistic effect, in terms of the reaction rate and yield of organophosphorus compounds, is achieved at using mixtures of Cu(II) and Fe(III) salts for catalysis of the oxidative alkoxylation of white phosphorus. Kinetic and mechanistic aspects of this phenomenon are discussed.

During our previous studies on catalytic functionalisation of white phosphorus, we have reported that CuX<sub>2</sub> [1] and FeX<sub>3</sub> [2] salts (X = Cl, Br, NO<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>CO<sub>2</sub>, C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>CO<sub>2</sub>) act as a homogeneous catalysts of the oxidative P-O coupling of white phosphorus with alcohols which can be schematized as below:



Depending on the reaction conditions, the major product trialkylphosphate **1** is accompanied by dialkylphosphite **2** (10-40%). It has been established by perusal of the kinetic, potentiometric, thermodynamic, quantum-chemical [3], GC, IR and NMR data that the above reaction proceeds through a number of coordination and redox stages. The esters of phosphorus acids are assembled in the coordination sphere of the Fe(III) or Cu(II) intermediate complexes from activated molecules of alcohol and P<sub>4</sub>, and liberated as a result of two-electron redox collapse of the complexes. The catalytic cycles are closed due to the reoxidation of the reduced form of the catalysts by oxygen. Despite of the same formal mechanism, the redox and catalytic behaviour of the CuX<sub>2</sub> and FeX<sub>3</sub> catalysts are differed. In the presence of Fe(III) catalyst, therefore, the oxidative alkoxylation of P<sub>4</sub> is carried out under relatively high temperatures (70-90°C). The reaction temperature with Cu(II) catalyst is lower (50-60°C) but rather high amount of Cu(II) catalyst must be used.

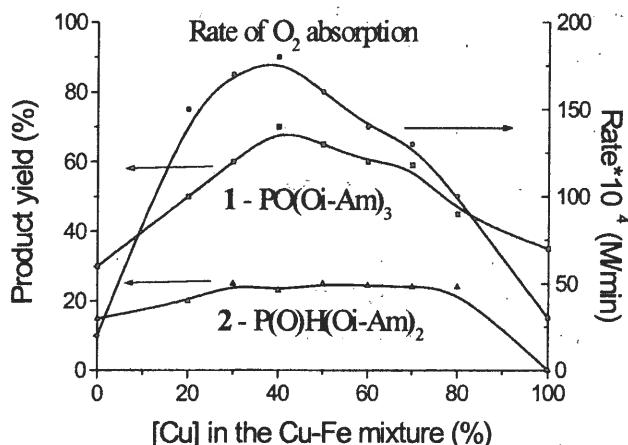
Recently we have found that the reaction rate and the products yield are considerably increased at using a Cu(II)-Fe(III) catalytic mixtures. For instance, upon addition the toluene solution of P<sub>4</sub> (2.6·10<sup>-2</sup> M) into solution of the CuCl<sub>2</sub> and FeCl<sub>3</sub> mixture (the sum concentration 8·10<sup>-2</sup> M) in iso-pentanol at 60°C, the maximum rate of the O<sub>2</sub> absorption and

the greatest yields of 1 and 2 are achieved with the catalytic composition including 30–40% CuCl<sub>2</sub> and 60–70% FeCl<sub>3</sub> (see Figure).

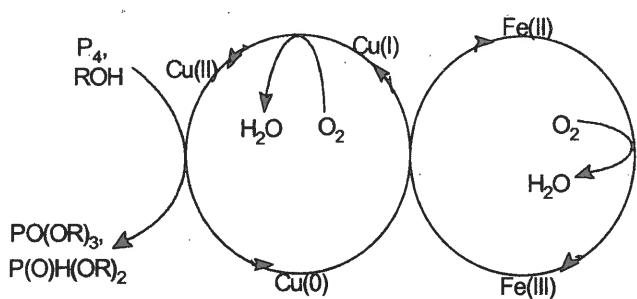
Such a non-additive rise of the reaction parameters in the presence of a mixed catalytic

system in comparison with ones ensured by an individual components of this system has been reported for a variety of reactions and is known as a synergistic effect.

Schematically, in the presence of the mixed Cu(II)-Fe(III) systems this process may be presented as two coupled catalytic



cycles, in which P<sub>4</sub> and O<sub>2</sub> are not directly interacted with each other. The catalytic synthesis is accomplished through the main stages of (i) the coordination and activation of both P<sub>4</sub> and ROH at the Cu(II)-component, (ii) the reduction of Cu(II) to Cu(0) with P<sub>4</sub> ligand accompanied with formation of organophosphorus products, (iii) the oxidation of Cu(0) by the Fe(III)-component, and (iv) the oxidation of Cu(I) and Fe(II) by oxygen.



The synergistic effect is achieved due to a rational division of functions between components of the mixed catalytic system. The Cu(II) ion, more inclined to a two-electron redox reactions is responsible for activation

and oxidative alkoxylation of P<sub>4</sub>, whereas the Fe(III) ion, as a stronger one-electron oxidant, is engaged in the Cu(0) oxidation. As a result of the combined effect of favourable kinetic and thermodynamic factors, the reaction may be carried out at less temperature and amount of catalyst than with the individual CuX<sub>2</sub> or FeX<sub>3</sub> catalysts.

This work is supported by the research grants INTAS 00-00018 and ISTC K-754p.

## References

- [1] Ya.A. Dorfman and R. R. Abdreimova, Zh. Obshch. Khim., 63 (1993) 289.
- [2] Ya.A. Dorfman, R.R. Abdreimova and D.N. Akbayeva, Kinet. Katal., 36 (1995) 103.
- [3] R.R. Abdreimova, D.N. Akbaeva, F.Kh. Faisova and S.M. Aibasova, Proceedings of the National Academy of Sciences of the Republic of Kazakhstan, Chemical Series, 4 (1998) 65.
- [4] Ya.A. Dorfman, R.R. Abdreimova and D.M. Doroshkevich, Theor. Experim. Khim., 27 (1991) 659; Koord. Khim., 20 (1994) 304.

**ВЫБОР КАТАЛИЗАТОРА СОПРЯЖЕННОГО ОКИСЛЕНИЯ ОКСИДА  
УГЛЕРОДА И ВОДЫ НА ОСНОВЕ ПРИНЦИПА КИНЕТИЧЕСКОГО  
СОПРЯЖЕНИЯ**

**THE CHOICE OF THE CATALYST FOR CONJUGATION OXIDATION  
OF CARBON MONOXIDE AND WATER ON THE BASIS OF KINETIC  
CONJUGATION PRINCIPLE**

**Абдуллаева А.С., Грива Е.А., Ошанина И.В., Брук Л.Г., Гехман А.Е.\* и Темкин О.Н.**

**Abdullaeva A.S., Griva E.A., Oshanina I.V., Bruk L.G., Gekhman A.E.\* and Temkin O.N.**

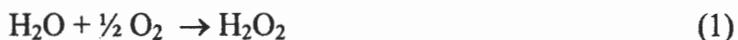
Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова  
пр. Вернадского, 86, Москва 117571, Россия

Факс: 434-87-11; E-mail: lbruks@cityline.ru

\*Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова РАН, Москва, Россия

The endoergic reaction (1) is conjugated with the exoergic reaction (2), and it is carried out as conjugated process (3) in the catalytic system  $\text{PdBr}_2$  – 1,4-dioxan. The hydride palladium complex is the common intermediate of the reactions (1) and (2), and it is responsible for its conjugation.

Ранее было показано, что в растворах комплексов палладия термодинамически затрудненная реакция (1) может быть проведена за счет

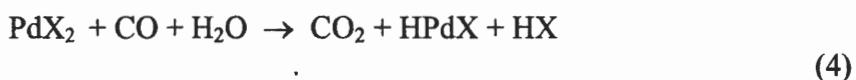


сопряжения с экзоэргической реакцией (2) в виде суммарной реакции (3) [1]. В качестве общего интермедиата, ответственного за сопряжение реакций (1) и (2), может быть



комплекс палладия(0), образующийся в ходе реакции (2) и окисляющийся в  $\text{H}_2\text{O}_2$  [1].

На основе имеющихся данных мы предположили, что сопряжение реакций (1) и (2) может быть организовано с участием другого интермедиата – гидридного комплекса палладия, который, по-видимому, является первичным продуктом распада палладиевого интермедиата, приводящего к образованию  $\text{CO}_2$  (4).



В качестве базовых были выбраны каталитические системы на основе бромистого палладия, которые используются в процессах окислительного карбонилирования ацетилена в малеиновый ангидрид [2] и метилацетилена – в цитраконовый ангидрид [3]. Указанные системы не содержат сокатализаторов – ионов меди (II) или железа (III) и лигантов, способных стабилизировать соединения палладия (0). В связи с этим,

кислород непосредственно окисляет восстановленные формы катализатора, первичными из которых, вероятнее всего, являются гидридные комплексы палладия.

В результате варьирования состава каталитической системы и условий синтеза установлено, что наибольшей скорости образования  $\text{CO}_2$ , примерно 1 моль/л·час, удается достичь в каталитической системе  $\text{PdBr}_2$  - 1,4-диоксан при  $30^\circ\text{C}$  и атмосферном давлении смеси газов с соотношением  $\text{CO} : \text{O}_2 = 0.25$ . Соотношения скоростей превращения  $\text{CO}$  и  $\text{O}_2$ , а также скорости образования  $\text{CO}_2$  в указанных условиях очень близки к стехиометрии реакции (3). Образование пероксида водорода в условиях процесса зафиксировано методом иодометрического титрования. Селективность образования пероксида водорода на прореагировавший кислород, рассчитанная в соответствии со стехиометрией реакции (3), проходит через максимум во времени опыта. Максимальная достигнутая селективность образования  $\text{H}_2\text{O}_2$  составляет 15%. Методом хромато-масс-спектрометрии в контактном растворе зафиксированы продукты окисления 1,4-диоксана – 1,4-диоксен, 2-гидрокси-1,4-диоксан и эфир последнего с муравьиной кислотой.

Обсуждается механизм процесса и пути превращения  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Работа выполнена при поддержке РФФИ (гранты 01-03-32883, 02-03-06665).

### Литература

- [1] В.Н. Зудин, В.А. Лихолобов, В.М. Мастихин др. Кинетика и катализ, 20 (1979) 1599.
- [2] L.G. Bruk, I.V. Oshanina, A.P. Kozlova, E.V. Vorontsov, O.N. Temkin, *J. Molec. Catal.* 104 (1995) 9-16.
- [3] Л.Г. Брук, И.В. Ошанина, А.С. Закиева, А.П. Козлова, О.Н. Темкин, Кинетика и катализ, 39(2) (1998) 183-186.

**МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНОЙ РЕАКЦИИ ДИМЕР – МОНОМЕР  
С МОДИФИЦИРОВАННЫМИ ПРАВИЛАМИ АДСОРБЦИИ**

**COMPUTER SIMULATIONS OF THE MONOMER-DIMER TYPE SURFACE  
REACTIONS WITH MODIFIED ADSORPTION RULES**

**Абрамова Л.А., Баранов С.П.\* и Дулов А.А.**

**Abramova L.A., Baranov S.P.\* and Dulov A.A.**

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН

Ленинский просп., 47, Москва 117991, Россия

E-mail: aad@ioc.ac.ru

\*Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН

Ленинский просп., 53, Москва 117924, Россия

Окисление окиси углерода на поверхностях металлов платиновой группы не только является важным промышленным процессом, но служит также представителем широкого класса реакций типа мономер-димер, протекающих в адсорбционном слое. Описание механизма таких реакций в рамках метода численного моделирования было предложено Зиффом, Гулари и Баршадом [1] (т.н. ZGB-модель). Кинетика рассматриваемого процесса определяется механизмом Лэнгмюра-Хиншельвуда и выражается следующими уравнениями:



где \* — свободный поверхностный центр, а индексы 'г' и 'а' относятся к газофазному и адсорбированному состояниям, соответственно.

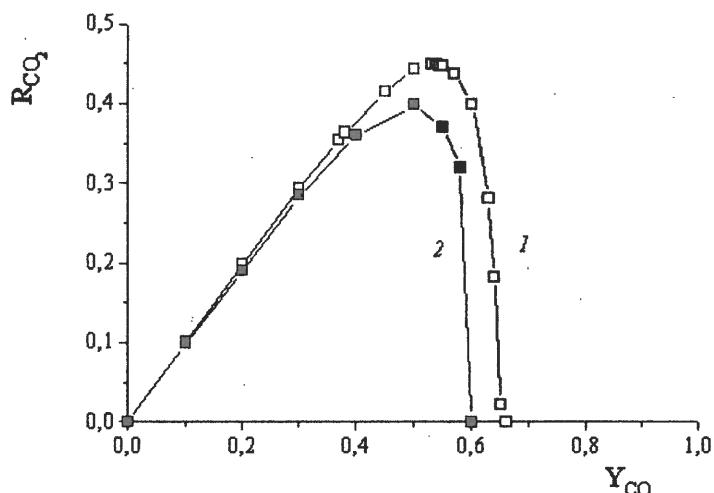
Поведение реакционной системы зависит от относительной концентрации CO в газовой фазе  $Y_{\text{CO}} = p_{\text{CO}}/(p_{\text{CO}} + p_{\text{O}_2})$ . Модель предсказывает существование трех стационарных состояний реакции, разделенных между собой фазовыми переходами: неактивное состояние поверхности, отравленной кислородом при  $Y_{\text{CO}} < Y_1$ , неактивное состояние поверхности, отравленной окисью углерода при  $Y_{\text{CO}} > Y_2$ , и состояние стационарной реакции при  $Y_1 < Y_{\text{CO}} < Y_2$ . В то время как существование фазового перехода, связанного с отравлением CO при  $Y_{\text{CO}} = Y_2$ , подтверждается экспериментальными наблюдениями, не обнаруживается никаких свидетельств отравления кислородом при  $Y_{\text{CO}} = Y_1$ . Для приведения модели ZGB в более полное соответствие с экспериментальной ситуацией, в литературе был предложен ряд ее видоизменений.

В настоящей работе рассматривается модифицированная модель ZGB, отличающаяся от исходной версии [1] измененными правилами адсорбции.

## PP-22

Моделирование, как и в исходном варианте, проводилось методом Монте-Карло. При этом металлическая поверхность изображалась в виде правильной квадратной ( $Z = 4$ ) или треугольной ( $Z = 6$ ) решетки размером  $128 \times 128$  узлов с периодическими граничными условиями. Адсорбционными центрами для молекул CO служили связи решетки (адсорбция «мостиком»); чтобы адсорбция была возможной, выбранная связь должна быть свободной. Адсорбционными центрами для кислорода служили узлы решетки, при этом молекула  $O_2$  адсорбировалась на два соседних узла. Для осуществления адсорбции должны быть свободными как оба узла, так и соединяющая их связь. Успешная попытка адсорбции димерной молекулы сопровождается ее немедленной диссоциацией. При наличии атома кислорода, адсорбированного на узле, и молекулы CO, адсорбированной на выходящей из этого узла связи, между ними немедленно происходит реакция (3), сопровождающаяся десорбцией  $CO_2$  (с освобождением узла и связи решетки).

На рисунке представлены результаты моделирования на треугольной (кривая 1) и на квадратной (кривая 2) решетках.



Для обеих рассмотренных решеток характерна линейная зависимость скорости реакции от концентрации CO в области малых и умеренных концентраций, что согласуется с экспериментальными измерениями. В обоих случаях наблюдается также фазовый переход первого рода, связанный с отравлением поверхности окисью углерода. Квадратная решетка характеризуется относительно меньшей реакционной активностью и более низким положением порога отравления, чем треугольная решетка.

[1] R.M. Ziff, E. Gulari, and Y. Barshad, Phys. Rev. Lett., 56 (1986) 2553.

**МЕТОД РЕДУКЦИИ ДЛЯ СИСТЕМ НЕЛИНЕЙНЫХ  
ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ**

**THE METHOD OF REDUCTION OF THE SYSTEMS OF ORDINARY  
DIFFERENTIAL EQUATIONS**

**Алексеев Б.В. и Кольцов Н.И.**

**Alekseev B.V. and Koltsov N.I.**

Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова

Московский пр., 15, г.Чебоксары 428015, Россия

Факс (8352)42-80-90; E-mail borisal@chuvsu.ru

The method of reduction of the system of ordinary differential equations, describing the complex behaviour of chemical reactions is proposed. The reduction rule is only to take into account a particular reaction stage when and while its rate is greater than some prescribed level of significance. An example illustrating application of the reduction method to the autooscillating reaction is given.

Одним из подходов к уменьшению размерности кинетических моделей химических реакций является понижение порядка (редукция) описывающих их систем обыкновенных дифференциальных уравнений с использованием свойства разделения времен. Это свойство заключается в том, что весь временной интервал можно разделить на подинтервалы, на каждом из которых реализуется только часть сложного механизма реакции. В работах [1, 2] предложен способ редукции, при котором отбрасываются те мономы полиномиальной системы дифференциальных уравнений, которые не превышают заданного порога значимости. Однако, как показывает анализ, при сравнении мономов, сопровождаемом их исключением или восстановлением, теряется химичность системы. Это может привести к существенному изменению свойств редуцированной системы по отношению к исходной модели. В данной работе приведен метод, содержащий другое правило редукции и применимый к упрощению нелинейных систем дифференциальных уравнений реакций, характеризующихся сложным кинетическим поведением.

Математическая модель химической реакции, протекающей через стадии  $\sum_{i=1}^n a_{ji}^+ X_i \rightarrow \sum_{i=1}^n a_{ji}^- X_i$ ,  $j=1, \dots, S$  (обратимые стадии записаны раздельно, в виде двух необратимых), имеет вид  $\dot{x}_i = \sum_{j=1}^S r_j (a_{ji}^- - a_{ji}^+)$ , где скорости стадий  $r_j$  определяются в соответствии с законом действующих масс соотношениями

$r_j = k_j \prod_{i=1}^n x_i^{a_{ji}^+}$  через константы скоростей стадий  $k_j$ , концентрации  $x_i$  веществ  $X_i$  и стехиометрические коэффициенты стадий  $a_{ji}^+$ . В ходе реакции общее количество атомов каждого вида остается постоянным. Поскольку каждое из веществ участвует хотя бы в одном законе сохранения числа атомов, концентрации всех веществ в ходе реакции ограничены некоторой константой:  $|x_i| \leq R$ . Основная идея нашего метода редукции системы состоит в том, чтобы процесс редукции оставлял законы сохранения неизменными. Эта идея реализуется в следующем правиле: структурное изменение системы происходит только в те моменты времени, когда значение какой-либо из скоростей стадий  $r_j$  достигает величины  $\epsilon$  (порога значимости). Если скорость достигает порогового значения, увеличиваясь, то с этого момента времени соответствующая стадия включается в механизм, а если скорость уменьшается до порогового значения, то стадия исключается из механизма. При таком способе редукции в каждом промежутке времени система дифференциальных уравнений остается химически осмысленной, соответствуя исходному механизму с исключением некоторых стадий. Ее решения будут ограниченными, т.к. законы сохранения атомов определяются списком веществ и их химическими формулами и не изменяются при исключении или добавлении каких-либо стадий.

Оценка погрешности  $\Delta(t) = \sqrt{\sum (x_i(t) - y_i(t))^2}$  замены вектора решений  $x_i(t)$  исходной системы вектором решений  $y_i(t)$  редуцированной системы имеет вид  $\Delta(t) \leq \epsilon (\exp(nLMS(t-t_0)) - 1)/(L\sqrt{n})$ , где  $\epsilon$  - величина порога значимости,  $L = KMR^{M-1}$ ,  $M$  - максимальная молекулярность стадий механизма, а  $K$  - максимальная из констант скоростей стадий. Таким образом, погрешность, возникающая при переходе от точной системы к редуцированной, оценивается линейной относительно порога значимости  $\epsilon$  величиной и может быть сделана как угодно малой при соответствующем выборе порога значимости, хотя множитель пропорциональности в реальных примерах часто бывает большим.

Рассмотрим трехстадийную реакцию  $X_3 = X_1$ ,  $X_1 = X_2$ ,  $2X_3 + X_2 \rightarrow 3X_3$ , характеризующуюся автоколебательным режимом при величинах констант скоростей стадий  $k_1 = 2.89$ ,  $k_{-1} = 0.01$ ,  $k_2 = 0.034$ ,  $k_{-2} = 0.1$ ,  $k_3 = 2000c^{-1}$  и начальных условиях

## PP-23

$x_1(0) = 0.2$ ,  $x_2(0) = 0.8$ ,  $x_3(0) = 0$ . Нами проанализированы интервалы незначимости стадий для редуцированной системы при величине порога значимости  $\epsilon = 0.001$ . При этом установлено, что вторая стадия, характеризующаяся в обратном направлении скоростью  $k_{-2}x_2$ , имеет интервалы незначимости не только в начальный период, но и в течение всего хода реакции. Это объясняется тем, что возникающий в данной реакции предельный цикл характеризуется малыми величинами  $x_2$ , вследствие чего на протяжении каждого периода автоколебаний существует интервал незначимости скорости второй стадии в обратном направлении. Разница точного и редуцированного решений на интервале от 0 до 40с находится в пределах от -0.0078 до 0.0522.

Таким образом, разработанный нами метод редукции может быть применен для анализа систем дифференциальных уравнений химических реакций, характеризующихся нелинейным кинетическим поведением.

### Литература

- [1] Тропин А.В., Масленников С.И., Спивак С.И. // Кинетика и катализ. 1995. Т.36. №5. С.658.
- [2] Галина Г.К., Спивак С.И., Вайман А.М., Комиссаров В.Д. // ДАН. 1998. Т.362. №1. С.57.

**КЕРАМИЧЕСКИЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МЕМБРАНЫ ДЛЯ  
ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКОГО РАЗЛОЖЕНИЯ СЕРОВОДОРОДА  
НА ВОДОРОД И СЕРУ**

**CERAMIC COMPOSITE MEMBRANES FOR HYDROGEN SULFIDE  
THERMOCATALYTIC DECOMPOSITION TO HYDROGEN AND SULFUR**

**Алексеев С.Ю., Алексеева О.К. и Шапир Б.Л.**

**Alexeev S.Yu., Alexeeva O.K. and Shapir B.L.**

РНЦ "Курчатовский институт", ИВЭПТ, Москва 123182, Россия

E-mail:alex@hepti.kiae.ru

Inorganic composite catalytic membranes for H<sub>2</sub>S thermal decomposition based on thermostable alumina ceramic porous tubes with outer MoS<sub>2</sub> catalytic layer have been developed in the present work. Mo-coating with thickness of 1μm was deposited by magnetron sputtering. XRD data show that during treatment MoS<sub>2</sub> layer was formed which acted as catalyst of H<sub>2</sub>S conversion, H<sub>2</sub>S conversion degree at T > 773K being as high as 30-40%. Data of comparative analysis show the advantages of the present catalytic membranes related to dense Pd and Pt membrane: high thermal stability, resistance to H<sub>2</sub>S, low costs of materials.

На основе термостабильных керамических трубок с внешним катализитическим слоем разработаны неорганические композиционные катализитические мембранны для разложения сероводорода на водород и серу. Ранее было предложено два пути развития катализитического мембранныго процесса для разложения H<sub>2</sub>S и отвода продуктов реакции [1,2]. Один из них предполагает использование керамических или других неорганических пористых мембран и порошкообразного или гранулированного катализатора разложения H<sub>2</sub>S [1]. В этом случае нельзя избежать таких проблем, как потеря катализатора в потоке, спекание порошка, разрушение гранул. Другой путь - использование плотных мембран на основе Pt или Pd фольг или пленок, обеспечивающих разложение H<sub>2</sub>S и удаление водорода [2]. Эти материалы, однако, являются очень дорогими и не имеют достаточной химической стабильности в H<sub>2</sub>S - содержащей среде при высоких температурах [3].

В данной работе выбор материала катализатора и мембранны определялся по следующим критериям: стабильность в H<sub>2</sub>S-содержащей среде, высокая степень разложения H<sub>2</sub>S в температурном диапазоне 773-973 K, оптимальное соотношение между размером пор и селективностью (известно, что, как правило, при росте

## **PP-24**

селективности уменьшается производительность и наоборот), стоимость материалов и производства мембран и катализаторов, промышленная доступность материалов.

Были выбраны производимые в России (ТУ-3113-001-001739 01-95) трубчатые мембранные из оксидов алюминия с внутренним диаметром 6 мм и внешним диаметром 10 мм, поскольку они имеют характеристики, удовлетворяющие приведенным выше критериям в большей степени, чем все остальные мембранные, производимые в промышленном масштабе. Данные по измерению проницаемости показали, что проницаемость и селективность существенно не меняются при нагреве или изменении газовой среды. Наши предыдущие результаты показали, что материалы на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с W- и Mo-покрытиями, осажденными в вакууме, являются перспективными для каталитической очистки газов, например, очистки водорода от сероводорода [4-6]. С учетом этого было выбрано и нанесено на внешнюю поверхность трубы Mo-покрытие толщиной 1  $\mu\text{m}$  (метод магнетронного распыления в атмосфере Ar). По данным рентгено-фазового анализа в процессе реакции образовался слой  $\text{MoS}_2$  (причем с высокой адгезией), который затем работал как катализатор разложения  $\text{H}_2\text{S}$ .

Проведены ресурсные испытания в течение нескольких сотен часов. Изучена зависимость степени разложения сероводорода от температуры. При  $T > 773\text{K}$  она может достигать 30-40%. Дальнейшее увеличение эффективности возможно за счет повышения селективности мембранны путем оптимизации пористой структуры. Данные сравнительного анализа показывают преимущества предлагаемых мембранных по отношению к каталитическим мембранным на основе Pd и Pt: высокий ресурс работы в среде  $\text{H}_2\text{S}$ , термостойкость, дешевизна материалов, возможность работы при небольших перепадах давления.

### **Литература**

- [1] Kameyama, M., Dokiya, M., Fujishige, H., Yokokawa, K., Fukuda. Int.J.of Hydrogen Energy, v.8, №1, 5-13, 1983.
- [2] Gryaznov V.M. Membrane - catalyst systems. Proc. Intern. Seminar "Membrane -catalysis technology. Practice and future." N.Novgorod - Moscow 1993, Nucl.Soc. Russia and ТОО МЕКОМ (Moscow), p.1.
- [3] Edlund, W.A. Pledger. J. Membr. Sci., v.94, 111-119, 1994.
- [4] О.К.Алексеева, Н.Л. Ильченко и В.Н. Сумароков. Водородная энергетика и технология, вып. N1, p.98-103, 1992.
- [5] O.K. Alexeeva, N.L. Iltchenko, A.A. Panteleimonova, A.A. Novikov, V.N. Sumarokov. Int.J.Hydrogen Energy, vol.19, N8, pp.693-696, 1994.
- [6] S.Yu. Alexeev, O.K. Alexeeva, B.L. Shapir, M.N. Tulskii. Russian membrane conference Membrane - 98, Moscow, p.193, 1998.

# ИЗУЧЕНИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ОКИСЛЕНИЯ ВЫСШИХ ЛИНЕЙНЫХ ОЛЕФИНОВ

## STUDY OF REGULARITIES OF OXIDATION OF HIGHER LINEAR OLEFINES

Алиева Л.И.

Aliyeva L.I.

Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева

Национальной Академии Наук Азербайджана

ул. Н. Рафиева, 30, Баку 370025, Азербайджан

Тел.: (99412) 90-24-76; Факс: (99412) 90-35-20;

E-mail: anipcrp@dcacs.ab.az; ipcrp@baku-az.net

Проведено исследование реакции окисления высших линейных олефинов (гексен-1, децен-1) в присутствии гомогенных и гетерогенизированных катализаторов. Опыты по изучению закономерностей реакции гомогенного окисления высших олефинов осуществлялись при  $80\text{--}110^{\circ}\text{C}$ , мольном соотношении олефин:гидропероксид (ГП) = 2÷3:1 и продолжительности 2 ч. В присутствии  $2\text{--}4 \cdot 10^{-3}$  моль/л Ме-содержащего катализатора.

Изучение влияния температуры на реакцию показало, что при температуре  $90^{\circ}\text{C}$ , наряду с низкой конверсией сырья, снижается и селективность процесса, а повышение температуры до  $110^{\circ}\text{C}$  приводит к увеличению селективности – 94% в течение 90 мин. Установлено, что при использовании реакции окисления высших линейных олефинов ГП смешанных катализаторов (соединения металлов VI и VIII групп) в смеси одноатомных алифатических спиртов ведет к увеличению конверсии сырья. Индуцированное окисление, проведенное в присутствии гетерогенизированных катализаторов – носители  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , цеолиты  $\text{NaX}$ ,  $\text{NaY}$ , пропитанные солями переходных металлов позволяет снизить температуру ( $60\text{--}80^{\circ}\text{C}$ ) и повысить селективность.

При индуцированном окислении олефинов с масляным альдегидом максимальный выход целевых продуктов наблюдается при использовании цеолита типа  $\text{NaY}$  со степенью обмена на ионы Ni 45%.

Количественное описание кинетики процесса окисления высших линейных олефинов было проведено по ИК-спектрам и показано, что более 60% из конвертированного  $\alpha$ -олефина переходит в эпоксид и реакция является необратимой реакцией 2 порядка.

**РАЗЛОЖЕНИЕ ТРЕХАТОМНЫХ МОЛЕКУЛ ОТНОСИТЕЛЬНО СЛАБЫМ  
ВОЗДЕЙСТВИЕМ**

**DECOMPOSITION OF THREE ATOMIC MOLECULES BY COMPARATIVELY  
WEAK INFLUENCE**

Андреев В.В.

Andreev V.V.

Чувашский государственный университет,  
Московский пр., 15, Чебоксары 428015, Россия  
E-mail: avv@chuvsu.ru

In the given paper the effects are considered appearing in rotating non-linear 3-atomic molecules at excitation of valent vibrations. In particular, in molecules the atom nucleuses receive certain angular momentum and, consequently, they receive magnetic moment. On the base of this phenomena the technologies of resonance decay of molecules with the help of comparatively weak external energy sources it is possible to develop.

В данной работе рассматриваются эффекты, возникающие во вращающихся нелинейных трехатомных молекулах при возбуждении валентных колебаний. В частности, оказывается, что при этом ядра молекулы приобретают некоторый момент количества движения и, следовательно, у них появляется связанный с ним магнитный момент. На основе этого явления можно разработать технологии разрыва молекул за счет резонанса при помощи сравнительно слабых внешних источников энергии. Предполагается, что гамильтониан рассматриваемой системы можно записать в виде

$$\hat{H} = \hat{H}_1 + \hat{H}_2 + \hat{H}_3 + \hat{H}_4.$$

Здесь  $\hat{H}_i$ , определяющийся по формуле

$$\hat{H}_i = -\frac{\hbar^2}{2m_i} \Delta_i + U_i(r_i),$$

представляет собой гамильтониан  $i$ -го ядра молекулы ( $i = 1, 2, 3$ ). Гамильтониан  $\hat{H}_4$ , описывающий вращение молекулы в целом, определяется так:

$$\hat{H}_4 = -\frac{\hbar^2}{2(m_1r_1^2 + m_2r_2^2)} \left\{ \frac{1}{\sin \theta} \frac{\partial}{\partial \theta} \left( \sin \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right) + \frac{1}{\sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right\}.$$

В работе получено приближенное решение уравнения Шредингера.

**ВЛИЯНИЕ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ТЕРМИЧЕСКОЕ  
РАСТВОРение УГЛЕЙ В ТЕТРАЛИНЕ**

**EFFECT OF IRON-BASED CATALYSTS ON COAL DISSOLUTION IN TETRALIN**

**Андрейков Е.И. и Амосова И.С.**

**Andreykov E.I. and Amosova I.S.**

Институт органического синтеза УрО РАН  
ул. С. Ковалевской, 20, Екатеринбург 620219, Россия  
Тел.: (3432) 49-35-35; E-mail: cc@ios.uran.ru

A study of the effect of iron-based catalysts on liquefaction of different rank coals was carried out in the absence of H<sub>2</sub> at 350–400°C. The catalytic action of iron compounds is determined by coal rank and reaction conditions.

Катализаторы на основе соединений железа являются перспективными для ожигания углей в присутствии молекулярного водорода, поскольку они достаточно активны, дешевые и экологически безопасны [1].

Эффективность катализаторов ожигания углей связана с их способностью активировать молекулярный водород. В то же время, возможно влияние катализатора на термический разрыв химических связей в угле и бимолекулярную реакцию водороддонорного растворителя с углем, а также на активацию водорода, элиминированного из растворителя.

С целью исследования этих функций катализатора изучено влияние хлорида, сульфата и сульфида железа на термическое растворение (без молекулярного водорода) газового и бурого углей в тетралине при температурах 350–400°C. Природа угля оказывает решающее влияние на характер каталитического действия соединений железа. При терморастворении бурого угля катализаторы активируют термический разрыв C–O связей, реакционная способность водороддонорного растворителя обеспечивает стабилизацию образующихся радикалов и повышение конверсии, в соответствии с данными работы [2]. При терморастворении газового угля эти катализаторы не увеличивают скорость термического распада макромолекулы угля, но при 400°C способствуют превращениям высокомолекулярных продуктов с образованием нерастворимого остатка. Эти реакции конкурируют с переносом водорода от тетралина и уменьшают конверсию угля за счет снижения выхода асфальтенов и преасфальтенов. Выход масел, в состав которых входит лабильная низкомолекулярная фаза угля, при 350 и 370°C в присутствии катализаторов выше.

**Литература**

- [1] S.W. Weller, Energy Fuels, 8 (1994) 415.
- [2] М.Ф. Полубенцева и др., Химия твердого топлива, 3 (1990) 42.

**МЕХАНИЗМ КАТАЛИЗА РЕАКЦИЙ ИЗОЦИАНАТОВ С НЕНАСЫЩЕННЫМИ  
ПОЛИМЕРНЫМИ СПИРТАМИ**

**THE MECHANISM OF THE CATALYSIS OF THE REACTIONS OF  
ISOCYANATES WITH UNSATURATED ALCOHOLS**

**Бадамшина Э.Р., Лодыгина В.П. и Стовбун Е.В.**

**Badamshina E.R., Lodygina V.P. and Stovbun E.V.**

Институт проблем химической физики РАН  
Московская обл. 142432, Черноголовка, Россия  
Fax: (+7-096) 515 54 20; E-mail: badamsh@icp.ac.ru

The mechanism of catalysis of the reaction of hydroxyl-containing unsaturated polymeric alcohols with diisocyanate in the presence of organotin compound is investigated. The types of homo- and heteroassociates of functional groups in the initial reaction system and in the course of reaction are determined. The interconnection between the kinetic parameters of reaction and the presence of the complexes of the reaction product with the catalyst is established. The values of the concentrations of all types of functional groups in the course of reaction and their reactivity with isocyanate are obtained by the method of mathematical simulation. The mechanism of the activation of the hydroxyl groups due to the formation of complex with the catalyst is proposed. Conclusions about the passivation of catalyst by the resultant complexes with the reaction product and about the composition of these complexes are made. The actually working concentrations of catalyst are determined.

Вопрос механизма катализа при взаимодействии изоцианатов с гидроксилсодержащими соединениями (реакция уретанообразования) по-прежнему актуален, поскольку подбор каталитических систем осуществляется, как правило, эмпирическим путем, в то время как прогнозирование такого подбора должно быть следствием детального изучения механизма каталитических реакций. Целью данной работы является экспериментальное и теоретическое исследование механизма и кинетики взаимодействия изоцианатов с гидроксилсодержащими соединениями в присутствии металлоорганического катализатора (соединение четырехвалентного олова).

Экспериментально определено, что в исследуемой системе концевые гидроксильные группы существуют в четырех основных состояниях – автоассоциированные ( $\text{OH} \dots \text{OH}$ ), ассоциированные с  $\pi$ -электронами двойной связи диенового звена ( $\text{OH} \dots \pi$ ), неассоциированные ( $\text{OH}$ ), и ассоциированные с образующимися в ходе реакции уретановыми ( $\text{OH} \dots \text{NHCOO}$ ). Все указанные формы функциональных групп способны образовывать комплексы с катализатором как по типу донорно-акцепторного (ЭДА), так и водородного связывания. Для понимания механизма исследуемой каталитической реакции необходимо получение количественных данных по концентрациям всех типов функциональных групп в

системе, реакционной способности всех гомо- и гетероассоциатов этих групп и их комплексов с катализатором.

Экспериментальное исследование кинетики реакции несимметричного 2,4-толуилендиизоцианата с ненасыщенными спиртами при эквимольном соотношении функциональных групп в присутствии  $10^{-4}$  –  $10^{-5}$  моль/л дибутилдилаурина олова показало, что значение наблюдаемой константы скорости второго порядка ( $k_{2n}$ ) определяется общей исходной концентрацией гидроксильных групп или, то же самое, концентрацией образующихся уретановых групп, и оно тем выше, чем меньше эта концентрация. Возникающие в ходе реакции уретановые группы способны образовывать достаточно прочные комплексы с катализатором, выводя его из зоны реакции. Этот факт определяет характер зависимости ( $k_{2n}$ ) от концентрации гидроксильных групп.

Выполнено математическое моделирование исследуемой реакции путем решения обратной кинетической задачи. Предложена система уравнений, описывающая как взаимодействие гидроксильных групп с изоцианатными, так и равновесные реакции образования и распада ассоциатов функциональных групп друг с другом и с катализатором. В рамках используемой модели, учитывающей пассивацию части катализатора в результате образования ЭДА комплексов с уретановой группой, получены численные значения концентраций всех типов функциональных групп и изменение этих концентраций в ходе реакции. Показано, что в присутствии катализатора гидроксильные группы по уменьшению реакционной способности располагаются в ряд: неассоциированные > ассоциированные с  $\pi$ -электронами > ассоциированные с уретановой группой  $\approx$  автоассоциированные. Получено, что действующая концентрация катализатора в исследуемых системах варьируется в пределах  $(1-5) \times 10^{-9}$  моль/л, что практически на четыре порядка меньше введенной в реакционную смесь и определяется общей концентрацией уретановых групп.

Предложен механизм катализитической реакции, заключающийся в активации гидроксильной группы за счет образования донорно-акцепторного комплекса с центральным атомом оловоорганического катализатора. Сделан вывод, что наряду с комплексами уретановой группы с катализатором состава 1:1 присутствуют комплексы и состава 2:1, соотношение между которыми определяется концентрацией уретановых групп.

**СОВРЕМЕННЫЕ ВЫСОКОЭФФЕКТИВНЫЕ СЕРНОКИСЛОТНЫЕ  
ВАНАДИЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ**

**ADVANCED HIGH EFFICIENT VANADIUM PENTOXIDE CATALYSTS FOR  
SULPHURIC ACID PRODUCTION**

**Бакаев А.Я., Букалов В.П., Власов В.П. и Сайфуллин Р.А.**

**Bakaev A.Ya., Bukalov V.P., Vlasov S.P. and Sayfullin R.A.**

ЗАО «Уралтехногенмет», Кировград, Россия  
E-mail: MCHI@tlms.ru

Uniform distribution of active component with high dispersity in catalyst volume allows to increase the efficiency of low temperature vanadium pentoxide catalysts and to support its high crushing strength. The results of catalysts operation on sulphuric acid plants are given.

Наука и производство имеют значительный опыт в создании и эксплуатации ванадиевых сернокислотных катализаторов, которые в большом объеме используются более 70 лет в производстве серной кислоты.

Для сернокислотных систем с одинарным контактированием степень конверсии диоксида серы регламентирована на уровне 97,0%, для систем с двойным контактированием – на уровне 99,5%. По мнению специалистов фирмы «Monsanto» (США) создание катализаторов, работающих при температуре 350<sup>0</sup> С, равнозначно отказу от громоздких дорогостоящих систем с двойным контактированием.

Знания механизма реакции окисления SO<sub>2</sub> в SO<sub>3</sub>, протекающей в жидкой фазе активного компонента катализатора путем переноса кислорода из газовой фазы, способствуют усовершенствованию известных ванадиевых сернокислотных катализаторов.

На ЗАО «Щелковский катализаторный завод» проведены экспериментальные работы по улучшению текстуры и некоторых физико-химических свойств ванадиевого низкотемпературного сернокислотного катализатора ИКА-1-6, в результате которых улучшено качество выпускаемого катализатора.

Высокая эффективность данного катализатора достигнута благодаря способу его получения, позволяющему равномерно распределять активный компонент в объеме катализаторной массы с высокой дисперсностью.

В таблице 1 приведены результаты эксплуатации катализатора ИКА-1-6 и СВД(КД) ЗАО «Уралтехногенмет» на установке РОСК ОАО «Сибнефть-Омский НПЗ» в контактном аппарате Ка-209 двухстадийного контактирования. При этом состав газа на первой стадии контактирования, % мас.: SO<sub>2</sub> – 20; O<sub>2</sub> – 9,5; N<sub>2</sub> – 65,5; CO<sub>2</sub> – 4,9, и на второй стадии, % мас.: SO<sub>2</sub> – 1,3; SO<sub>3</sub> – 0,004; O<sub>2</sub> – 6,3; N<sub>2</sub> – 86; CO<sub>2</sub> – 6,4.

## РЕЖИМ РАБОТЫ КОНТАКТНОГО АППАРАТА

Таблица 1

Параметр	Данные по слоям				
	1 слой	2 слой	3 слой	4 слой	5 слой
Тип контактной массы	ИКА-1-6 (верх слоя)/ СВД (КД)	СВД (КД)	СВД (КД)	ИКА-1-6	ИКА-1-6
Температура газа на входе, °C	410÷420	475÷485	445÷455	420÷430	420÷425
Температура газа на выходе, °C	595÷606	520÷530	520÷530	437÷447	420÷425
Степень окисления диоксида серы	0,65÷0,7	0,8÷0,88	0,9÷0,95	0,95÷0,96*	0,97÷0,975*

\* степень окисления диоксида серы приведена непосредственно по второй ступени. Конечная степень конверсии по аппарату составит 99,81 – 99,84%.

Следует отметить хорошую механическую прочность катализатора и возможность его производства в виде гранул различного профиля (кольцо, звездочка, цветок), что снизит гидравлическое сопротивление слоя.

Эксплуатация диатомитового катализатора СВД(К-Д, К) с цезиевой добавкой в системах мокрого катализа на сернистом газе после сжигания сероводорода состава, %об.: SO<sub>2</sub> – 6,0; O<sub>2</sub> – 11,5; CO<sub>2</sub> – 0,5; N<sub>2</sub> – 82,0 на ОАО «Авдеевский коксохимический завод» (Украина) обеспечила устойчивую конверсию диоксида серы при одинарном контактировании на уровне 99,5%.

Таким образом, предприятия-потребители, используя набор отечественных высокоэффективных катализаторов марок СВД, ИКА-1-6, могут успешно оптимизировать процесс производства серной кислоты.

**PALLADIUM (II) CATALYZED OLEFINS OXIDATION:  
2-OXOALKYLPALLADIUM COMPLEXES AS  $\beta$ -HYDRIDE SHIFT  
INTERMEDIATES**

**ОКИСЛЕНИЕ ОЛЕФИНОВ КОМПЛЕКСАМИ ПАЛЛАДИЯ (II):  
2-ОКСОАЛКИЛЬНЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПАЛЛАДИЯ КАК ИНТЕРМЕДИАТЫ  
 $\beta$ -ГИДРИДНОГО СДВИГА**

**Beck I.E., Gusevskaya E.V.\*, Golovin A.V. and Likhobov V.A.**

**Бекк И.Э., Гусевская Е.В.\*, Головин А.В. и Лихолобов В.А.**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, 630090, Russia

Fax: (3832)-345076; E-mail: beck@catalysis.nsk.su

\*Departamento de Química-ICEEx, Universidade Federal de Minas Gerais, 31270-901, Belo Horizonte, MG, Brasil

The mechanism of unsaturated compounds oxidation catalysed by Pd(II) complexes have been of interest for a long time and was supposed to run through 3 main steps – the olefin coordination with a p-complex formation, followed by its transformation into a s-organopalladium compound via a nucleophilic attack on the coordinated olefin, then products formation through decomposition of the latter one. The first two elementary steps were best of all studied with a great many of their resultants being isolated or at least well characterized *in situ*. On the contrary the last step of the reaction being more complex and determining the end products distribution has been of less studied. The prevalent in the palladium (II) catalytic reactions mechanism of  $\beta$ -oxyalkylpalladium intermediates decomposition through a  $\beta$ -hydride shift was the subject of our investigation.

The elementary character of this step was doubted when we succeeded to register a  $\beta$ -oxoethylpalladium(II) compound as an reaction intermediate during ethylene oxidation by  $\text{Pd}(\text{NO}_2)\text{Cl}(\text{CH}_3\text{CN})_2$  in chloroform [1]. To generalize the stepwise decomposition of  $\beta$ -oxyalkylpalladium (II) into carbonyl compounds the reactions of  $\alpha$ -olefins (ethylene, propylene, 1-hexene and styrene) with  $\text{Pd}(\text{NO}_n)_m\text{Cl}_{2-m}(\text{CH}_3\text{CN})_2$  complexes ( $n=2, 3$ ;  $m=0, 1, 2$ ) in chloroform/acetic acid solutions were studied by  $^1\text{H}$  NMR and IR spectroscopy. The main products of these reactions in  $\text{CHCl}_3$  and at low acetic acid concentrations were carbonyl compounds (acetaldehyde or methylketones) for the most part resulting from oxygen atom transfer from the N-containing oxidative ligand to the alkene, respectively. The reversible insertion of coordinated olefin into Pd-O bonds results in nitrato- or nitritopalladation products, whereas in the acetic acid presence  $\beta$ -acetoxypalladation occurs in addition followed by the partial transformation into  $\beta$ -hydroxyalkylpalladium compounds

along with acetyl nitrite(nitrate). In all cases  $\beta$ -oxyalkyl palladium (II) semi-products  $Pd-CH_2-CH(OX)R$  ( $R=H, CH_3, n-C_4H_9, Ph$ ;  $X=H, NO, NO_2$ ) as well as the corresponding  $\beta$ -oxoalkyl palladium intermediates  $Pd-CH_2-C(O)R$  have been observed *in situ*; carbonyl compounds were shown to be the end products of this transformation. We failed to register the  $\beta$ -hydrogen eliminated by  $^1H$  NMR probably due to the strong line broadening caused by interaction with Pd quadrupole nucleus. The hydride nature of this hydrogen could be indirectly confirmed by the absence of any exchange with acidic protons yet in the presence of rather strong acids (DCl, DOAc,  $CF_3COOD$ ). According to the charge conservation law particle X should be eliminated only as a positive one ( $X=H$ ) or at least forming a neutral molecule  $ZNO_{n-1}$  with an anion ( $Z=Cl, OAc$ ) possibly coordinated by Pd.

We suppose the further decomposition of the  $\beta$ -oxoalkyl palladium hydrides observed via reductive elimination with  $Pd(0)$  formed being just reoxidized by  $ZNO_{n-1}$  ( $Z=Cl, OAc$ ). The possibility of Pd black oxidation by  $NOCl$  or  $AcONO_2$  in chloroform was shown experimentally resulting in  $[Pd(NO)Cl]_n$  or  $[Pd(NO_2)(OAc)]_n$  complexes formed via oxidative addition.

The observed decomposition of  $\beta$ -hydroxyethyl palladium (II) being the well-known intermediate of the Wacker process suggested the same mechanism to be realized.

*Financial support from the RFBR (Grant № 00-15-97447) is gratefully acknowledged.*

- [1] E.V.Gusevskaya, I.E.Beck, A.G.Stepanov, V.A.Likhobov, V.M.Nekipelov, Yu.I.Yermakov, K.I.Zamaraev, J. Mol. Catal., 37, 177-188 (1986).

**OXIDATION OF OLEFINS BY PALLADIUM NITRO COMPLEXES. ON THE ROLE  
OF 1,2-GLYCOL NITRITOACETATES IN THE MECHANISM OF  
1,2-GLYCOL MONOACETATES FORMATION**

**ОКИСЛЕНИЕ ОЛЕФИНОВ НИТРОКОМПЛЕКСАМИ ПАЛЛАДИЯ. О РОЛИ  
НИТРИТОАЦЕТАТОВ 1,2-ГЛИКОЛЕЙ В МЕХАНИЗМЕ ОБРАЗОВАНИЯ  
1,2-ГЛИКОЛЬ МОНОАЦЕТАТОВ**

**Beck I.E., Konevets D.A.\*, Golovin A.V. and Likhoborov V.A.**

**Бекк И.Э., Коневец Д.А.\*, Головин А.В. и Лихоборов В.А.**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Pr. Akad. Lavrentieva, 5, Novosibirsk 630090, Russia

Fax: (3832)-345076; E-mail: beck@catalysis.nsk.su

\*Institute of Bioorganic Chemistry SB RAS, Pr. Akad. Lavrentieva, 8, Novosibirsk 630090, Russia

NMR spectroscopy was used for thorough studying the mechanism of ethylene and propylene oxidation by complexes  $\text{Pd}(\text{NO}_n)_m\text{Cl}_{2-m}\text{L}_2$  ( $\text{L}=\text{CH}_3\text{CN}$ ;  $n=2,3$ ;  $m=0 \div 2$ ) in the presence of acetic acid. The spectroscopic studies provided evidences of the formation of organic intermediates which were transformed into 1,2-glycol monoacetates in the course of the reaction. 2-acetoxyethyl nitrite was supposed to be intermediate in ethylene oxidation [1]. The NMR spectroscopic studies of propylene oxidation by palladium nitro and nitrato complexes in the acetic acid presence reveals similar organic compounds but two isomeric ones to be intermediates to different reaction end products – two isomeric 1,2-propyleneglycol monoacetates. The nitritoacetates of ethylene- and 1,2-propyleneglycols prepared by counter-synthesis had spectral characteristics identical to those observed for reaction intermediates. Their chemical properties were studied, and the role in the reaction mechanism was elucidated. The transformation of the nitritoacetates into monoacetates of 1,2-glycols was shown not to occur but in the presence of zero-valent palladium. The presence of at least stoichiometric amounts of acetic acid in the reaction mixture is required too. The first step of this transformation is the oxidative addition of palladium to the C-ONO bond of the 1,2-glycol nitritoacetate followed by O-COCH<sub>3</sub> bond breaking. The hydroxyl group of the final 1,2-glycol monoacetate occupies the place of the former acetate group, and the arising acetate group - of the former nitrite group. Upon completion of the reaction, palladium is found to be in the form of palladium (II) nitrosyl complexes. The mechanism of 1,2-glycol monoacetates formation was refined based on the data obtained.

Financial support from the RFBR (Grant № 00-15-97447) is gratefully acknowledged.

[1] I.E. Beck, E.V. Gusevskaya, A.G. Stepanov, V.A. Likhoborov, J. Mol. Catal. 73 (1992) 115.

**ACETATE INSERTION INTO PALLADIUM (II) COORDINATION SPHERE GAINS  
AN INSIGHT INTO OLEFINS OXIDATION MECHANISM**

**ВВЕДЕНИЕ АЦЕТАТА В КООРДИНАЦИОННУЮ СФЕРУ ПАЛЛАДИЯ (II)  
ОБЛЕГЧАЕТ ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ОКИСЛЕНИЯ ОЛЕФИНОВ**

**Beck I.E., Konevetz D.A.\*, Golovin A.V. and Likhoborov V.A.**

**Бекк И.Э., Коневец Д.А.\*, Головин А.В. и Лихолобов В.А.**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Pr. Ak. Lavrentieva, 5, Novosibirsk 630090, Russia

Fax: (3832)-345076; E-mail: beck@catalysis.nsk.su

\*Institute of Bioorganic Chemistry SB RAS, Pr. Ak. Lavrentieva, 8, Novosibirsk 630090, Russia

Studying catalytic transformations of organics by one of the most powerful method –  $^1\text{H}$  NMR spectroscopy scientist as a rule faces the problem of low steady-state concentration of organometallic intermediates and NMR time scale exchange resulting in dramatic broadening of the signals up to complete loss of the multiplicity and fusion of different exchanging nuclei signals. To overcome the fast exchange problems drastic cooling of the sample is practised though freezing the reaction under study.

We faced this problem studying the mechanism of olefins oxidation by complexes  $[\text{Pd}(\text{NO}_n)\text{Cl}(\text{CH}_3\text{CN})]_2$  ( $n=2; 3$ ) in chloroform/acetic acid solutions. To check the role of intraspheric acetate in the reaction mechanism, similar complexes with an acetate ligand instead of chloride one were tested under the same reaction conditions. Though the products distribution changed a little, suggesting the minor role of intraspheric acetate in the reaction mechanism we observed drastic changing of reaction solutions  $^1\text{H}$  NMR spectra. The bridged acetate ligand was found to diminish the lability of palladium complexes slowing down the ligands exchange rates. So acetate palladium complexes are shown to be more suitable for intraspheric processes investigation by NMR because of minimal broadening of organic ligands signals and separation of signals attributed to the same every species coordinated in different ways and free ones. For example free and all kinds of p-coordinated olefins as well as enantiomeres of prochiral olefins give different signals both in low polar and protic solvents up to room temperature.

The rate-limiting step in the olefins oxidation depends on other ligands in Pd coordination sphere too. The combination of an acetate and a nitroligand resulted in the p-s transformation of the coordinated olefin to become limiting owing to the steady-state concentration of different Pd(II) p-complexes with various mono- and disubstituted ethylenes increases. The combination of an acetate and a nitrate ligands led to the decomposition of the various oxypalladation products to become limiting owing to the steady-state concentration of various p-complexes increases.

*Financial support from the RFBR (Grant № 00-15-97447) is gratefully acknowledged.*

THE SAME OXYGEN TRANSFER FROM VARIOUS NO<sub>x</sub> GROUPS INTO OLEFIN  
OXIDATION PRODUCTS AS A GENERAL FEATURE FOR CATALYTIC  
Pd(II)/NO<sub>x</sub><sup>-</sup> AND MODEL SYSTEMS

ОДНОТИПНЫЙ ПЕРЕНОС КИСЛОРОДА ОТ NO<sub>x</sub> ГРУПП РАЗЛИЧНОЙ  
ПРИРОДЫ В ПРОДУКТЫ ОКИСЛЕНИЯ ОЛЕФИНОВ – ОБЩАЯ ЧЕРТА  
КАТАЛИТИЧЕСКИХ Pd(II)/NO<sub>x</sub><sup>-</sup> И МОДЕЛЬНЫХ СИСТЕМ

Beck I.E., Konevets D.A.\*, Fedotov M.A. and Likhолобов V.A.

Бекк И.Э., Коневец Д.А.\*, Федотов М.А. и Лихолобов В.А.

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Pr. Akad. Lavrentieva, 5, Novosibirsk 630090, Russia

Fax: (3832)-345076; E-mail: beck@catalysis.nsk.su

\*Institute of Bioorganic Chemistry SB RAS, Pr. Akad. Lavrentieva, 8, Novosibirsk 630090, Russia

The <sup>17</sup>O distribution among the  $\alpha$ -olefins oxidation products by palladium complexes with nitro or nitrato ligands enriched in heavy oxygen has been investigated in chloroform-acetic acid solutions. In chloroform the labelled oxygen was shown to be transferred from the ligand into carbonyl compound (acetaldehyde from ethylene or acetone from propylene) and reduced palladium ligand (nitrosyl in the case of nitrocomplex or nitro at initial nitrate complex) through the intermediate formation of  $\beta$ -palladiumalkyl nitrite or nitrate by Markovnikov's rule, respectively. At ethylene oxidation in the acetic acid presence the heavy oxygen from the ligand was transferred into acetaldehyde or ethyleneglycol monoacetate whereas the ethyldene diacetate, formed in appreciable amounts at low (up to 10%) acetic acid percentage did not contain any heavy oxygen. Rather high enrichment degree of the glycol monoacetate formed was observed in all experiments. The increase of unlabelled acetaldehyde part in acetic acid presence evidences at least two alternative ways lead to acetaldehyde with the contribution of each depending on the oxygen-transfer ligand applied. The same nature of oxygen transfer, from the nitrite (nitrate) group into the carbonyl position of the 1,2-glycol monoacetate observed earlier in catalytic propylene oxidation by Pd(OAc)<sub>2</sub>/LiNO<sub>3</sub>/HOAc [1] were shown to be characteristic of three model systems under study, *viz.* Pd(NO<sub>2</sub>)Cl(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>/HOAc/olefin, Pd(NO<sub>3</sub>)Cl(CH<sub>3</sub>CN)<sub>2</sub>/HOAc/olefin, and 2-acetoxyethyl nitrite/Pd<sup>0</sup>/HOAc, the last one modeling the final step in glycol formation [2]. The mechanism of products formation was detailed using the data obtained.

Financial support from the RFBR (Grant № 00-15-97447) is gratefully acknowledged.

[1] N.I. Kuznetsova, V.A. Likhолобов, M.A. Fedotov, Yu.I. Yermakov, J. Chem. Soc. Chem. Commun. (1982) 973.

[2] I.E. Beck, E.V. Gusevskaya, A.G. Stepanov, V.A. Likhолобов, J. Mol. Catal. 73 (1992) 115.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ШЕСТИВАЛЕНТНОГО ОКСИДА  
ХРОМА В ЭЛЕКТРОМАГНИТНОМ ПОЛЕ**

**STUDY OF REDUCTION OF HEXAVALENT CHROME OXIDE ON EXPOSURE  
TO MICROWAVE RADIATION**

**Бикбулатов И.Х., Даминев Р.Р., Шулаев Н.С., Касьянова Л.З. и Бахонина Е.И.**

**Bikbulatov I.H., Daminev R.R., Shulaev N.S., Kassianova L.Z. and Bahonina E.I.**

Стерлитамакский филиал Уфимского государственного нефтяного технического университета  
пр. Октября, 2, Стерлитамак, Республика Башкортостан, Россия  
Факс: (3473) 24-24-08; E-mail: nshulaev @ sfugntu.bashnet.ru

The effect of microwave radiation on redox processes, which are common to metal-oxide catalysts during their work and regeneration, is studied on an example of hexavalent chrome oxide reduction, and also its effect on the targeted dehydrogenation reaction over the investigated catalyst.

При проведении гетерогенно-катализитических процессов под действием сверхвысокочастотного (СВЧ) электромагнитного излучения наблюдается изменение структуры, химического состава, активности и селективности катализаторов.

Сравнение методов восстановления оксида хрома показало, что содержание шестивалентного оксида хрома после обработки отработанного алюмохромового катализатора ИМ-2201 (с исходным содержанием  $\text{CrO}_3$  0,800 % мас.) в электромагнитном поле ( $\nu=2450$  МГц,  $t=8$  мин) составляет 0,0087 % мас., что примерно в 10 раз меньше чем при более длительном традиционном термическом нагреве.

На рис. 1 приведена зависимость изменения концентрации  $\text{CrO}_3$  от длительности воздействия электромагнитного СВЧ излучения. Приведенные кривые  $C(t)$  с достаточной степенью точности аппроксимируются экспоненциальной зависимостью

$C(t) = C_0 \cdot e^{-\frac{P_{уд}^{\frac{3}{2}} \cdot t}{22,5}}$ , где  $P_{уд}$  - удельная мощность СВЧ-излучения, кВт/кг;  $t$  - время обработки, мин. , что позволяет определить скорость процесса восстановления

шестивалентного оксида хрома  $\text{CrO}_3$ :  $v = -\frac{dc}{dt} = C_0 \frac{P_{уд}^{\frac{3}{2}}}{22,5} e^{-\frac{P_{уд}^{\frac{3}{2}} \cdot t}{22,5}}$ . Как видно из

последнего выражения, с увеличением мощности электромагнитного излучения скорость процесса увеличивается  $\sim P_{уд}^{\frac{3}{2}}$ . Результаты экспериментов показывают увеличение скорости реакции восстановления оксида хрома (VI) под действием СВЧ-излучения в несколько десятков раз. Кроме того, проводились экспериментальные

## PP-34

исследования активности катализаторов в реакции дегидрирования углеводородов под действием СВЧ-излучения на примере дегидрирования бутенов на промышленном катализаторе К-16У (ТУ 38.1031.55-85) Выяснилось, что активность катализатора К-16У марки Б составила 24,63 % (на пропущенное сырье), селективность 62,64 % мас. (на разложенное сырье). Наблюдалось высокое содержание в контактном газе диоксида углерода (от 6 до 10 % мас.), образующегося в результате взаимодействия отлагающегося на катализаторе кокса с кислородом оксидов металлов, входящих в состав хром-железо-цинкового катализатора К-16У, подвергающихся интенсивному восстановлению в СВЧ-поле. Это, в свою очередь, можно рассматривать как положительный эффект, способствующий выжигу отлагающегося кокса, увеличению межрегенерационного периода работы катализатора.

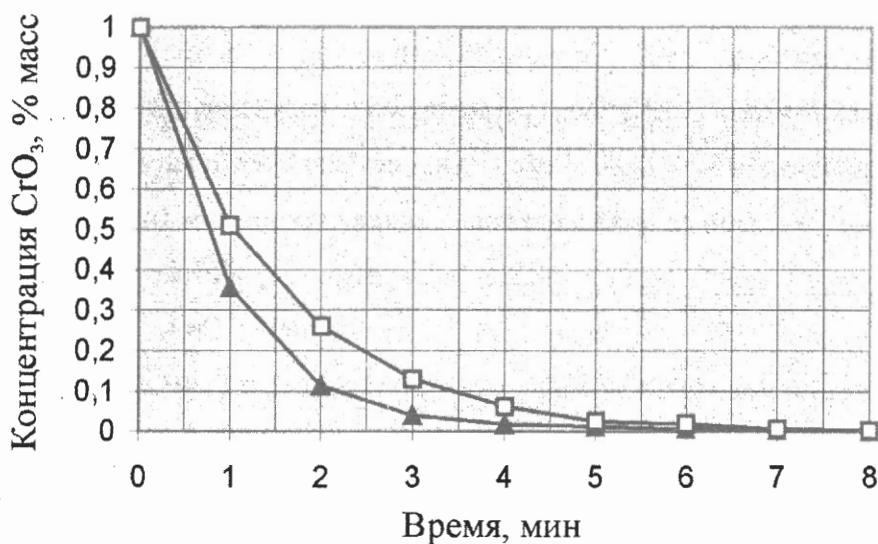


Рис. 1 Зависимость изменения концентрации  $\text{CrO}_3$  от времени:

$$\text{при мощности } 3 \text{ кВт, } C(t) = 1,00 \cdot e^{-\frac{x}{1,47}};$$

$$\text{при мощности } 4 \text{ кВт, } C(t) = 1,001 \cdot e^{-\frac{x}{0,9513}}.$$

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ ВОССТАНОВЛЕННОСТИ ОКИСЛОВ ЖЕЛЕЗА В  
МЕТАЛЛООКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ИХ  
ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ**

**TEST OF IRON OXIDE REDUCTION IN METAL-OXIDE CATALYSTS AGAINST  
ITS ELECTRO-PHYSICAL PROPERTIES**

**Бикбулатов И.Х., Даминев Р.Р., Шулаев Н.С., Касьянова Л.З. и Бокин А.И.**

**Bikbulatov I.H., Daminev R.R., Shulaev N.S., Kassianova L.Z and Bokin A.I.**

Стерлитамакский филиал Уфимского государственного  
нефтяного технического университета  
пр. Октября, 2, Стерлитамак, Республика Башкортостан, Россия  
Факс: (3473) 24-24-08; E-mail: nshulaev @ sfugntu.bashnet.ru

The relationship between a degree of iron oxide reduction, depth of microvawe penetration in the catalyst and its magnetic properties and electric resistances is established.

В данной работе представлены результаты исследований по определению фазового состояния (степени окисления) железооксидных катализаторов по измерению их электрофизических характеристик. Как известно, фазовые состояния катализаторов изменяются под воздействием реакционной среды. Например, все отработанные в процессе дегидрирования метилбутенов железооксидные катализаторы отличаются от свежих фазовым составом окислов железа. Нами были подвергнуты исследованию отработанные катализаторы с различными сроками службы и получены следующие результаты.

Данные о зависимости удельной силы воздействия на катализатор магнитного поля от состояния металла представлены в табл.1.

Таблица 1

Образцы	До регенерации			После регенерации		
	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> % масс	FeO % масс	F <sub>уд</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> % масс	FeO % масс	F <sub>уд</sub>
Свежий	65,03	-	1,02	-	-	-
Отраб. 4200 часов	55,04	7,77	3,88	61,86	0,183	2,86
Отраб. 8160 часов	53,84	9,02	4,69	58,84	0,2	3,47

Удельная сила определялась отношением силы действующей со стороны магнитного поля F<sub>в</sub> к силе тяжести образца катализатора.

## PP-35

Степень восстановленности окислов железа также коррелирует с электрическим сопротивлением и глубиной проникновения СВЧ-излучения ( $\nu=2450$  МГц) в катализатор (табл. 2).

Таблица 2

Образец	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> % масс	FeO % масс	Сопротивление, МОм	Глубина проникновения, мм
Свежий	65,03	-	-	170
Отраб. 4200 часов	55,04	7,77	335	50
Отраб. 8160 часов	53,84	9,02	125	20

Таким образом, можно сделать вывод, что существует зависимость электрофизических свойств исследуемых катализаторов от степени окисления железа. Это позволяет разработать экспрессный метод оценочного определения фазового состояния металлов входящих в состав катализатора.

**ВЛИЯНИЕ КИСЛОРОДА НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ  
НИКЕЛЕВЫХ ПЛЕНОК В РЕАКЦИИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО  
ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА В МОЛЕКУЛЯРНОМ ВОДОРОДЕ**

**OXYGEN INFLUENCE ON CATALYTIC ACTIVITY OF NICKEL IN THE LOW  
TEMPERATURE ISOTOPE EXCHANGE IN THE MOLECULAR HYDROGEN**

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

**Boeva O.A., Zhavoronkova R.N. and Bystrova O.C.**

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

Миусская пл. д. 9, Москва А-47, 125047, Россия

Факс: 7(095) 490-75-23.; E-mail: lija7@cityline.ru.

This work is devoted to the studies of oxygen influence on catalytic activity of Ni in hydrogen homomolecular isotope exchange reaction at low temperatures. It was found, that adsorption of hydrogen at any conditions did not influence the character of the temperature dependence of  $K_{sp}$  in region 1 (the lowest temperatures) but leads to disappearance of the region 2 in some cases. Activity in region 2 can be recovered by heating in hydrogen.

Работа посвящена изучению влияния адсорбированного при различных условиях кислорода на катализическую активность никеля в реакции низкотемпературного изотопного обмена в молекулярном водороде. Объектами исследования служили пленки никеля, напыленные в вакууме  $10^{-7}$  Торр на стенки стеклянного реактора и на насадку из меди ( $1,5 \times 1,5 \times 0,1$ ). Изотопный обмен изучали в интервале температур  $-196^{\circ}\text{C} - +20^{\circ}\text{C}$  при давлении 0,5 Торр статическим методом [1] на свеженапыленных пленках, а также после адсорбции на них кислорода при  $-196^{\circ}\text{C}$  и при  $+20^{\circ}\text{C}$  при давлении  $1-2 \times 10^{-2}$  Торр, и после контакта пленок с атмосферным воздухом. Во всех случаях, за исключением пленки, напыленной на медную насадку, после напыления пленки на ней измеряли адсорбцию водорода при  $-196^{\circ}\text{C}$  с целью определения площади поверхности. В случае пленки, напыленной на медную насадку, она сразу же была подвергнута контакту с атмосферным воздухом в процессе перенесения ее из напылителя в реактор, в котором проводили исследование, после чего она подвергалась стандартной тренировке при  $400^{\circ}\text{C}$  в течение 2-х часов, и только после этого на ней была измерена адсорбция водорода. После контакта с кислородом пленки подвергались откачке при различных температурах, и после этого на них проводили измерение скорости  $\text{H}_2 - \text{D}_2$  обмена в широком интервале температур.

Известно[1-4], что изотопный обмен в молекулярном водороде при низких температурах ( $-196^{\circ}\text{C} - 0^{\circ}\text{C}$ ) протекает на переходных металлах, в том числе на никеле, по двум конкурирующим механизмам: механизму Или (Eley) и механизму Ридила. Это проявляется в том, что температурная зависимость  $K_{ud}$  металла в координатах уравнения Аррениуса имеет две области: область 1 ( $-196^{\circ}\text{C} - T_{изл}$ ) с энергией активации обмена  $E_1 = 0-4$  кДж/моль, и область 2 ( $T > T_{изл}$ ) с энергией активации обмена  $E_2 = 5-15$  кДж/моль. В области 1 преобладает механизм Или, в области 2 – Ридила.

## РР-36

Обмен, исследованный на свеженапыленных пленках Ni, протекал в полном соответствии с вышесказанным:  $E_1 = 0$ ,  $E_2 = 13 \text{ кДж/моль}$ ,  $T_{изл}$  около  $-125^\circ\text{C}$ .

На 2-х пленках адсорбция  $O_2$  проведена при  $-196^\circ\text{C}$  и давлении  $10^{-2}$  Торр, затем пленка была откачана при той же температуре в течение 10 мин. В результате такой обработки характер температурной зависимости  $K_{уд}$  пленки практически не изменился по сравнению со свеженапыленной пленкой.

На 2-х пленках адсорбция  $O_2$  проведена при  $+20^\circ\text{C}$  и давлении  $10^{-2}$  Торр, затем пленка была откачана при  $200^\circ\text{C}$  в течение 15 мин. Доляочно связанного кислорода составила 40% от монослоя. На первой из пленок после такой обработки наблюдалась лишь область 1 в интервале  $-196^\circ\text{C} - 20^\circ\text{C}$ , в то время как на 2-й пленке температурная зависимость  $K_{уд}$  имела такой же характер, как на свеженапыленной пленке.

На пленке, напыленной на медную насадку, и на двух пленках, напыленных на стенки реактора был осуществлен контакт с атмосферным воздухом, который длился 20 минут, после чего две пленки были подвергнуты тренировке при  $400^\circ\text{C}$  в течение 2-х часов, а третья – при  $300^\circ\text{C}$  в течение 0,5 часа. Результаты исследования изотопного обмена на всех 3-х пленках оказались очень сходными: в широком интервале температур от  $-196^\circ\text{C}$  до  $+80^\circ\text{C}$  изотопный обмен протекал с энергией активации близкой к 0, т.е. по механизму Или. Одна из этих пленок была затем подвергнута прогреву в водороде при  $300^\circ\text{C}$  в течение 6,5 часов. Проведенное после этого исследование изотопного обмена показало, что произошло полное восстановление области 2, в таком же виде, как на свеженапыленной пленке,  $E_2 = 13 \text{ кДж/моль}$ ,  $T_{изл}$  около  $-120^\circ\text{C}$ , а при  $T < T_{изл}$  энергия активации обмена  $E_1 = 0$ .

Итак, при всех исследованных способах посадки кислорода на поверхность пленок никеля – от хемосорбции при  $-196^\circ\text{C}$  до выпуска атмосферы при комнатной температуре, отсутствует какое-либо его влияние на кинетику изотопного обмена в области 1: эта область сохраняется во всех случаях, причем сохраняется не только характер зависимости  $K_{уд}$  от  $T$ , но и абсолютные значения  $K_{уд}$ , которые, в пределах точности измерений, совпадают со значениями  $K_{уд}$  чистых пленок. Область 2 оказалась не столь устойчивой, и под воздействием адсорбированного при комнатной температуре кислорода пропадает, но в этом случае область 1 продлевается вплоть до  $+80^\circ\text{C}$ . Очевидно, что кислород занимает все прочно адсорбирующие центры, свободными остаются лишь те, на которых обмен может протекать по механизму Или, то есть это те центры, на которых кислород и водород связаны не слишкомочно. Те центры, которые оказываются занятыми кислородом, не активны в отношении механизма Или и в том случае, когда они заняты водородом на свеженапыленных пленках – на них водород связан слишкомочно, поэтому при низких температурах он не принимает участия в обмене.

### Литература

- [1] Жаворонкова К.Н., Боресков Г.К., Некипелов В.Н.// Кинетика и катализ, 1967, т.8, №4, с.841-847.
- [2] Жаворонкова К.Н., Боева О.А., Пешков А.В. и сотр./Кинетика и катализ, 1982, т 23, №4, с.881-888.
- [3] Жаворонкова К.Н., Перевезенцева Н.Н.// Кинетика и катализ, 1983, т.24, №3, с.623-628.
- [4] Жаворонкова К.Н., Боева О.А.,// Ж.Н.Х., 1991, т.36, №8, с.2001-2009.

**МЕХАНИЗМ ОТРАВЛЕНИЯ ЖЕЛЕЗООКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ  
ДЕГИДРИРОВАНИЯ ХЛОР-ИОНAMI**

**THE POISONING OF IRON-OXIDES CATALYSTS FOR DEHYDROGENATION BY  
CHLORINE-IONS**

**Бокин А.И., Баженов Ю.П. и Касьянова Л.З.**

**Bokin A.I., Baggenov Ju.P. and Kassianova L.Z.**

ЗАО “Каучук”, ул. Техническая, 14, Стерлитамак 453110, Башкортостан, Россия

Факс: (3473) 25-33-45

E-mail: postmaster@sfugntu.bashnet.ru

The effect of chlorine-ions existing in hydrocarbon raw on activity of iron-oxide dehydrogenation catalysts is studied. It is established, that the activity and selectivity decrease following the formation of volatile chlorine compounds with catalyst components, and intermediate compounds catalyzed breaking of C-C bond.

Дезактивация катализатора может происходить по различным причинам. Основные механизмы – агломерация и отравление. Причиной отравления могут быть примеси в сырье, которые изменяют состав поверхности катализатора.

Наличие хлорорганики в углеводородном сырье в виде соединений 4-хлор-2-метилбутен-2 и 2-хлор-2-метилбутен-3 обусловлено технологией производства изопрена двухстадийным дегидрированием изопентана [1]. Они могут отравлять катализатор, образуя на поверхности хлориды, или облегчать спекание в результате образования летучих хлоридов.

Железооксидные катализаторы дегидрирования в качестве промотора содержат оксид калия (в виде карбоната), который способствует реакции кислорода водяного пара с углеродистыми отложениями, то есть процессу саморегенерации катализатора [2].

В промышленном реакторе с неподвижным слоем катализатора происходит последовательное отравление, приводящее к изменению химического состава катализатора, за счет потери калия. Обычно снижение активности катализатора компенсируется подъемом температуры, что в свою очередь способствует ухудшению селективности процесса.

Одной из причин, способствующей миграции калия из состава катализатора, является наличие хлор-ионов в углеводородном сырье.

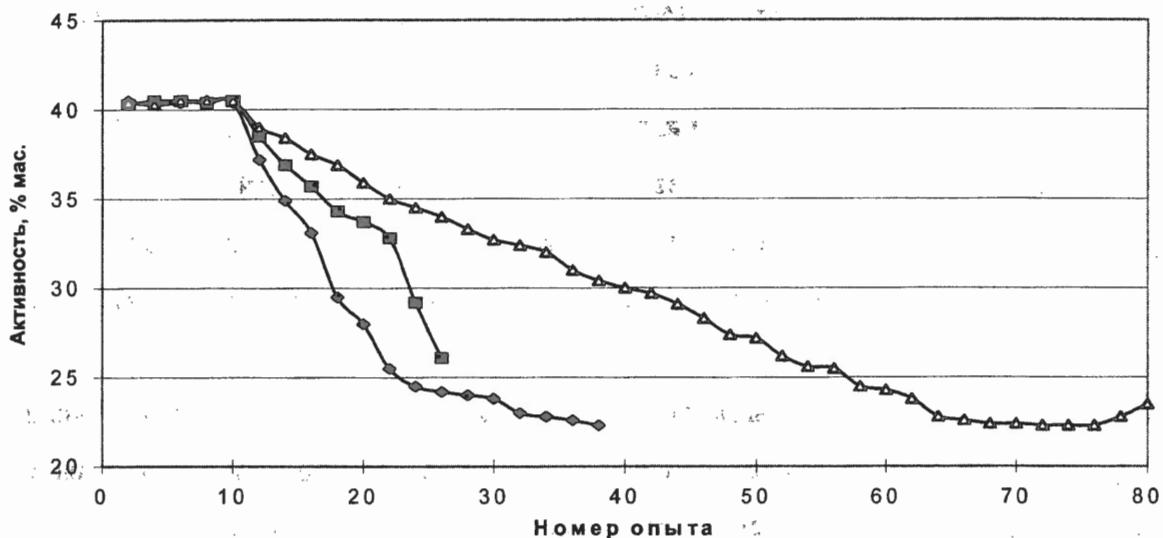
Эксперименты по определению влияния хлор-ионов на дегидрирующую активность железооксидного катализатора проводились методом введения хлор-ионов

## РР-37

в углеводородное сырье. Результаты экспериментов, проведенных при температуре 600 °С, объемной скорости подачи углеводородного сырья 1 час<sup>-1</sup>, разбавлении углеводороды : вода 1:15 моль/моль в процессе дегидрирования изоамиленов в изопрен, представлены на рисунке 1. Как видно из рисунка, скорость отравления определяется концентрацией хлор-ионов в сырье и происходит при любом его содержании.

Выявлено, что причинами, вызывающими отравление катализатора, являются изменение химического состава за счет образования легколетучих, легкоплавких соединений хлора с компонентами катализатора, их дальнейшая миграция с поверхности катализатора, а также образование промежуточных соединений, катализирующих процесс разрыва С–С связи.

Рис. 1. Влияние Cl-ионов на дегидрирующую способность железооксидного катализатора



- [1] А. Х. Арсланова, Л. З. Касьянова. «Тезисы докладов научной конференции». Уфа. Изд. УГНТУ. 1996. стр. 63.  
[2] Ч. Сеттерфильд «Практический курс гетерогенного катализа». Москва. «Мир». 1984.

## РАЗРАБОТКА КАТАЛИЗАТОРОВ ДЕГИДРИРОВАНИЯ МЕТИЛБУТЕНОВ

## CATALYST DEVELOPMENT FOR METHYLBUTENE DEHYDROGENATION

Бокин А.И., Баженов Ю.П. и Касьянова Л. З.Bokin A.I., Bajenov J.P. and Kassianova L.Z.

ЗАО "Каучук", ул. Техническая 14, Стерлитамак 453110, Россия

Факс: (+7-2473) 25-33-45

E-mail: postmaster@sfugntu.bashnet.ru

The modified iron-oxide catalysts for methylbutene dehydrogenation are produced in working conditions by Sterlitamak "Kauchuk" Corp.

В настоящее время в России, в производстве изопрена двухстадийным дегидрированием изопентана, применяют железооксидные катализаторы различных марок: К-24И, К-24ИМ, К-28, КИМ-1.

Все перечисленные катализаторы имеют ряд скрытых недостатков: либо высокая гигроскопичность, либо недостаточная прочность, которая приводит к уплотнению слоя катализатора в процессе его эксплуатации, или неустойчивое фазовое состояние компонентов катализатора, сопровождающееся изменением химического состава по мере увеличения срока службы катализаторов. Общим недостатком всех применяемых катализаторов является их низкая катализическая активность, не удовлетворяющая современным требованиям процесса. Продление такой ситуации может привести к полной консервации технологии производства изопрена методом дегидрирования метилбутенов.

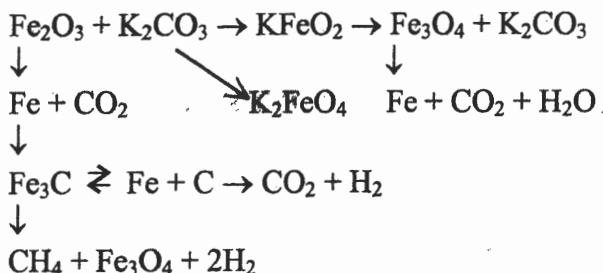
Катализаторы, содержащие оксиды железа и калия, готовят смешением компонентов в виде паст. Формирование активных компонентов происходит в результате топохимических реакций:



Избыток окиси железа, не прореагировавший с карбонатом калия или непокрытый слоем образовавшегося феррита калия, ухудшает селективность за счет реакции крекинга и коксообразования, протекающих на нем.

Некоторые процессы, протекающие на поверхности железооксидных катализаторов в среде углеводородов, разбавленных водяным паром можно представить следующими уравнениями реакций:

### PP-38



При восстановлении феррита калия образуются фазы магнетита и карбонат калия.

Карбонат калия при этом образуется за счет поглощения  $\text{CO}_2$ , выделяющегося в процессе саморегенерации катализатора, причем феррит калия восстанавливается атомарным водородом, образующимся при дегидрировании, но значительное количество феррита сохраняется в катализаторе сколько угодно долго в режиме дегидрирования.

Согласно результатам работ [2,3], активность этих катализаторов обусловлена твердым раствором кремния и хрома в решетке феррита калия ( $\text{K}_2\text{Fe}_{2-x-y}\text{Si}_x\text{Cr}_y\text{O}_4$ ). В работе [2] показано, что в процессе эксплуатации катализатора окись хрома взаимодействует с магнетитом с образованием твердого раствора  $\text{Fe}^{+2}\text{Fe}_{1-x}^{+3}\text{Cr}_x^{+3}\text{O}_4$ .

В окислительной среде на поверхности этих катализаторов появляется значительное количество свободной окиси хрома, вызывающей интенсивное зауглероживание. Такое поведение поверхности саморегенирующихся катализаторов дегидрирования исключает возможность проведения окислительной регенерации в случае ее необходимости.

Целью настоящего исследования явилось увеличение дегидрирующей способности железооксидного катализатора дегидрирования метилбутенов методом направленного изменения его структуры и химического состава за счет модификации существующего катализатора алюмохромовым компонентом, полученным отдельным приготовлением.

В промышленных условиях приготовлено 20 тонн нового катализатора под маркой КД-20. На ЗАО «Каучук» также выпущен предложенный сотрудниками НИИ «Ярсинтез» модифицированный катализатор К-24ИМ.

Технические характеристики катализаторов представлены в таблице 1.

В настоящий момент новые катализаторы проходят промышленное испытание в процессе дегидрирования метилбутенов в изопрен на ЗАО «Каучук» в г. Стерлитамаке.

Таблица 1 – Технические характеристики катализаторов дегидрирования метилбутенов

Наимено- вание	Механи- ческая прочность, % мас.	Удельная поверхность, $\text{м}^2/\text{г}$	Показатели активности и селективности в процессе дегидрирования метилбутенов, % мас.	Показатели активности и конверсии в процессе дегидрирования этилбензола, % мас.
К-24И (прототип)	97,5	4,5	40,05–86,5	68,2–91,2
КД-20	97,5	4,8	44,75–86,8	72,0–91,0
К-24ИМ	97,2	3,8	42,2–86,95	70,15–91,4

**Литература**

- [1] Молчанов В.В., Андрушкевич М.М., Плясова Л.М. и др. Кинетика и катализ, , 29(1) 1988.  
[2] Л.М. Плясова, М.М. Андрушкевич, Г.Р. Котельников и др. Кинетика и катализ, 17 (1976)  
750.  
[3] Л.М. Плясова, М.М. Андрушкевич, Г.Р. Котельников и др. Кинетика и катализ, 17 (1976)  
1295.

**INVESTIGATION OF THE REACTION MECHANISM OF METHYLPYRAZINE  
AMMOXIDATION BY IR IN SITU**

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО  
АММОНОЛИЗА МЕТИЛПИРАЗИНА МЕТОДОМ ИКС IN SITU**

**Bondareva V.M., Andrushkevich T.V., Paukshtis E.A., Paukshtis N.A. and  
Popova G.Ya.**

**Бондарева В.М., Андрушкевич Т.В., Паукштис Е.А., Паукштис Н.А. и Попова Г.Я.**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS  
Prosp. Akad. Lavrentieva, 5, Novosibirsk 630090, Russia  
Fax: (+7-3832) 34 30 56; E-mail: valent@catalysis.nsk.su

The structure of surface complexes formed during adsorption of the components of methylpyrazine ammoxidation reaction mixture on the binary vanadia-titania catalyst has been studied by IR in situ at temperature interval 150–230°C. Surface intermediates were identified and the sequence of their conversion to the main reaction product – amidopyrazine – was ascertained.

V-Ti-O catalysts are effective in ammoxidation of methylpyrazine (MP) to amidopyrazine (AP) [1]. The active sites of these catalysts include V<sup>5+</sup> cations strongly bound with titania apparently owing to formation of V-O-Ti bonds [1].

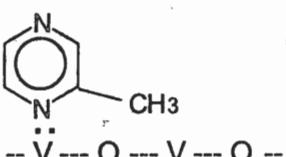
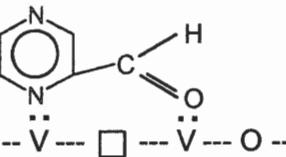
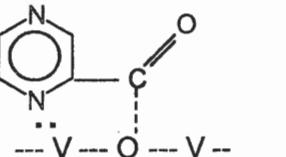
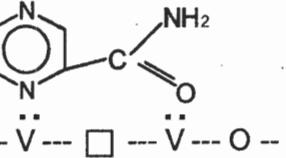
The studies were carried out using vanadia-titania catalyst of the composition 20 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>–80 MoO<sub>3</sub> (wt. %). The sample was prepared by mixing of a solution of vanadium oxalate with titanium dioxide (anatase) followed by drying and calcination at 450°C. The excess of bulk V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> was removed by washing in diluted HNO<sub>3</sub> (2M) as described in [1].

IR experiments were carried out in a static IR cell without evacuation of gas phase. Adsorption of MP and MP + O<sub>2</sub> (1:10), MP + NH<sub>3</sub> (1:15), MP + O<sub>2</sub> + NH<sub>3</sub> (1:5:15) mixtures was done at 150°C and then temperature was increased stepwise up to 230°C. IR spectra were recorded using IFS-113V Bruker spectrometer.

The following surface carbon-containing complexes were identified at the adsorption of reaction mixture components: coordinately bonded methylpyrazine (I), as well as adsorbed pyrazine carbaldehyde (II), pyrazine carboxylic acid (III) and amidopyrazine (IV). Absorption bands, the structure of surface complexes and temperature interval of their observation are listed in the Table.

Interaction of MP or MP + O<sub>2</sub> mixture with V-Ti-O surface at 150°C resulted in coordinately bonded MP (I) formation. With increase of adsorption time an aldehyde-like oxidized complex (II) appears. When temperature rise ( $\geq 175^\circ\text{C}$ ), the more profound oxidation occurs and surface complex containing COOH group (III) forms.

Table.

Sign	Surface complex	T, °C	IR bands, cm <sup>-1</sup>
I	 $\text{--V---O---V---O--}$	150	1404 1450 1474 1524
II	 $\text{--V---□---V---O--}$	150-230	1300 1579 1610 1695
III	 $\text{--V---O---V--}$	175-230	1386 1586 1610 1730
IV	 $\text{--V---□---V---O--}$	150-230	1331 1384 1577 1605 1670

At adsorption of MP + NH<sub>3</sub> mixture at 150°C, only coordinately bonded MP (I) is observed. Surface complex containing C=O and C-NH<sub>2</sub> groups simultaneously (IV) is found with increase of temperature. The higher the temperature of adsorption, the more the intensity of the bands corresponding to this complex.

At adsorption of MP in combination with NH<sub>3</sub> and O<sub>2</sub> the same surface complexes (I and IV) were observed. Note that in the presence of oxygen the formation of the complex (IV) was detected already at 150°C.

From the data obtained we suppose that formation of amidopyrazine in the course of methylpyrazine ammonoxidation is realized through consecutive conversion of (I) into (II) and further into (IV).

[1] V.M. Bondareva, T.V. Andrushkevich, O.B. Lapina, V.V. Malakhov, L.S. Dovlitova, A.A. Vlasov, Kinetika i Kataliz, 41 (2000) 736 (in Russian).

**THE KEY INTERMEDIATES IN ASYMMETRIC EPOXIDATIONS OF ALLYLIC  
ALCOHOLS, CATALYZED BY VANADIUM COMPLEXES WITH A  
PLANAR-CHIRAL HYDROXAMIC ACID**

**КЛЮЧЕВЫЕ ИНТЕРМЕДИАТЫ АСИММЕТРИЧЕСКОГО  
ЭПОКСИДИРОВАНИЯ АЛЛИЛОВЫХ СПИРТОВ, КАТАЛИЗИРУЕМОГО  
КОМПЛЕКСАМИ ВАНАДИЯ С ХИРАЛЬНОЙ ГИДРОКСАМОВОЙ КИСЛОТОЙ**

**Брыляков К.П., Талзи Е.П., Кюн Т.\* и Болм С.\***

**Bryliakov K.P., Talsi E.P., Kühn T.\* and Bolm C.\***

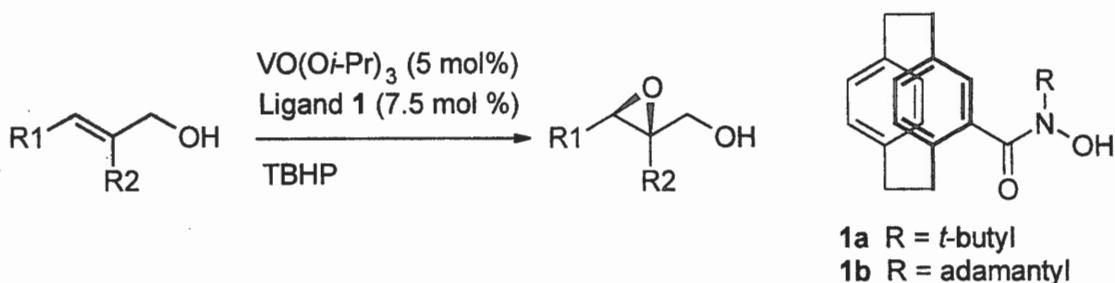
Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Pr. Akad. Lavrentieva 5, Novosibirsk 630090, Russia  
 Fax: +7 3832 343766; E-mail: bryliako@catalysis.nsk.su.

\*Institut für Organische Chemie der RWTH Aachen,  
 Professor-Pirlet-Str. 1, D-52056 Aachen, Germany

Fax: +49 241 8092391; E-mail: Carsten.Bolm@oc.rwth-aachen.de

Chiral hydroxamic acids are used in vanadium(V) catalyzed asymmetric epoxidations of allylic alcohols by tert-butyl hydroperoxide [1-3]. In this work, multinuclear NMR spectroscopic study of the vanadium(V) complexes and characterization of the reactive intermediates in the  $\text{VO(OAlkyl)}_3$  / planar-chiral hydroxamic acid [2] / TBHP catalytic system is presented. The reactive intermediates have been characterized by  $^{13}\text{C}$ ,  $^{51}\text{V}$  and  $^{17}\text{O}$  NMR techniques.

The system studied is based on a planar-chiral hydroxamic ligands **1** and is able to epoxidize allylic alcohols with *e.e.s* up to 71% [2]. For the present multinuclear NMR study, ligand **1a** was taken.



The vanadium(V) complexes that form in this system at ligand/vanadium ratios 1.0...1.7 were studied, and possible structures were proposed. The reactive intermediates were shown to be two vanadium(V) alkylperoxocomplexes (in a roughly 3:1 ratio) differing in the relative positioning of V=O group and the planar-chiral phenyl part. When geraniol as a substrate was added, these complexes disappeared in a parallel manner and geraniol epoxide formed, so we conclude that formation of two diastereomeric reactive complexes could account for the asymmetric induction level observed ( $\leq 71\%$  for **1b** and  $\leq 46\%$  for **1a**).

**Acknowledgement.** K.P. Bryliakov is grateful to INTAS (grant YSF-006) for financial support.

[1] R.C. Michaelson, R.E. Palermo, K.B. Sharpless., J. Am. Chem. Soc. 99 (1977) 1990.

[2] C. Bolm, T. Kühn., Synlett 6 (2000) 899.

[3] Y. Hoshino, H. Yamamoto. J. Am. Chem. Soc. 122 (2000) 10452.

**О МЕХАНИЗМЕ ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКОГО РАСЩЕПЛЕНИЯ  
ВЫСОКОКИПЯЩИХ ПОБОЧНЫХ ПРОДУКТОВ СИНТЕЗА ИЗОПРЕНА И  
ФЕНОЛА**

**MECHANISM OF HETEROGENEOUS DESTRUCTION OF IZOPRENE AND  
PHENOL SYNTHESIS BY-PRODUCTS**

**Бусыгин В.М., Тульчинский Э.А., Дыкман А.С. и Зиненков А.В.**

**Busygin V.M., Tulchinski E.A., Dykman A.S. and Zinenkov A.V.**

ОАО «Нижнекамскнефтехим», Нижнекамск 423550, Россия  
АООТ ВНИИНефтехим, Железнодорожный пр. 40, Санкт-Петербург  
Факс 3900092; E-mail: office@ehim.spb.su

Isoprene and phenol industrial processes side products destruction over heterogeneous catalysts were extensively investigated. It is found that strong acidic centers on the catalyst surface undergo rapid deactivation with coke formation. Variation of modifiers for alumina-silicate support can provide an optimal acidity to provide selective heavy by-products decomposition.

Разработка эффективных катализитических систем для расщепления высококипящих отходов многотоннажных химических производств, в частности процессов синтеза изопрена из изобутилена и формальдегида и фенола кумольным методом, с образованием полезных продуктов очень важна для повышения экономических показателей процессов.

При этом ставится цель деструктурировать сложные кубовые смеси кислородсодержащих продуктов преимущественно с образованием исходных или конечных веществ. Показано, что для их разложения целесообразно применять универсальные алюмосиликатные катализаторы, которые являются кислотными катализаторами, проявляющими как Бренстедовскую (B), так и Льюисовскую (L) кислотность.

Основной проблемой при термическом катализитическом разложении высококипящих продуктов является отложение кокса в начальный период работы катализатора, приводящее к отравлению катализатора и резко уменьшающее его эффективность. Коксообразование происходит, по-видимому, на наиболее сильных B и L-центрах. Поэтому важно подобрать условия, позволяющие уменьшить количество таких центров. Так, при расщеплении высококипящих побочных продуктов синтеза изопрена, состоящих в основном из диоксановых спиртов, пирановых спиртов и эфиров диоксановых спиртов с целью уменьшения коксообразования и,

## **PP-41**

соответственно, увеличения выхода полезных продуктов, предлагается использовать модифицированные алюмосиликаты с уменьшенным количеством сильных кислотных центров. С другой стороны, подавление кислотности катализатора приводит к усилинию роли термических процессов, и, как следствие, к уменьшению селективности процесса в целом. Таким образом, для проведения процесса разложения побочных продуктов синтеза изопрена диоксановым методом с максимальной селективностью, требуется катализатор с определенной кислотностью. Проведено исследование по изучению условий приготовления катализаторов и добавок различных модификаторов на эффективность их действия. При этом активность сильных В- и L-центров в составе катализатора подавляется введением на стадии их синтеза различных основных добавок, например, оксида кальция. Аналогичные исследования были проведены при изучении разложения кубовых продуктов процесса производства фенола кумольным методом.

**OXIDATIVE METHYLATION OF BENZENE BY METHANE ON ZSM-5 IN THE  
PRESENCE OF NITROUS OXIDE**

**ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ МЕТИЛИРОВАНИЕ БЕНЗОЛА МЕТАНОМ НА ЦЕОЛИТЕ  
ZSM-5 В ПРИСУТСТВИИ ЗАКИСИ АЗОТА**

**Vereshchagin S.N., Kirik N.P., Shishkina N.N. and Anshits A.G.**  
**Верещагин С.Н., Кирик Н.П., Шишкина Н.Н. и Аншиц А.Г.**

Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS  
 K. Marx St., 42, Krasnoyarsk 660049, Russia  
 Tel./Fax 8-3912-439431; E-mail snv@krsk.infotel.ru

**Abstract**

Conversion of the  $\text{CH}_4\text{-C}_6\text{H}_6\text{-N}_2\text{O}$  feed on a series of H-Na-ZSM-5 catalysts leads to complex mixture of  $\text{C}_1\text{-C}_2$ -substituted alkylaromatics (toluene, xylenes, trimethylbenzenes, derivatives of indene, naphthalene and diphenylmethane) and hydroxylated hydrocarbons (phenol and cresols). It was shown that acidity of the surface favored the progress of reaction of oxidative methylation and did not change the rate of hydroxylation. Composition of the product obtained under the same condition on H-Na-ZSM-5 using different feeds ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CH}_4\text{-N}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6\text{-N}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH-C}_6\text{H}_6$ ) is compared with that for  $\text{CH}_4\text{-C}_6\text{H}_6\text{-N}_2\text{O}$  feed, and reaction routes for hydroxylation and methylation processes are discussed.

***Introduction***

It is known that ZSM-5 type zeolite exhibit remarkable catalytic activity in the processes of hydroxylation of aromatics, dehydrogenation and aromatization of light alkanes when  $\text{N}_2\text{O}$  is used as oxidant. Recently it was shown that methane alkylates benzene on HZSM-5 in the presence of nitrous oxide. In spite of the numerous studies of the hydrocarbon- $\text{N}_2\text{O}$  mixtures the nature of catalytic active sites and mechanism of hydrocarbon transformation is still under discussion. The present contribution deals with the influence of zeolite acidity on the progress of reaction of oxidative conversion  $\text{CH}_4\text{-C}_6\text{H}_6\text{-N}_2\text{O}$  feed on ZSM-5 type zeolites.

***Experimental***

Zeolites H-Na-ZSM-5 ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=33$ , the contents of iron <0.06 wt.%, sodium 0.01-2.5 wt.%) were prepared from HZSM-5 by impregnation with NaOH solution. Catalytic conversion of  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CH}_4\text{-N}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6\text{-N}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH-C}_6\text{H}_6$  and  $\text{CH}_4\text{-C}_6\text{H}_6\text{-N}_2\text{O}$  feeds were carried out at atmospheric pressure and 350-450°C in a stationary catalyst bed set-up.  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR and GC-MS analyses were employed to study product composition and location of labeled  $^{13}\text{C}$  atoms.

*Results and discussion*

Conversion of the  $\text{CH}_4\text{-C}_6\text{H}_6\text{-N}_2\text{O}$  feed on a series of H-Na-ZSM-5 catalysts leads to complex mixture of alkylaromatics: toluene, xylenes, trimethylbenzenes, derivatives of indene, naphthalene, diphenylmethane and hydroxylated products (phenol and its mono- and dimethyl-derivatives). The rate of formation of hydroxylated products did not depend on the sodium content (i.e. on the surface acidity). To elucidate possible role of methanol (which can be formed from methane) as an active intermediate of methylation reaction, different feeds ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CH}_4\text{-N}_2\text{O}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_6\text{-N}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH-C}_6\text{H}_6$ ,  $\text{CH}_4\text{-C}_6\text{H}_6\text{-N}_2\text{O}$ ) were converted on H-Na-ZSM-5 and the compositions of the products obtained were compared.

It was found out that acidity of the surface favored the progress of reaction of aromatic ring methylation both under nonoxidative ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH-C}_6\text{H}_6$ ) and oxidative ( $\text{CH}_4\text{-C}_6\text{H}_6\text{-N}_2\text{O}$  and  $\text{CH}_4\text{-N}_2\text{O}$  feeds) condition, methyl group originating from methane molecule in the latter case (according to  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  NMR studies). The composition of the alkylated aromatic hydrocarbons formed on HZSM-5 and H-Na-ZSM-5 for  $\text{CH}_4\text{-C}_6\text{H}_6\text{-N}_2\text{O}$  and  $\text{CH}_4\text{-N}_2\text{O}$  feeds was found to be similar (but not identical) to that for  $\text{CH}_3\text{OH-C}_6\text{H}_6$  conversion on HZSM-5.

The main difference in the product composition was enhanced amount of diphenylmethane and hydrocarbons with condensed aromatic rings (indene, naphthalenes and so on). Moreover no products formation was found on non-acidic NaZSM-5 sample for methanol containing feeds whereas fast cooking, hydroxylation and some methylation of benzene with methane was found to occur in the presence of  $\text{CH}_4\text{+N}_2\text{O}$ , accompanied with deep oxidation of methane. Taking into account the detailed composition of hydrocarbons formed and  $^{13}\text{C}$  label distribution (with  $^{13}\text{CH}_4\text{-C}_6\text{H}_6\text{-N}_2\text{O}$  feed) it was concluded that on acidic samples the routes of formation of light alkylated aromatics included most probably surface methoxy species both for oxidative and non-oxidative conditions. For non-acidic zeolites in the presence of  $\text{N}_2\text{O}$  alkylated aromatics were produced through cross-methylation with surface hydrocarbon residues formed from methane and benzene. In this case active  $\text{C}_1$ -fragment formed from methane can be either deep oxidized or intercepted by benzene to give toluene or converted to surface residues.

**ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ СУРЬМЫ НА СОРБЦИОННЫЕ  
СВОЙСТВА ДИОКСИДА ОЛОВА**

**EFFECT OF ANTIMONY DOPANT ON SORPTION  
PROPERTIES OF TIN DIOXIDE**

**Винокурова М.В., Дерлюкова Л.Е. и Добровольский Ю.А.**

**Vinokurova M.V., Derlyukova L.E. and Yu.A.Dobrovolsky**

Институт проблем химической физики РАН  
Черноголовка, Московской обл. 142432, Россия  
Факс: (096) 576 4009; E-mail: led@icp.ac.ru

The effect of antimony dopant (0,15%) on electrophysical and sorption properties of  $\text{SnO}_2$  was studied in the temperature range from 25 to 200°C. The introduction of antimony exerts no effect on the unit cell parameters of the  $\text{SnO}_2$  crystals, specific surface and activation energy of the conductivity. Sb dopant leads to acceleration of oxidation rates CO to  $\text{CO}_2$ . Some forms of chemisorbed  $\text{SO}_2$  are observed on the surface of both doping and undoping samples. The temperature increasing results in the change in the ratio of  $\text{SO}_2$  forms on the doping sample.

Изучена хемосорбция CO и  $\text{SO}_2$  на  $\text{SnO}_2$  и  $\text{SnO}_2$  с добавкой 0,15% Sb. Образцы получены осаждением аммиаком из солянокислых растворов с последующим разложением гидратов в вакууме  $10^{-5}$  Торр при 300° в течение 90 часов. Физико-химические характеристики обоих образцов близки: дифрактограммы идентичны, удельная поверхность составляет  $80 \text{ м}^2/\text{г}$ , энергия активации проводимости в температурном интервале 25-200°C – 0,12 эВ.

Хемосорбцию изучали вакуумным статическим методом, электропроводность – зондовым методом на постоянном токе в установке с одновременной регистрацией давления и проводимости образца. Термодесорбцию исследовали методом ТППР с масс-спектрометрическим анализом продуктов.

Хемосорбция CO и  $\text{SO}_2$  на обоих образцах протекает с высокой скоростью. При 25°C CO сорбируется на  $\text{SnO}_2$  в незаряженной форме, в то время как на легированном образце хемосорбция CO сопровождается увеличением электропроводности. С повышением температуры положительное зарядение поверхности наблюдается на обоих образцах. При 150°C сорбция CO на легированном образце сопровождается частичным восстановлением поверхности с переходом CO в  $\text{CO}_2$ . Восстановление нелегированного образца наблюдается в области более высоких температур.

Закономерности хемосорбции  $\text{SO}_2$  при 25°C одинаковы для обоих образцов, причем сорбция не сопровождается изменением электропроводности. Повышение

## **РР-43**

температуры приводит к увеличению положительного заряжения поверхности. Электропроводность обоих образцов меняется пропорционально количеству поглощенного газа. Однако, если на нелегированном образце во всей исследованной области температур хемосорбция  $\text{SO}_2$  сопровождается только увеличением электропроводности, то для легированного образца, начиная со  $150^\circ\text{C}$ , характер заряжения поверхности меняется. После завершения хемосорбции за стадией увеличения проводимости следует ее медленное уменьшение, что указывает на наличие нескольких форм необратимой хемосорбции  $\text{SO}_2$ . Изучение термодесорбции подтвердило наличие на поверхности по меньшей мере трех сорбционных форм, соотношение которых зависит от температуры адсорбции.

Таким образом, введение добавки сурьмы в решетку диоксида олова приводит к увеличению скорости окисления  $\text{CO}$  до  $\text{CO}_2$  и изменению форм связи сорбированного  $\text{SO}_2$  с поверхностью.

Полученные образцы были использованы в качестве рабочих электродов в электрохимических ячейках  $\text{Na}_{0.5}\text{WO}_3/\text{Na}_5\text{GdSi}_4\text{O}_{12}/\text{SnO}_2$ . Показано, что введение сурьмы в состав  $\text{SnO}_2$  повышает каталитическую активность электрода в электрохимических процессах детектирования  $\text{SO}_2$  в воздухе.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проект N 01-03-97012).

**МЕХАНИЗМ “ПОВЕРХНОСТНОГО ВЗРЫВА” В РЕАКЦИЯХ NO+CO И NO+H<sub>2</sub>  
НА ПОВЕРХНОСТИ Pt(100)**

**MECHANISM OF “SURFACE EXPLOSION” IN THE REACTIONS NO+CO AND  
NO+H<sub>2</sub> ON THE Pt(100) SURFACE**

**Вовк Е.И. и Смирнов М.Ю.**

**Vovk E.I. and Smirnov M.Yu.**

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск 630090, Россия  
E-mail: vovk@catalysis.nsk.su

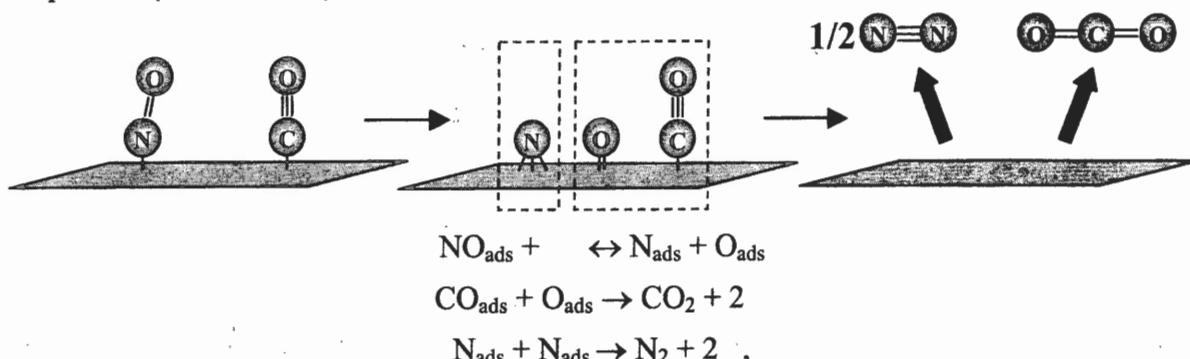
На поверхности Pt(100) каталитические реакции NO+CO и NO+H<sub>2</sub> протекают в условиях структурной неоднородности поверхности и с неоднородным распределением адсорбированных частиц. Адсорбция реагентов NO и CO на более стабильной Pt(100)-hex поверхности приводит к ее реконструкции hex→1×1 с образованием островков (1×1), заполненных адсорбатом. Окружающая островки (hex) фаза остается незаполненной. Реакция при нагреве смешанных слоев NO<sub>ads</sub>+CO<sub>ads</sub> и NO<sub>ads</sub>+H<sub>ads</sub>, приготовленных последовательной адсорбцией на (hex) поверхности, в обоих случаях протекает при ~ 380 K; при этом в спектрах температурно программируемой реакции (ТПР) наблюдаются необычно узкие пики продуктов N<sub>2</sub> и CO<sub>2</sub> или N<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O. Ширина пиков на половине высоты составляет 3-10 K. Это явление получило название “поверхностного взрыва”. Причина “поверхностного взрыва” предположительно состоит в том, что лимитирующей стадией в механизме обеих реакций является диссоциация адсорбированных молекул NO, для чего необходимы вакантные места внутри островков, которые появляются только после нагрева до температуры десорбции NO (реакция NO+CO) или водорода (реакция NO+H<sub>2</sub>). Протекание реакции и удаление с поверхности продуктов приводит к лавинообразному увеличению количества вакантных мест, и как следствие, к автокатализитическому ускорению реакции.

Для получения более ясных представлений о механизме “поверхностного взрыва” нами были проведены измерения эффективных энергий активации реакций NO+CO в смешанном адсорбционном слое и NO+H<sub>2</sub> в условиях титрования NO водородом. Энергия активации реакции NO+CO составила 130 кДж/моль, а реакции NO+H<sub>2</sub> – 40 кДж/моль. Такое значительное различие говорит о том, что механизмы протекающих реакций отличаются. Кроме этого, было экспериментально обнаружено, что реакция NO<sub>ads</sub> + H<sub>2</sub> имеет первый порядок по давлению водорода. Полученные различия энергий активации указывают на то, что механизмы этих двух реакций различны. Не исключено, что отличия связаны с разницей в морфологии образующихся совместных адсорбционных слоев (NO<sub>ads</sub>+CO<sub>ads</sub>) и (NO<sub>ads</sub>+H<sub>ads</sub>). При совместной адсорбции NO и CO образуются локально насыщенные островки (NO<sub>ads</sub>+CO<sub>ads</sub>)/1×1, в пределах границ которых адсорбированные молекулы хорошо перемешаны [1]. Водород, как известно, при комнатной температуре на чистой поверхности Pt(100)-hex не адсорбируется. Однако, нами было показано, что при совместной адсорбции NO и

## PP-44

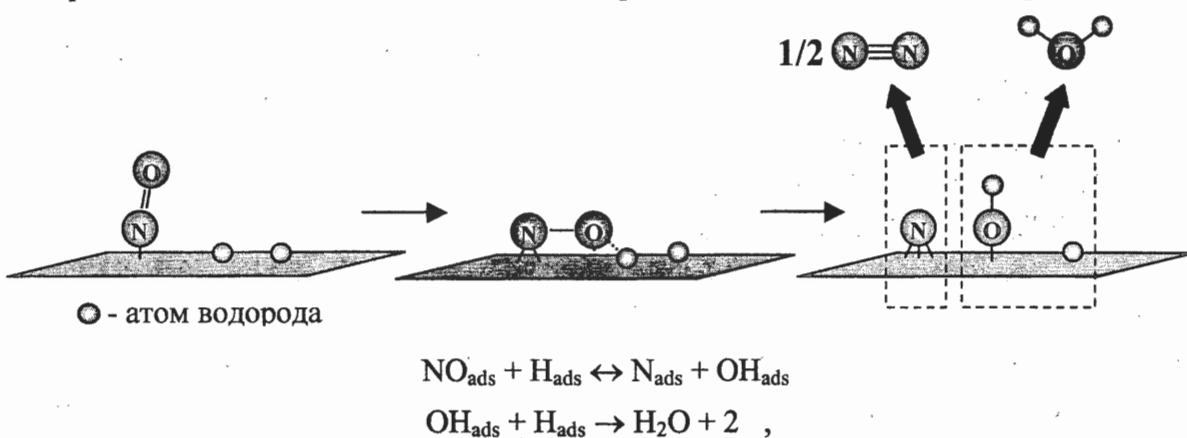
водорода на Pt(100)-hex, водород способен адсорбироваться в ограниченной области вокруг образующихся островков NO<sub>ads</sub>/1×1 [2].

Таким образом, реакция NO+CO протекает внутри исходно насыщенных островков (NO<sub>ads</sub>+CO<sub>ads</sub>)/1×1, и механизм реакции выглядит следующим образом:



где символом  $\leftrightarrow$  обозначены вакантные адсорбционные места.

Основываясь на том, что на (hex) поверхности в присутствии островков NO<sub>ads</sub>/1×1 водород способен адсорбироваться и атомы водорода занимают места на ограниченных участках поверхности вокруг островков (при этом адсорбция не распространяется внутрь островков) можно предполагать, что реакция между NO<sub>ads</sub> и водородом стартует с границы островков NO<sub>ads</sub>/1×1. Наблюдаемый первый порядок по водороду указывает на то, что атомы водорода принимают непосредственное участие в лимитирующей стадии. Можно предложить следующую схему механизма реакции, которая находится в согласии со всеми экспериментально наблюдаемыми фактами:



Механизм, описанный данной схемой, включает стадии образования и расходования промежуточной частицы OH<sub>ads</sub>. Можно предполагать, что OH<sub>ads</sub> образуются в качестве короткоживущего промежуточного комплекса, который быстро распадается.

- [1] M.Yu. Smirnov, D.Yu. Zemlyanov, V.V. Gorodetskii and E.I. Vovk, Formation of mixed (NO<sub>ads</sub>+CO<sub>ads</sub>)/(1×1) islands on the Pt(100)-(hex) surface. // Surf. Sci. 414 (1998) 409-422.
- [2] E.I. Vovk, M.Y. Smirnov, D.Y. Zemlyanov, NO and deuterium co-adsorption on the reconstructed Pt(100)-hex surface: a TPR Study. // Surf. Sci. 453 (2000) 103-111.

**МЕХАНИЗМ АМИНИРОВАНИЯ МЕТАНОЛА НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ  
АЛЮМООКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

**MECHANISM OF METANOL AMINATION ON MODIFICATED  
ALUMINUM OXIDE CATALYSTS**

**Водолажский С.В. и де Векки А.В.**

**Vodolazhsky S.V. and de Vekki A.V.**

Всероссийский научно-исследовательский институт нефтехимических процессов –  
«ВНИИНефтехим»

Железнодорожный пр., 40, Санкт-Петербург 143148, Россия

Факс: (812) 560 95 77; E-mail: devekki@yahoo.com

The mechanism of methanol amination was studied on the modified alumina. As has been showed, this reaction proceed throw consecutive stage of dimethyl ether formation, transformation of which go throw the conjugated mechanism of bonds distribution between chemisorbed molecules of ammonia and dimethyl ether on Lewis sites of catalyst. This mechanism can explain the advantage of methylamines syntheses from dimethyl ether on alumina-type catalysts.

В процессе синтеза метиламинов из метанола и аммиака на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  наблюдается быстрое накопление диметилового эфира (ДМЭ), который затем расходуется в ходе N-алкилирования. Реакция алкилирования аммиака эфиром имеет на 20-30 % более высокую скорость и ее энергия активации существенно ниже, чем у аналогичной реакции с метанолом (99 и 150 кДж/моль, соответственно). Это позволяет говорить о консекутивном характере процесса метанол → эфир → метиламины на алюмооксидных катализаторах.

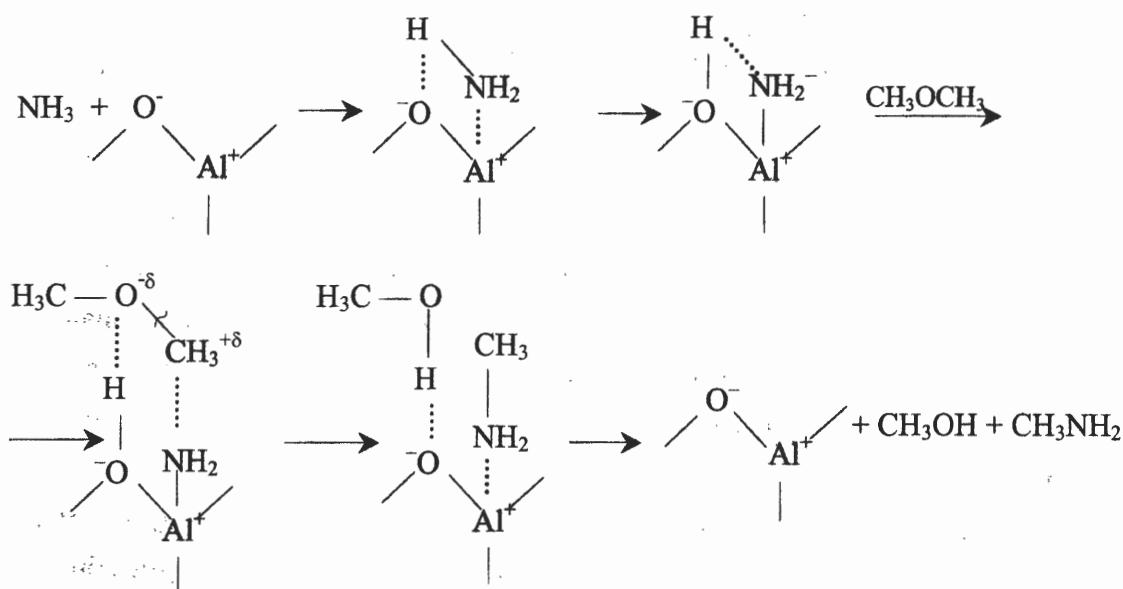
При исследовании зависимости выхода продуктов над  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  от мольного отношения  $\text{NH}_3/\text{CH}_3\text{OH}$  при постоянном парциальном давлении спирта обнаружено, что как выход аминов, так и конверсия спирта практически не зависят от  $P_{\text{NH}_3}$ , изменяемого в широких пределах. Это свидетельствует о близком к нулевому порядку реакции по  $\text{NH}_3$  на этом катализаторе, в отличие, кстати, от других катализаторов кислотно-основного типа, также исследованных нами. Распределение метиламинов в продуктах при этом контролируется термодинамически.

Независимость скорости реакции от  $P_{\text{NH}_3}$  означает малую вероятность атаки адсорбированной молекулы ДМЭ аммиаком из газовой фазы и отсутствие связи скорости аминирования со степенью покрытия аммиаком соседних активных центров поверхности катализатора. Нулевой порядок может объясняться карбенным механизмом процесса, но в опытах с  $\text{CD}_3\text{OH}$  и  $\text{NH}_3$  нами показано, что его можно отвергнуть как по абсолютной величине изотопного эффекта ( $k_D / k_H = 1.12$ ), так и по составу аминов, которые содержат полностью дейтерированные метильные группы.

## PP-45

Об альтернативных механизмах можно сказать следующее. Генерирование углеводородных радикалов для  $\text{Al}_2\text{O}_3$  нехарактерно, практически несущественна также карбоний-ионная активность этого катализатора. Ключевой стадией реакции аминирования, как мы полагаем, является генезис ионной пары на характерной для  $\text{Al}_2\text{O}_3$  паре льюисовских кислотно-основных центров большой силы. Косвенно это подтверждается сильной зависимостью активности алюмооксидных катализаторов от кристаллической модификации, промотора и технологии приготовления. Кроме того, нами подтверждена способность  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  и, в большей степени,  $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$  в отсутствие аммиака проводить реакцию  $\text{CH}_3\text{OCH}_3 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CO} + \text{H}_2$ . Присутствие аммиака подавляет этот окислительно-восстановительный процесс, следовательно, центры, его ведущие, частично или полностью оккупируются  $\text{NH}_3$ .

Учитывая все обстоятельства, нами предложен следующий механизм реакции аминирования метанола через диметиловый эфир:



На первом этапе  $\text{NH}_3$  диссоциативно адсорбируется на парном кислотно-основном льюисовском активном центре с образованием пары протон – амид-ион. Молекула ДМЭ, адсорбированная на таком вторичном активном центре, подвергается гетеролизу по связи С-О с образованием целевых продуктов, в результате чего активный центр катализатора высвобождается.

Эта схема позволяет объяснить некоторый индукционный период при синтезе метиламина из метанола (для продуктивного синтеза необходимо накопление ДМЭ), относительно низкую энергию активации (вследствие высокой реакционной способности пары протон – амид-ион), большую скорость реакции с чистым ДМЭ и, наконец, высокую зависимость активности катализатора от метода приготовления (для осуществления реакции необходим сильный активный центр, которым могут являться парные двойные или тройные кислородные вакансии и дефекты).

**МЕХАНИЗМ ПРОТЕКАНИЯ ГИДРОЛИТИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ  
ОБРАЗОВАНИЯ ПОЛИВАНАДОВ КАЛИЯ В РАСТВОРАХ**

**MECHANISM OF THE HYDROLYTIC PRECIPITATION REACTION OF THE  
POTASSIUM POLYVANADATES IN SOLUTIONS**

**Волков В.Л. и Подвальная Н.В.**

**Volkov V.L. and Podvalnaya N.V.**

Институт химии твердого тела УрО РАН,  
ул. Первомайская, 91, ГСП-145, Екатеринбург 620219, Россия  
E-mail: volkov@ihim.uran.ru

Hydrolytic precipitation of potassium polyvanadates is a heterogeneous autocatalytic process. Polyvanadates precipitation from  $\text{KVO}_3$  solutions is characterized by induction period, which is not observed at all in the presence of  $\text{VO}^{2+}$ . In total, this process is controlled by the formation on the surface of polyvanadates of the polymer anion  $[\text{V}_{12}\text{O}_{31-8}]^x^-$ , the rate of polymerization of which is increased by  $\text{VO}^{2+}$  cations. This result was used as physico-chemical foundation for hydrochemical extraction of vanadium from the spent vanadium catalysts.

Реакция гидролитического образования поливанадатов калия в кислых растворах относится к автокатализитическим. Она характеризуется индукционным периодом образования зародышей твердой фазы и последующим возрастанием со временем скорости их роста. Механизм данного процесса в растворах пяти- и четырехвалентного ванадия не изучен. Решение этого вопроса сыграло бы положительную роль при выборе оптимального пути извлечения ванадия из отработанных катализаторов сернокислотного производства.

В результате проведенных исследований установлено, что в кислых растворах  $\text{KVO}_3$  ионы  $\text{VO}^{2+}$  не только сокращают, но и при определенной концентрации, приводят к исчезновению индукционного периода образования зародышей твердой фазы  $\text{K}_x\text{V}_{12}\text{O}_{31-8}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ . На данный процесс оказывает влияние и находящийся в растворе анион  $\text{SO}_4^{2-}$ , который вследствие комплексообразования катионов  $\text{VO}_2^+$  тормозит формирование осадка. Температурная зависимость константы скорости роста зародышей поливанадата определяется уравнением  $k=1,76 \cdot 10^{13} e^{-100/RT}$ . Согласно модели образования твердой фазы из пересыщенных растворов рассматриваемый процесс лимитируется реакцией третьего порядка на поверхности поливанадата. На начальной стадии резко увеличивается константа скорости процесса, которая при отношении  $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}>6$  уменьшается, оставаясь больше чем для исходного  $\text{KVO}_3$ . В целом рост зародышей поливанадата контролируется образованием на его поверхности

## РР-46

полимерного аниона  $[V_{12}O_{31-\delta}]^{z-}$ , скорость полимеризации которого увеличивают катионы  $VO^{2+}$ . Механизм протекающих при этом реакций можно представить следующим образом:



Четырехвалентный ванадий (реакция 2) способствует образованию нейтрального активного комплекса, который ускоряет рост твердой фазы поливанадата стехиометрического состава  $M_2V_{12}O_{30} \cdot nH_2O$ . В растворах пятивалентного ванадия (реакция 1) промежуточный активный комплекс находится в растворе в виде аниона  $[(VO_2)_2H_2V_{10}O_{28}]^{2-}$  и участвует в процессе образования осадка по обычному механизму взаимодействия противоположных по заряду ионов.

Полученные результаты использовали как физико-химические основы гидрохимического извлечения ванадия из отработанных катализаторов сернокислотного производства. Установлено, что проведение процесса гидролиза смешанного раствора водного и щелочного выщелачивания позволяет эффективно осаждать соединения ванадия без перевода последнего в пятивалентное состояние. Корректируя отношение  $V^{4+}/V^{5+}$  в растворе перед гидролизом представляется возможным извлечь до 92 % ванадия из ОВК. Полученный продукт может быть использован в качестве ванадийсодержащего реагента для синтеза новых катализаторов.

Проект РФФИ № – 02 – 03 – 32005.

**ОКИСЛИТЕЛЬНЫЙ АММОНОЛИЗ МОНО- И ДИАЛКИЛПИРИДИНОВ  
НА ОКСИДНОВАНАДИЕВОМ КАТАЛИЗАТОРЕ**

**AMMOXIDATION OF MONO- AND DIALKYL PYRIDINES  
ON VANADIUM OXIDE CATALYST**

**Воробьев П.Б., Габдракипов В.З. и Сембаев Д.Х.**

**Vorobiov P.V., Gabdrakipov V.Z. and Sembayev D.Kh.**

Институт химических наук МОН РК, ул. Ш.Уалиханова, 106, Алматы 480100, Казахстан  
Fax: (+7-3272)-91-57-65; E-mail: almatypost@KAZPOST.kz

Kinetics of ammoxidation of mono- and dialkylpyridines has been studied and substrates were arranged in the rows according to their relative reactivity. Using a cluster approach modeling of chemisorption of alkylpyridines on the surface of vanadium oxide catalyst has been carried out. A linear correlation between the rate constants of the formation of cyanopyridines has been established, which increases in the row: 3 -, 2 -, 4 -, and enthalpy of deprotonation of methyl groups of picolines, bonded through a nitrogen heteroatom with clusters, which model acidic Bronsted and Lewis centers. Methyl groups in 4- and 2-positions of dimethylpyridines of asymmetric structure and 2-methyl-5-ethylpyridine, chemisorbed in this way, possess a smaller enthalpy of deprotonation than the substituents in 3(5)-positions, therefore they are first to transform into a cyan group. A methyl group in 2-position may be transformed in a nitrile one in case of a perpendicular orientation of a substrate molecule to the catalyst surface. For the transformation of alkyl groups in 3(5)- and 4-positions the formation of  $\pi$ -complex with a flat-parallel molecule orientation is necessary.

Установленная нами корреляция констант скорости образования цианпиридинов с основностью пиколинов в газовой фазе указывает на важную роль взаимодействия исходных алкилпиридинов с кислотными центрами поверхности ванадийоксидного катализатора в условиях катализа. Вместе с тем, пиколины относятся к числу СН-кислот и способны отщеплять протон под действием сильного основания, например в реакции дейтерообмена. Эта реакция протекает с гетеролитическим разрывом связи С-Н и образованием карбаниона и протона. Совпадение последовательности изменения реакционной способности пиколинов при дейтерообмене и окислительном аммонолизе позволяет предположить, что активация метильных групп пиколинов в условиях гетерогенно-катализитической реакции протекает по аналогичному механизму. Роль акцептора протонов в контактной реакции могут играть нуклеофильные ионы  $O^{2-}$  поверхности. Для проверки этих предположений нами была предпринята попытка оценить в первом приближении величины энталпии отрыва протона от  $\alpha$ -углеродных атомов заместителей моно- и диалкилпиридинов, связанных с кислотными центрами

## РР-47

поверхности ванадийоксидного катализатора, и сопоставить их с кинетическими характеристиками реакционной способности соединений.

Геометрию молекул исходных соединений и образующихся в результате депротонирования их алкильных групп карбанионов оптимизировали методами AM1 [1] и MINDO/3 [2]. Для моделирования хемосорбции алкилпиридинов на поверхности ванадийоксидного катализатора использовали программу, созданную в лаборатории квантовой химии ИК СО РАН, г. Новосибирск, реализующую расширенный метод Хюккеля, дополненный потенциалом отталкивания по Андерсону [3]. Бренстедовские кислотные центры моделировали кластерами различного строения, содержащими один или два тетраэдрически координированных иона ванадия [4]. Кислотный центр Льюиса, представляющий собой электроноакцепторный валентно-ненасыщенный катион ванадия, моделировали кластером  $[V(OH)_3]^{2+}$ , имеющим вид трехгранной пирамиды с катионом ванадия в вершине. После "посадки" молекул или карбанионов атомом азота на протонодонорный центр или центр Льюиса (по месту дефицита кислорода) в рамках PMX проводили оптимизацию параметров (длины связей, валентные и двугранные углы), определяющих положение молекулы над кластером. Величину энタルпии депротонирования алкильных групп вычисляли по разнице полных энергий "адсорбированных" анионов и молекул. Она не зависит от размера кластера, моделирующего бренстедовский кислотный центр. При его расширении наблюдается относительное постоянство таких характеристик электронной структуры, как распределение зарядов на атомах, кислотность поверхностных гидроксильных групп, энергетический интервал  $\Delta E$  между высшей заполненной и низшей свободной молекулярными орбиталями.

### Литература

- [1] Dewar M.J.S., Dieter K.M. J. Am. Chem. Soc., 108(1986) 8075.
- [2] Кларк Т. Компьютерная химия. М.: Мир, 1990, 383 с.
- [3] Anderson A.B., Grimes R.W., Hong S.Y. J. Phys. Chem., 91 (1987) 4245.
- [4] Климчук Е.Г., Чувылкин Н.Д., Казанский В.Б. Кинетика и катализ, 26 (1985) 589.

**ПРЕВРАЩЕНИЕ НИЗШИХ АЛКАНОВ В ПРИСУТСТВИИ НАНЕСЕННЫХ  
НА ЦЕОЛИТНУЮ МАТРИЦУ НАНОЧАСТИЦ МЕТАЛЛОВ**

**CONVERSION OF LOW-ALKANES IN THE PRESENCE OF NANOSIZED  
METAL PARTICLES DEPOSITED ON A ZEOLITE MATRIX**

**Восмериков А.В., Ермаков А.Е.\*, Восмерикова Л.Н., Мысик А.А.\* и Иванов Г.В.**

**Vosmerikov A.V., Yermakov A.Ye.\*, Vosmerikova L.N., Mysik A.A.\* and Ivanov G.V.**

Институт химии нефти СО РАН, пр. Академический, 3 Томск 634021, Россия

Факс: (3822) 25 84 57; E-mail: pika@ipc.tsc.ru

\*Институт физики металлов УрО РАН

ул. С. Ковалевской, 18, ГСП-147, Екатеринбург 620219, Россия

Факс: (3432) 74 52 44; E-mail: yermakov@imp.uran.ru

In the last few years experimental data on the properties of nanosized metal particles, which offer new promising fields of their application, in particular, to produce efficient and selective polyfunctional catalysts, have been obtained. In the present work a mechanism of the reactions of conversion of C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> saturated hydrocarbons in the presence of the pentacyls containing nanosized powders of Ni, Zn and Pt produced by gas-phase and electroexplosion methods has been studied. The influence of the nature, concentration and size of the metal particles deposited onto a zeolite matrix on the composition of the gaseous and liquid products of conversion of C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> alkanes formed is considered.

В настоящее время цеолитные катализаторы типа ZSM-5 применяются в различных нефтехимических процессах. Механизм протекающих на них реакций превращения углеводородов изучен достаточно полно и широко представлен в научной литературе. В то же время модифицирование цеолитов переходными металлами и особенно металлами, размер частиц которых составляет всего несколько десятков нанометров, приводит к некоторым изменениям в механизме протекания на них известных реакций. Кроме этого, на сегодняшний день отсутствуют экспериментальные данные, позволяющие построить наиболее реалистическую модель катализического действия наночастиц, что не дает возможности вести целенаправленный синтез высокоселективных катализаторов. В связи с этим проведение работ по изучению реакций превращения углеводородов на цеолитных катализаторах, содержащих активные промотирующие добавки в форме нанопорошков металлов, позволит установить роль этих малых частиц в элементарных стадиях процесса и объяснить их высокую катализическую активность.

Данная работа посвящена изучению механизма протекания реакций превращения низших алканов C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> в присутствии цеолитных катализаторов, содержащих различное количество нанопорошков Ni, Zn и Pt, полученных электровзрывным (ЭВ) и

## **РР-48**

газофазным (ГФ) способами и отличающихся распределением частиц по размерам. Активным носителем в катализитической системе является высококремнеземный цеолит семейства пентасила в Н-форме с силикатным модулем 60. Катализаторы готовили сухим механическим смешением в шаровой вибрационной мельнице порошков исходного цеолита и металлов в течение 2 ч. Концентрация нанопорошков Ni, Zn и Pt, нанесенных на цеолитную матрицу, изменялась от 0,25 до 4,0 % мас. Превращение насыщенных углеводородов C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> проводили на установке проточного типа с неподвижным слоем катализатора ( $V=5 \text{ см}^3$ ) при атмосферном давлении, температуре реакции 350-600 °С и объемной скорости 100-400 ч<sup>-1</sup>. Продукты реакции анализировались газохроматографическим методом.

На основании проведенных исследований установлено, что механизм протекания реакций превращения предельных углеводородов C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> существенно зависит от природы и способа получения нанопорошков металлов и незначительно – от распределения их частиц по размерам. Показано, что основными продуктами превращения низших алканов C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> на катализаторах, содержащих Zn и Pt, являются ароматические углеводороды – бензол, толуол и ксиолы, а на никельсодержащих цеолитах – метан. Процесс образования метана наиболее интенсивно и в более мягких условиях протекает на цеолитах, содержащих газофазный никель, а процесс ароматизации – на образцах, содержащих электровзрывной цинк, по сравнению с традиционными катализаторами. Рассматривается связь реакционной способности катализаторов с конкретной структурой, химическим составом, размером частиц и состоянием поверхности нанокристаллических материалов.

Работа выполнялась при поддержке Американского Фонда Гражданских Исследований и Развития (CRDF Reference Number REO – 10811 – NREL).

**ПЕРЕНОС ПРОТОНА – ОСНОВНАЯ СТАДИЯ В МЕХАНИЗМЕ  
ПРОМОТИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ НИТРОКСИЛЬНЫХ РАДИКАЛОВ ПРИ  
КАТАЛИТИЧЕСКОМ РАЗЛОЖЕНИИ ГИДРОПЕРОКСИДОВ**

**PROTON TRANSFER IS A BASIC STAGE OF PROMOTE EFFECT OF NITROXYL  
RADICALS DURING CATALYTIC HYDROPEROXIDE DECOMPOSITION**

Гагарина А.Б. и Смуррова Л.А.\*

Gagarina A.B. and Smurova L.A.\*

Институт биохимической физики РАН, Россия

\*Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова РАН

ул. Косыгина, 4, Москва 117977, Россия

Fax: (+7-095) 938-21-56; E-mail: kasaikina@chph.ras.ru

Нитроксильные радикалы ( $\text{RNO}^*$ ) в сочетании с соединениями переходных металлов обеспечивают эффективное разложение гидропероксидов. Высокая скорость реакции, большое число каталитических циклов в расчете на одну молекулу катализатора, отсутствие стадии дезактивации катализатора при большом количестве подвергшегося разложению гидропероксида являются основными характеристиками каталитической системы  $\text{RNO}^* + \text{Me}^{n+} + \text{ROOH}$ . Проявлением «необычайности» эффекта промотирования является возобновление распада гидропероксида при введении  $\text{RNO}^*$  в остановившийся процесс. Обсуждение механизма промотирующего действия нитроксилов в системе  $\text{Me}^{n+} + \text{RNO}^*$  основано на следующих фактах и представлениях о кинетических закономерностях катализированного разложения гидропероксидов.

Взаимодействие частиц в комплексах  $\text{Me}^{n+} \dots \text{ROOH}$  предполагает координацию частиц  $\text{ROO}^-$  с  $\text{Me}^{n+}$  и протона с донорными атомами лигандов. Проявление кислотных свойств гидропероксидов в комплексах с соединениями металлов (хелаты, соли органических кислот) доказано спектрофотометрическими измерениями по аналогии эффектов смещения полосы поглощения хелатов металлов в присутствии гидропероксидов и кислот (бензойная, соляная). Состояние комплекса с полным переносом протона на лиганд является наиболее благоприятным для последующего распада гидропероксида.

В системе  $\text{Me}^{n+} + \text{ROOH}$  происходит дезактивация катализатора и полная остановка реакции на небольшой глубине превращения  $\text{ROOH}$ . На примере хелатов меди и кобальта установлено, что дезактивация катализатора происходит в результате реакции лигандов с образующимися свободными радикалами ( $\text{ROO}^*$ ,  $\text{RO}^*$ ).

### PP-49

В присутствии нитроксилов роль лигандов в переносе протона становится несущественной. Этую роль выполняют нитроксильные радикалы. Промотирующее действие нитроксилов обусловлено их участием в стадии переноса протона, согласованного с переносом электрона между металлом и пероксидом:



По этой причине наблюдается «оживление» катализатора – возобновление распада гидропероксида при добавке нитроксилов в остановившуюся реакцию. В катализитических циклах принимают участие также продукты превращения нитроксилов.

**ИЗУЧЕНИЕ ОСОБЕННОСТЕЙ ВОССТАНОВЛЕНИЯ – РЕОКИСЛЕНИЯ  
ПРОМОТИРОВАННЫХ МАРГАНЕЦСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ В  
РЕАКЦИИ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДИМЕРИЗАЦИИ МЕТАНА**

**THE STUDY OF PECULIARITIES OF REDOX PROCESS OVER PROMOTED  
MANGANESE-CONTAINING CATALYSTS IN REACTION OF OXIDATIVE  
DIMERIZATION OF METHANE**

**Галанов С.И., Смирнов М.Ю.\*, Курина Л.Н.\* и Сидорова О.И.**

**Galakov S.I., Smirnov M.Yu.\*, L.N. Kurina\* and Sidorova O.I.**

Институт химии нефти СО РАН, пр. Академический, 3, Томск 634021, Россия

E-mail: galanov@xf.tsu.tomsk.su

\*Томский государственный университет, пр. Ленина, 36, Томск 634050, Россия

The influence of promotion of manganese-containing catalysts by  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  on redox properties of catalytic systems in reaction of oxidative dimerization of methane (batch process) was studied. The increase of content of lithium phosphate in manganese-containing systems leads to the formation of phase  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  responsible for selective oxidation of methane to  $\text{C}_2$ -hydrocarbons.

Проведение реакции окислительной димеризации метана (ОДМ) за счёт кислорода кристаллической решётки катализатора, осуществляющее при раздельной подаче метана (цикл наработки этана и этилена) с последующей подачей кислорода (регенерация восстановленного катализатора), позволяет снизить долю процессов гомогенного, полного окисления продуктов реакции, протекающих с участием кислорода газовой фазы. Катализатор должен эффективно активировать метан, не препятствовать димеризации промежуточных углеводородных фрагментов и быть легко регенерируемым. Эффективность процесса (совокупность высокой конверсии метана и селективности по этилену) при этом будет зависеть от участия поверхностного и решёточного кислорода катализатора.

В работе изучено влияние количества вводимого фосфата лития на окислительно-восстановительные свойства марганецсодержащих систем. С увеличением количества промотирующей добавки происходит уменьшение скоростей образования  $\text{CO}_x$  и увеличение скорости образования  $\text{C}_2$ -углеводородов. Анализ спектров термопрограммированного окисления (ТПО) и данных рентгенофазового анализа показывает, что введение фосфата лития уменьшает образование сверхстехиометрического кислорода и при последующем его увеличении приводит к образованию фаз  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  и  $\text{LiMnO}_2$ . С ростом содержания промотора происходит снижение количества сверхстехиометрического кислорода, участвующего в реакции, наблюдается рост доли продуктов селективного окисления. При малом содержании фосфата лития (1 и 6 % мол) снижается скорость диффузии кислорода, и, соответственно, скорость реокисления восстановленной поверхности кислородом объёма

## PP-50

катализатора по сравнению с индивидуальным оксидом марганца. При увеличении содержания промотора, растет количество фазы  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  и реакция ОДМ протекает, вероятно, за счёт кислорода этой фазы. При проведении неизотермического окисления (ТПО) предварительно восстановленных метаном образцов наблюдается поглощение кислорода в температурном интервале 200-840 °C, а в интервале 840-900 °C – выделение нестехиометрического кислорода. Величина пика удаления кислорода зависит от содержания промотора и обратно пропорциональна его количеству (рис.).

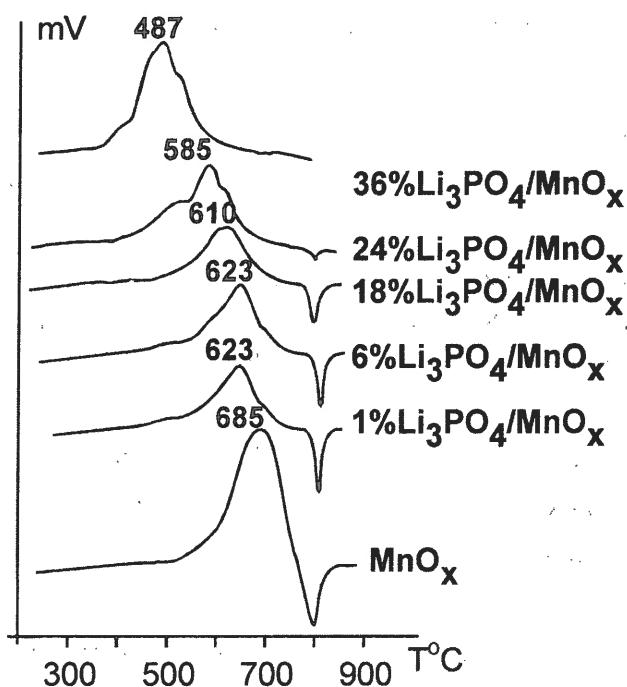
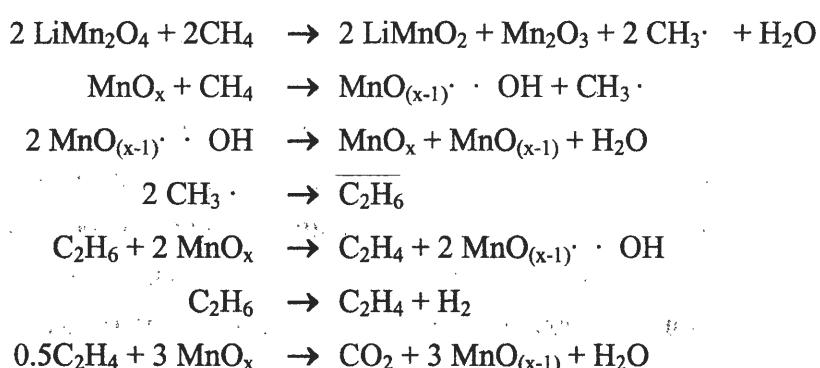


Рис. Спектры ТПО Mn – содержащих катализаторов. Скорость нагрева 20 °C/мин

С ростом содержания фосфата лития происходит усложнение формы пика поглощения кислорода при реокислении катализатора и сдвиг в низкотемпературную область, что может являться следствием неоднородности энергетических форм кислорода поверхности катализаторов. Таким образом, процесс активации метана на марганецсодержащих катализаторах схематично можно представить следующим образом:



На основании полученных результатов можно заключить, что введение фосфата лития не снижает количество реакционно-способного кислорода участвующего в ОДМ. Селективная активация метана происходит за счет образования фазы  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ .

**HYDRODECHLORINATION OF CHLORBENZENES IN VAPOR-PHASE ON  
Pd-CONTAINING CATALYSTS**

**ГИДРОДЕХЛОРИРОВАНИЕ ХЛОРБЕНЗОЛОВ В ПАРОВОЙ ФАЗЕ  
НА ПАЛАДИЙ СОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

**Golubina E.V., Dolgova E.N., Lazareva T.S., Lokteva E.S. and Lunin V.V.**

**Голубина Е.В., Долгова Е.Н., Лазарева Т.С., Локтева Е.С. и Лунин В.В.**

Laboratory of Catalysis and Gas Electrochemistry, Chemistry Department,  
Moscow Lomonosov State University, Leninskie gory, 1/9, Moscow, Russia  
Tel: (095)939-3337; Fax: (095)939-4575; E-mail les@kge.msu.ru, golubina@kge.msu.ru

Hydrodechlorination (HDC) of 1,4-dichlorobenzene (DCB) in vapor-flow system under H<sub>2</sub> in the presence of 1%Pd on TiO<sub>2</sub> or ZrO<sub>2</sub> at 150-220°C was investigated. The catalysts were prepared by impregnation of the support by PdCl<sub>2</sub> followed by reduction with H<sub>2</sub>. TiO<sub>2</sub> by Engelhart (anatase) or prepared in supercritical water from Ti isopropoxyacetate or ZrO<sub>2</sub> commercial (pure) or prepared in supercritical water from ZrO(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> were used as a support. Reaction was carried out in quartz U-shape reactor. The solution of 1,4-dichlorobenzene introduced directly to the hot-zone of the reactor to prevent substrate condensation in the entrance zone. Peristaltic pump was used for feeding.

Table 1. Hydrodechlorination of 1,4-dichlorobenzene in the presence of Pd containing catalysts.

Catalyst	Stationary content of outflow, % mass.		
	Benzene	Chlorobenzene	1,4-Dichlorobenzene
1%Pd/ZrO <sub>2</sub>	34,7	3,4	61,9
1%Pd/ZrO <sub>2</sub> *	20,2	2,4	77,4
1%Pd/TiO <sub>2</sub>	29	21	50
1%Pd/TiO <sub>2</sub> **	13,7	4,5	81,8

\* ZrO<sub>2</sub> prepared in supercritical water

\*\* TiO<sub>2</sub> prepared in supercritical water

Main products were benzene and chlorobenzene. In contrast to Pd/C, hydrogenation of benzene to cyclohexane didn't proceed. At the beginning of the reaction conversion was highest. Then the conversion fall a little and then was stable during the characteristic time, which was different for different catalysts. Stationary concentrations of the products and DCB depend on the inflow rate. At the optimal conditions stationary concentration of benzene was about 40%. In the presence of Pd/TiO<sub>2</sub> stationary concentration of chlorobenzene was higher (20%), than in the presence of Pd/ZrO<sub>2</sub> (5%), and stationary concentration of benzene was

## **PP-51**

equal in both cases. Therefore the rate of chlorine-to-hydrogen replacement is higher in the presence of Pd/ZrO<sub>2</sub>. Such dependence of stationary concentration on the nature of support is the same for the supports prepared in supercritical water. However conversion of DCB is lower than in the case of Pd on industrial oxides.

The attempt was made to estimate kinetic constants using the model of the perfect mixing reactor. Inflow rates interval characteristic for the kinetic area was determined.

This work was supported by INTAS (grant 710), Ministry of the Industry and Science (State Contract 41.015.1.1.2456). E.V.Golubina acknowledges "Haldor Topsøe" firm for the financial support.

**HYDRODECHLORINATION OF TETRACHLOROMETHANE IN THE PRESENCE  
OF Pd-Fe/C CATALYSTS IN THE VAPOR-PHASE**

**ГИДРОДЕХЛОРИРОВАНИЕ ТЕТРАХЛОРМЕТАНА В ПРИСУТСТВИИ Pd-Fe/C  
КАТАЛИЗАТОРОВ В ПАРОВОЙ ФАЗЕ**

**Golubina E.V., Lokteva E.S., Lunin V.V., Turakulova A.O. and Simagina V.I.\***

**Голубина Е.В., Локтева Е.С., Лунин В.В., Туракулова А.О. и Симагина В.И.\***

Laboratory of Catalysis and Gas Electrochemistry, Chemistry Department,  
Moscow Lomonosov State University, Leninskie gory, 1/9, Moscow, Russia

Tel: (095) 939-3337; Fax: (095)939-4575; E-mail: les@kge.msu.ru, golubina@kge.msu.ru

\*Boreskov Institute of Catalysis, Novosibirsk, Russia  
E-mail: simagina@catalysis.nsk.su

Pd or Fe containing catalysts are widely used in hydrodechlorination (HDC) of various halogenated organics. Last few years the growing interest was directed on the use of bimetallic catalysts that combine the properties of two metallic components.

In this work HDC of tetrachloromethane was studied in the presence of Pd-Fe/Sibunit containing 1,25; 1,7; 2,5; 5 and 10% (Pd Fe) at the ratio Pd:Fe = 2:3, 3:7 и 1:4. Reaction was carried out in the vapor-phase at 150-270°C under H<sub>2</sub>. CCl<sub>4</sub> was introduced into quartz tube reactor by bubbling of H<sub>2</sub> through bubbler with substrate. Products were analyzed by GLC and CM-GLC. Catalysts were analyzed by thermogravimetry, TPR, magnetometry and TEM before and after reaction.

The reaction proceeds to form methane and hydrocarbons C1-C5. C4 content was higher, especially at the beginning of the reaction, in comparison with the case of Pd-containing catalyst prepared in the same conditions. C4 content raised from 5 to 10% as the Fe content in the catalyst increased from 0,75 to 2% (1,25%Pd<sub>40</sub>Fe<sub>60</sub> and 2,5%Pd<sub>20</sub>Fe<sub>80</sub> catalysts).

The activity and stability of catalysts were characterized by the amount of CCl<sub>4</sub> transformed on 0,1 g of catalyst when conversion varied no more than 10%. Fig.1 demonstrates the dependence of this value from the catalyst content and temperature.

Physical-chemical investigations of catalysts before and after the reaction demonstrate that in fresh catalysts Fe and possibly Pd have non-zero oxidation states. According to TPR data Fe has several oxidation states. After the reaction the TPR spectra become simpler and shift to low temperature region. Additional reduction of the catalyst before the reaction doesn't lead to the catalytic activity growth. Therefore, HDC with olygomerization of the products of full GDC of CCl<sub>4</sub> proceeds on partially oxidized particles of the metal. After the SWP the conversion falls abruptly. Such increase of activity may be caused both by the action

## PP-52

of HCl produced as by-product during the reaction and carbonization of the active surface. The latter was shown by TEM.

Hence introduction of Fe into Pd/Sibunit catalytic system leads to the change in selectivity of the HDC of  $\text{CCl}_4$ .

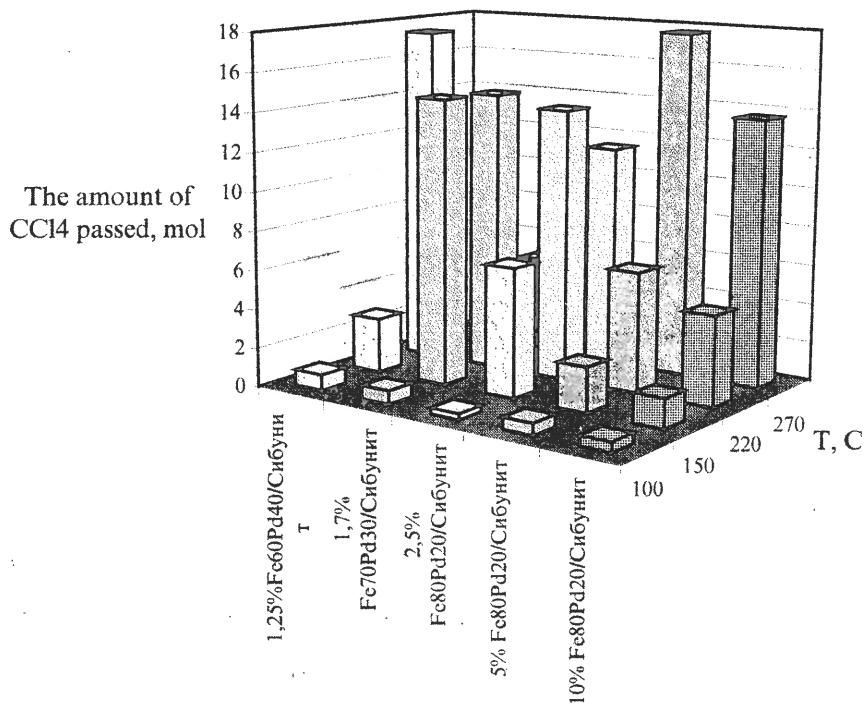


Fig.1. The amount of  $\text{CCl}_4$  transformed on 0,1 g of catalyst as a function of the temperature and the catalyst content.

This work was supported by RFBI (RF-01-03-33127), INTAS (grant 710) and Ministry of Industry and Science of Russian Federation (State contract № 41.015.1.1.2456). E.Golubina also acknowledges "Haldor Topsøe" firm for the financial support.

**ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ КАРБОНИЛИРОВАНИЕ ТЕРМИНАЛЬНЫХ АЛКИНОВ  
В РАСТВОРАХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ В РЕЖИМЕ АВТОКОЛЕБАНИЙ**

**TERMINAL ALKYNES OXIDATIVE CARBONYLATION IN PALLADIUM  
COMPLEXES SOLUTIONS IN OSCILLATING REGIME**

**Городской С.Н., Каленова Е.С., Брук Л.Г. и Темкин О.Н.**

**Gorodskii S.N., Kalenova E.S., Bruk L.G. and Temkin O.N.**

Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова  
пр. Вернадского, 86, Москва 117571, Россия  
Факс: (095) 434-87-11; E-mail:lbruks@cityline.ru

The reaction of terminal alkynes carbonylation to esters of unsaturated acids in the homogeneous catalytic system  $\text{PdI}_2\text{-KI-O}_2$  in a methanol solution was found to exhibit oscillations of the redox potential, pH, and rate of gaseous  $\text{CO} - \text{O}_2$  mixture consumption. This is the first example of oscillating chemical reaction in typical metal-complex catalysis where a complex organic molecule is formed from simple reactants in solutions of metal complexes. A reaction scheme was proposed, which includes the processes of  $\text{Pd(II)}$  reduction into the active catalysts of carbonylation,  $\text{Pd(I)}$  complexes, followed by the oxidation of palladium(I) complexes by iodine.

Химические процессы, происходящие в режиме автоколебаний, являются предметом научных исследований со второй половины XIX века [1,2]. Изучение таких реакций важно как для выяснения механизма, так и для предсказания сложного поведения химико-технологических процессов.

Представляемая работа посвящена исследованию недавно открытой [3,4] реакции окислительного карбонилирования алкинов в катализитической системе  $\text{PdI}_2 - \text{KI} - \text{CH}_3\text{OH}$ , протекающей в колебательном режиме (1).



Эксперименты проводили в статической системе при  $40^{\circ}\text{C}$  и атмосферном давлении при интенсивном перемешивании газовой и жидкой фаз. Состав обеих фаз контролировали методом ГЖХ. В ходе экспериментов фиксировали значения разностей потенциалов стеклянного (pH) и платинового электродов (Ept), погруженных в раствор, по отношению к стандартному хлорсеребряному электроду и объем поглощенного газа. При исследовании различных алкинов (фенилацетиlena(ФА), метилацетиlena(МА), 1-нонина, пропаргилового спирта, диметилэтинилкарбинола) было показано, что вид колебаний во всех случаях аналогичен, однако имеются отличия в их характеристиках (амплитудах, периодах и характере выхода на режим устойчивых колебаний) (рис. 1).

## PP-53

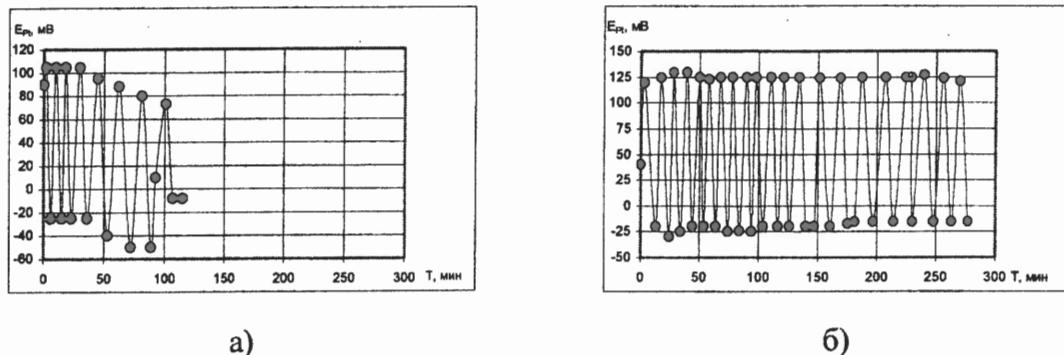


Рис. 1. Изменение потенциала платинового электрода ( $E_{Pt}$ ) по времени в процессе окислительного карбонилирования фенилацетиlena (а) и метилацетиlena (б) в колебательном режиме.

(а)  $[Kl]_0 = 0,4 \text{ M}$ ;  $[PdI_2]_0 = 0,01 \text{ M}$ ;  $[FA]_0 = 0,1 \text{ M}$ ;  $[CO]_0 : [O_2]_0 = 3:2$ ;  
 (б) концентрации газов: 50% об. CO, 30% об. O<sub>2</sub> и 20% об. MA.

На основании имеющихся данных был проведен выбор списка элементарных стадий, которые могут реализоваться в каталитической системе  $PdI_2 - KI - CH_3OH$  в присутствии CO, O<sub>2</sub> и  $RC\equiv CH$ . Из списка стадий, образующих реакционную сеть процесса, с помощью программы ChemNet производилось вырезание гипотетических механизмов изучаемой реакции. Всего механизмов было получено 350. Некоторые стадии подвергались экспериментальной проверке. Была показана возможность окисления CO до CO<sub>2</sub> в условиях процесса в отсутствие алкина. Установлено торможение процесса добавками I<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (окисление Pd(I) и гидридов палладия) и оценены верхние пределы концентрации I<sub>2</sub> в условиях колебательного процесса. Определена область концентраций реагентов, в которой реализуется колебательный режим. Обсуждается наиболее вероятный механизм процесса.

Работа проведена при поддержке РФФИ(гранты 00-03-32037, 02-03-06199).

### Литература

- [1] "Oscillations and travelyng waves in chemical systems"/ R.J. Field, M.Burger Eds. Wiley: New York, 1985.
- [2] P. Gray, S.K. Scott "Chemical oscillations and instabilities. Non - linear chemical kinetics", Clarendon press, Oxford, 1994.
- [3] A.V. Malashkevich, L.G. Bruk, O.N. Temkin, J. Phys. Chem. A, 1997, v.101, № 51, p. 9825.
- [4] С.Н. Городской.; А.Н. Захаров; А.В. Кулик, Л.Г. Брук, О.Н. Темкин Кинетика и катализ, 2001, т. 42, № 2, с. 280-293.

**О МЕХАНИЗМЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЛЕЙ  
ДИАЗОНИЯ С НЕПРЕДЕЛЬНЫМИ СОЕДИНЕНИЯМИ В ПРИСУТСТВИИ  
ВНЕШНИХ НУКЛЕОФИЛОВ**

**MECHANISM OF CATALYTIC REACTIONS OF AROMATIC DIAZONIUM SALTS  
WITH UNSATURATED COMPOUNDS IN THE PRESENCE OF EXTERNAL  
NUCLEOPHILES**

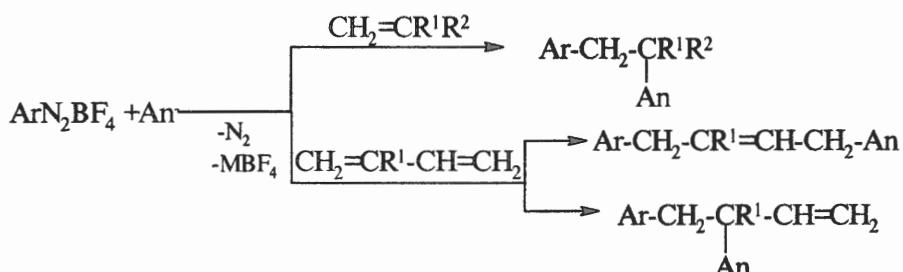
**Грищук Б.Д., Горбовой П.М., Бараповский В.С. и Ганущак Н.И.**

**Grishchuk B.D., Gorbovyi P.M., Baranovskyi V.S. and Ganushchak M.I.**

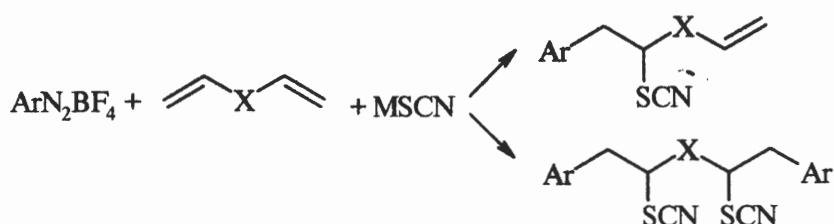
Тернопольский государственный педагогический университет им. В. Гнатюка  
ул. М. Кривоноса, 2, г. Тернополь 46027, Украина  
Тел.: (0352)33-30-01; E-mail: baranovsky@tspu.edu.ua

It was systematically investigated the catalytic reactions of aromatic diazonium salts with alkenes, dienes and biunsaturated compounds with isolated double bonds in the presence of external nucleophiles. The influence of the different factors on their path is studied. It is demonstrated, that these reactions are radical and oscillatory. On the basis of the obtained experimental facts the most interquartile mechanism of these reactions is offered.

Систематически [1] изучены катализитические реакции ароматических солей диазония с алкенами и диенами в присутствии анионных реагентов (хлориды, бромиды, тио- и изотиоцианаты, сульфиды, нитриты, N,N-диалкилдитиокарбаматы, O,O-диалкил(диарил)дитиофосфаты, алкилксантогенаты, соли карбоновых кислот, алифатические и ароматические спирты, вода.



Найдены условия тиоцианатоарилирования бинепредельных соединений с изолированными кратными связями, удовлетворительно протекающего в катализитических условиях с образованием моно- и биаддуктов:



**PP-54**

X= -C(O)O(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>OC(O)-; -C(O)O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OC(O)-; -C(O)O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OC(O)-;  
-C(O)NHCH<sub>2</sub>NHC(O)-; -CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>-; -CH<sub>2</sub>SCH<sub>2</sub>-; -C(O)NHCH<sub>2</sub>- и др.

Показано, что изученные реакции являются радикальными, протекающими через стадию одноэлектронного переноса от катализатора на катион арилдиазония. Установлено, что реакция анионарилирования является колебательной реакцией с газовыделением.

На основании полученных экспериментальных данных предложена наиболее вероятная схема механизма реакции ароматических солей диазония с непредельными соединениями в присутствии внешних нуклеофилов в катализитических условиях.

[1] Грищук Б.Д., Горбовой П.М., Ганущак Н.И., Домбровский А.В. // Усп. химии, 63 (3), 269-279 (1994).

**НОВЫЕ МОНОЛИТНЫЕ МЕМБРАННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ  
С МАЛЫМ СОДЕРЖАНИЕМ ПАЛЛАДИЯ**

**NEW MONOLITHIC MEMBRANE CATALYSTS  
WITH LOW PALLADIUM CONTENT**

**Грязнов В.М.<sup>†</sup>, Ермилова М.М., Орехова Н.В., Мордовин В.П. и Базиле А.\***

**Gryaznov V.M.<sup>†</sup>, Ermilova M.M., Orekhova N.V. Mordovin V.P. and Basile A.\***

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

Ленинский пр., 29, Москва 117912, Россия

Fax: (+7-095) 230 22 24; E-mail: ermilova@ips.ac.ru

\*Research Institute on Membranes and Modelling of Chemical Reactors, IRMERC

Via. P. Bucci, Cubo 17/C, I-87030 Arcavacata di Rende (CS), Italy

Fax: +390-984-402103; E-mail: basile@irmerc.cs.cnr.it

The method of preparation of thin foil Ti-Ni-Pd alloy membranes with 2, 5 and 9 mass % of Pd was developed and the phase content and hydrogen permeability of membranes were studied. It was found that adding of Pd into Ti-Ni alloy increases the hydrogen permeability of foil. Thus the permeability of foil with 9 % of Pd was about one order of magnitude higher than that of Ti-Ni foil. Cyclohexane dehydrogenation on Pt-Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> commercial catalyst in flow reactor with Ti-Ni-Pd membrane shows the higher yields of benzene than those of reactor without membrane due to high hydrogen absorption by membrane.

Мембранны на основе стехиометрического сплава титана с никелем отличаются высокой термостабильностью и химической стойкостью, а также абсолютной избирательностью в отношении водорода [1], однако их водородопроницаемость низка по сравнению со сплавами на основе палладия. Целью настоящей работы было создание устойчивых и высоко проницаемых для водорода мембран на основе титан-никелевого интерметаллида путем его легирования палладием за счет никеля до содержания палладия 2, 5 и 9 масс. %. Ti-Ni-Pd сплавы обладают высокой пластичностью по сравнению с никелидом титана [2], что позволило в рамках данной работы впервые разработать методику их проката в фольгу толщиной 30-40 мкм

Исследование методом дифракции рентгеновских лучей фазового состава свежеприготовленных фольг показало, что в отличие от титан-никелевого сплава деформация Ti-Ni-Pd сплавов при прокатке приводит к их аморфизации тем в большее степени, чем больше палладия содержится в сплаве. Ранее аморфизирующее действие компонента наблюдалось только при легировании сплавов элементами IV-V групп. Обнаруженный эффект открывает перспективы получения ценных для катализа аморфных материалов большей площади, чем образующиеся при известной ранее аморфизации закалкой расплава.

## PP-55

Изучение проницаемости полученных фольг для водорода показало, что введение даже небольших количеств палладия значительно повышает водородопроницаемость никелида титана, причем наиболее проницаемым среди изученных оказался Ti-Ni-Pd-9% сплав. Его водородопроницаемость при 850 К почти на порядок выше, чем у нелегированного палладием интерметаллида.

Эксперименты по дегидрогенизации циклогексана на промышленном Pt-Re/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторе в проточном реакторе с мембраной из сплава Ti-Ni-Pd-9% показали, что значительная часть образовавшегося водорода извлекается мембраной из зоны реакции. Степень превращения циклогексана в бензол повышается по сравнению с дегидрогенизацией в отсутствие мембранны (см. Рис.1).

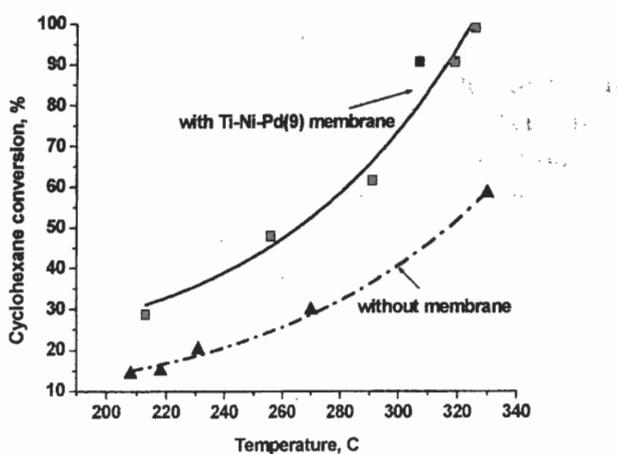


Рис.1. Температурная зависимость конверсии циклогексана  
в присутствии Ti-Ni-Pd мембранны и без мембранны

В отличие от дегидрогенизации в присутствии мембран из сплавов на основе палладия, большая часть удаленного из зоны дегидрогенизации водорода не десорбируется в инертный газ по другую сторону мембраны, оставаясь растворенной в мембране. Обсуждается предполагаемый механизм проницаемости Ti-Ni-Pd мембран для водорода.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы РФФИ "Ведущие научные школы", грант № 00-15-97423.

- [1] Орехова Н.В., Ермилова, М.М., Грязнов В.М., Кривошанова А.Н., Мордовин В.П., Артемьев В.А. Тезисы докладов Российской конференции «Мембранны-95», Москва. 1995, с. 186.  
[2] Mitose K. et al, USA Pat. 5,951,793 (1999).

**ПОРИСТЫЕ ПОЛИПРОПИЛЕНОВЫЕ ПОЛИМЕРНЫЕ МЕМБРАНЫ,  
МОДИФИЦИРОВАННЫЕ Pd, ДЛЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО УДАЛЕНИЯ  
КИСЛОРОДА, РАСТВОРЕННОГО В ВОДЕ**

**PALLADIUM MODIFIED POROUS POLYPROPYLENE POLYMERIC  
MEMBRANES FOR CATALYTIC REMOVAL OXYGEN DISSOLVED IN WATER**

Грязнов В.М.<sup>†</sup>, Лебедева В.И., Елизарова А.В. и Ван дер Ваарт Р.\*

Gryaznov V.M.<sup>†</sup>, Lebedeva V.I., Elizarova A.V. and Van der Vaart R.\*

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

Ленинский пр-т, 29, Москва 119991,

Факс (095)230 22 24; E-mail: Lebedeva@ips.ac.ru

\*TNO Institute of Environment, Energy and Process Innovation, Apeldorm, The Netherlands,  
E-mail: r.vanderVaart@mep.tno.nl

The removal of dissolved oxygen (DO) from water is an important step in preparation of the boiler-feed water needed to prevent the equipment corrosion, in manufacturing of computer chips, and in many other technological processes. It is known that hollow-fiber membrane modules with palladium-loaded ion-exchange-resin particles embedded in the inter fiber space are used for DO hydrogenation. It was proposed a method of oxygen removal from water by palladized hydrophobic polymer membranes. We found a manner of palladium catalyst incorporation into outer surface of microporous polymer membrane in such a way as to minimize the mass-transfer resistance and the amounts of palladium and hydrogen needed for the DO hydrogenation. Hydrogen introduction through these tubes removed DO in water efficiently already at ambient temperature. The mass-transfer coefficient was of the order of  $10^{-4}$  m/s.

Удаление кислорода, растворенного в воде, применяемой в бойлерах, а также в атомной и электронной промышленностях, важная стадия в подготовке воды. Известно несколько способов удаления кислорода из воды. Физические способы – это кипячение воды и удаление кислорода свид-газом, требующие больших энергозатрат. Химические способы включают в себя использование восстановителей (например, гидразин гидрата), который дорог и очень вреден, и приводят к загрязнению окружающей среды. В каталитическом методе используют мембранный модуль с полыми волокнами, между которыми помещены частицы ионно-обменной смолы с нанесенным Pd. Авторами предложен метод удаления растворенного кислорода (РК) из воды, который комбинирует уже известные методы.

Цель данной работы – получение мембранных катализаторов из полипропиленовых (ПП) волокон с нанесенным Pd и использование их для каталитического удаления РК из воды. В работе использовали два способа нанесения Pd на на предварительно очищенную поверхность полимера: восстановление аммиачного комплекса Pd гидразин

## PP-56

гидратом и восстановление  $PdCl_2$  спиртами. Количество нанесенного Pd регулировали варьированием времени контакта, температуры и концентрации реагентов. Нанесение проводили таким образом, чтобы не создавать сопротивление массопереносу и минимизировать количество Pd и  $H_2$ , необходимого для гидрирования растворенного в воде кислорода.

Рентгенофазовый анализ образцов ПП волокон с нанесенным Pd первым способом показал изменение размера кристаллов при снижении концентрации гидразин гидрата.

Pd слой, полученный при восстановлении  $PdCl_2$ , невидим в электронном микроскопе отражения и становится видим только в электронном микроскопе обратного отражения, проникновение Pd внутрь полимера очень незначительно. Концентрация Pd, нанесенного на ПП волокна вторым способом, определялась методом атомно-абсорбционной спектроскопии, и не превышала 1 масс%.

**ПП волокна с Pd**

Удаление  $O_2$  из воды проводили следующим образом: внутрь ПП волокон, собранных в пучок, с нанесенным на внешнюю сторону Pd, подавали  $H_2$ , а вода циркулировала между волокнами (рис.1).

Изменение концентрации кислорода, растворенного в воде, определяли оксиметром. Показано, что  $H_2$ , подаваемый через стенки ПП волокон, модифицированных Pd, эффективно удаляет из воды РК уже при комнатной температуре (рис.2). Коэффициент массопереноса порядка  $10^4 \text{ м/сек}$ .

Основываясь на этих результатах, установлено, что эта техника может привести к снижению стоимости процесса примерно на 40% по сравнению с мембранный техникой дегазификации азотом при низком давлении.



Рис. 1.

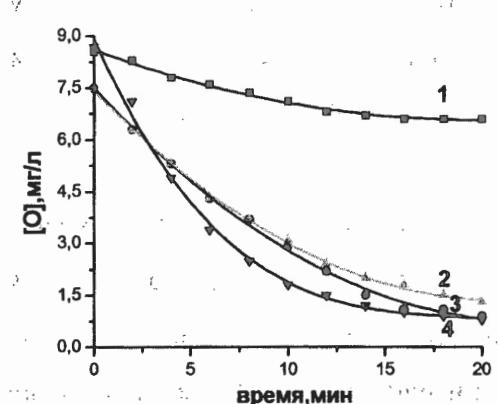


Рис. 2. Изменение концентрации растворенного в воде кислорода во времени:

1. для ПП волокон(Accurel) без покрытия Т-295К
2. для ПП волокон (Accurel), покрытых 2-м способом, Т-303К, Pd -1 масс%,
3. для ПП волокон (Accurel), покрытых 1-м способом, Т-303К, Pd  $-1.1 \times 10^{-3} \text{ г/см}^2$
4. для ПП волокон (Selgard x50), покрытых вторым способом, Т-295К, Pd-0.1 масс%

**ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ОРГАНИЗАЦИИ РЕАГЕНТОВ НА КИНЕТИКУ  
АНИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ АРОМАТИЧЕСКИХ ИЗОЦИАНАТОВ**

**THE INFLUENCE OF MOLECULAR REAGENT ORGANIZATION ON KINETICS  
OF ANIONIC POLYMERISATION OF AROMATIC ISOCYANATES**

**Давлетбаева И.М., Шкодич В.Ф., Гумеров А.М. и Наумов А.В.**

**Davletbaeva I.M., Sckodich V.F., Gumerov A.M. and Naumov A.V.**

Казанский государственный технологический университет  
ул. К. Маркса, 68, Казань 420015, Россия  
Fax: (8432) 76 95 38; E-mail: dim@cnit.ksu.ras.ru, vskodi@rambler.ru

The anionic polymerisation of 2,4-toluylenediisocyanates (TDI), initiated by polyoxyethylene glycol potassium with the number of oxyethylene parts equal to nine (PEG-9K) is investigated. It is shown that isocyanate groups depending on the molar ratio [PEG-9K]: [TDI] can be arranged in polyisocyanate chains or form close cyclic triizoyanide cycles. It has been found that the permolecular structure PEG-9K influences greatly the speed of anionic polymerisation TDI. The sharp reduction of reaction rate constants is observed with the increase in the size of permolecular formations arising from coordination binding PEG-9K by chlorides of transition metals (their concentration being 0.01-0.05 %).

Исследована анионная полимеризация ароматических изоцианатов, инициированная полиоксиэтиленгликолятом калия с числом оксиэтиленовых звеньев, равным девяти (ПЭГ-9К). В качестве ароматических изоцианатов применялись монофункциональный фенилизоцианат, 2,4-толуилендиизоцианат (ТДИ) и полиизоцианаты. Основной массив кинетических исследований проводился с использованием ТДИ. Показано, что изоцианатные группы, в зависимости от мольного соотношения [ПЭГ-9К]:[ТДИ], могут выстраиваться в полиизоцианатные цепи или замыкаться в циклические триизоциануратные циклы. При мольном соотношении [ПЭГ-9К]:[ТДИ] =2÷3 формируются триизоциануратные структуры, с повышением мольной доли ТДИ в основном образуются полиизоцианаты.

Найдено, что константы скорости изучаемой реакции практически не изменяются при увеличении температуры в интервале 17-30°C. В температурном интервале 30-45°C наблюдается резкий рост скорости расходования изоцианатных групп. Показано, что в полярном растворителе (ацетон) увеличение констант скорости реакции более значительно, чем в неполярной среде (CCl<sub>4</sub>).

В связи с полученными данными особый интерес представили результаты исследований влияния хлоридов переходных металлов, предварительно вводимых в малых дозировках (0,01-0,05%) в ПЭГ-9К, на кинетические закономерности его

## РР-57

взаимодействия с ТДИ. Оказалось, что в указанном концентрационном интервале хлоридов переходных металлов происходит не только значительное уменьшение константы скорости полимеризации, но и полное прекращение реакции после достижения 20-40% конверсии изоцианатных групп. Вискозиметрические измерения раствора ПЭГ-9К в ацетоне показали, что в области концентраций хлоридов металлов 0,01-0,05% имеется экстремум роста его характеристической вязкости.

Таким образом, установлена корреляция между вязкостными характеристиками ПЭГ-9К и его реакционной способностью при взаимодействии с ароматическими изоцианатами. Можно полагать, что полученные закономерности связаны с формированием макромолекулами полиоксиэтиленгликоля ассоциатов, которые увеличивают свои размеры в результате образования ионами переходных металлов центров координационного связывания, удерживающих вокруг себя соседние макроцепи за счет действия дальнего порядка. Формирующиеся в результате надмолекулярные образования оказывают ингибирующее действие на инициирование концевыми калий-алкоголятными группами анионной полимеризации ароматических изоцианатов.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Минобразования РФ (шифр Т 00 -9.2-2106).

**ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ГИДРИРОВАНИЯ И ДЕГИДРИРОВАНИЯ  
КОМПЛЕКСОВ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ И ФУЛЛЕРЕНА C<sub>60</sub> С  
Pt МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ**

**STUDY OF HYDROGENATION AND DEHYDROGENATION MECHANISM OF  
AROMATIC HYDROCARBONS AND FULLERENE C<sub>60</sub> COMPLEXES WITH Pt BY  
IR-SPECTROSCOPY**

**Давыдов В.Я.**

**Davydov V.Ya.**

Химический факультет, Московский государственный университет  
им. М.В. Ломоносова, Москва 119899, Россия,  
E-mail: VYaDavydov@phys.chem.msu.ru

The mechanism of hydrogenation and dehydrogenation of aromatic compounds and fullerene C<sub>60</sub> complexes with Pt particles surface was investigated by IR-spectroscopy. The hydrogenation of benzene, toluene, p-xylene, mesitylene, naphthalene, anthracene and fullerene C<sub>60</sub> complexes occur by hydrogen in gas phase even at ambient temperature under 400–700 Torr pressure and their dehydrogenation by evacuation at the same temperatures. The complexes of aromatic compounds with Pt are very stable and can be reversibly hydrogenated and dehydrogenated many times. For heavier aromatic compounds such as naphthalene, anthracene and fullerene C<sub>60</sub> the complexes with Pt can be hydrogenated and dehydrogenated many times with higher rate at higher temperatures up to 100 °C. The formation of aromatic compounds complexes with Pt occurs without breaking of C–C bonds of aromatic molecules.

Каталитические реакции гидрирования ароматических соединений на нанесенных на носитель металлах проводятся при сравнительно высоких температурах, при которых трудно изучать свойства комплексов этих соединений с поверхностью металлов. Снижение температуры дает возможность наблюдать образование этих комплексов и изучить их свойства в реакциях гидрирования и дегидрирования методом инфракрасной спектроскопии.

Получены инфракрасные спектры комплексов бензола, толуола, п-ксилола, мезителена, нафтилина, антрацена и фуллерена C<sub>60</sub> с Pt, нанесенной на кремнезем. При адсорбции изученных соединений на поверхности частиц Pt образуются прочные комплексы, которые гидрируются водородом из газовой фазы даже при комнатной температуре с появлением в спектре полос поглощения групп >CH<sub>2</sub>, но которые легко дегидрируются при той же температуре с помощью эвакуирования. При добавлении водорода до давлений 400–700 Torr снова происходит гидрирование этих комплексов и при эвакуировании – дегидрирование. Циклы гидрирования – дегидрирования можно повторять много раз, что свидетельствует о

## PP-58

прочности комплексов этих ароматических соединений с поверхностью частиц Pt . Для более тяжелых молекул нафталина, антрацена и фуллерена C<sub>60</sub> комплексы с Pt можно гидрировать и дегидрировать с большей скоростью при более высоких температурах до 100 °C .

Образование комплексов ароматических соединений с поверхностью Pt не сопровождается разрывом C–C связей в молекулах ароматических соединений, на что указывают также литературные данные, полученные с помощью сканирующей туннельной микроскопии.

**ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДА ИКС *in situ* ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕХАНИЗМА ПОГЛОЩЕНИЯ СО<sub>2</sub> ИЗ ВЛАЖНЫХ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ КОМПОЗИТНЫМИ СОРБЕНТАМИ «K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> В ПОРИСТОЙ МАТРИЦЕ»**

**STUDY BY FTIR *in situ* OF MECHANISM OF THE CO<sub>2</sub> SORPTION FROM WET GASES BY «K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> IN POROUS MATRICES»**

**Данилова И.Г., Паукштис Е.А., Шаронов В.Е. и Окунев А.Г.**

**Danilova I.G., Paukshtis E.A., Sharonov V.E. and Okunev A.G.**

Институт катализа им. Г.К.Борескова СО РАН,  
пр. Лаврентьева 5, Новосибирск, Россия  
Fax: 8 3832 34 30 56; E-mail: vera@catalysis.nsk.su.

Mechanism of CO<sub>2</sub> sorption from wet gases at room temperature by potassium carbonate confined to various host matrices (alumina, vermiculite and sibunit) is studied by FTIR *in situ*. Crystallization water was shown to control the rate of K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> carbonation. Fast carbon dioxide sorption by the sorbents proceeds via intermediates formation, which further slowly react forming potassium bicarbonate. The difference in CO<sub>2</sub> sorption rate by potassium carbonate impregnated in different matrices is explained by dispersion extent of the impregnated salt and chemical nature of the host matrix surface.

Одним из наиболее перспективных регенерируемых поглотителей для очистки влажных газов от CO<sub>2</sub> при температурах 20-100°C является карбонат калия, импрегнированный в пористую матрицу [1-2]. Было обнаружено, что природа матрицы оказывает значительное влияние на сорбционные свойства [2], причем наибольшая динамическая емкость по CO<sub>2</sub> (до 90 мг/г сорбента) была получена для системы K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>×1,5H<sub>2</sub>O/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [2].

Методом ИК-спектроскопии *in situ* изучен механизм поглощения углекислого газа сорбентами K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>×1,5H<sub>2</sub>O, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>×1,5H<sub>2</sub>O/γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>×1,5H<sub>2</sub>O/вермикулит и K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>×1,5H<sub>2</sub>O/сибунит для исследования влияния природы матрицы на механизм поглощения CO<sub>2</sub>. ИК-спектры регистрировали на ИК-Фурье спектрометре FTIR-8300 фирмы Shimadzu в области 600-6000 см<sup>-1</sup> с разрешением 4 см<sup>-1</sup>. Перед регистрацией спектров образцы прессовали в таблетки ρ=20-30 мг/см<sup>2</sup> с CaF<sub>2</sub>; содержание образца ~ 20%. Сорбцию газов (CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O) исследовали в стальной проточной кювете с окнами из CaF<sub>2</sub> (газовый зазор между окнами менее 1 мм), позволяющей проводить регенерацию в токе газов при нагревании до 250°C.

Сорбция углекислого газа образцом K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>×1,5H<sub>2</sub>O из влажной смеси начинается с образования поверхностного бидентатного карбоната и бикарбоната калия. Дальнейшее поглощение CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>O протекает через образование промежуточных структур, наблюдаемых по появлению и росту в ИК спектре п.п., характеризующих ион HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

## PP-59

(п.п.  $\delta(\text{C-OH})=1260$ , и  $\nu^{\text{s}}(\text{COO}^-)=1435$ ,  $\nu^{\text{as}}(\text{COO}^-)=1660 \text{ см}^{-1}$ ), ион  $\text{H}_3\text{O}^+$  (1160, 1690 и  $3520 \text{ см}^{-1}$ ) и обезвоженный  $\text{K}_2\text{CO}_3$  ( $\nu^{\text{as}}(\text{COO}^-)=1315 \text{ см}^{-1}$ ) [3]. Концентрация промежуточных структур быстро нарастает в начальный период поглощения  $\text{CO}_2$ , а затем начинает медленно убывать в результате их перестройки с образованием  $\text{KHCO}_3$  (в ИК спектре появляются п.п.  $830, 990\text{-}1000 \text{ см}^{-1}$ ). Механизм сорбции можно выразить кинетической схемой, где образование гидрокарбоната калия существенно более медленный процесс, чем поглощение  $\text{CO}_2$  с образованием  $\text{HCO}_3^-$ :



Предложенный механизм позволяет объяснить влияние содержания кристаллогидратной воды в сорбente на его емкость. По-видимому, наиболее эффективное протекание реакции поглощения углекислого газа композитным сорбентом состава  $\text{K}_2\text{CO}_3 \times 1.5\text{H}_2\text{O}$  на носителе вызвано «преддиссоциационным» [4] состоянием воды в кристаллогидрате такого состава. При отсутствии достаточного количества кристаллизационной воды к приведенной выше схеме механизма добавляется стадия абсорбции  $\text{H}_2\text{O}$  из газовой фазы:  $\text{K}_2\text{CO}_3 + x\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{K}_2\text{CO}_3 \times x\text{H}_2\text{O}$ , которая лимитирует процесс в целом.

Обнаружено, что скорость формирования промежуточных соединений, и, соответственно, поглощения  $\text{CO}_2$ , значительно увеличивается при внесении  $\text{K}_2\text{CO}_3 \times 1.5\text{H}_2\text{O}$  в матрицу. В ряду исследованных образцов максимальную скорость показал карбонат калия, внесенный в поры  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , что, возможно, связано со структурой поверхности носителя, обеспечивающей высокую дисперсность соли и стабилизирующими промежуточные соединения. Показано, что количество поглощенного  $\text{CO}_2$  при достижении максимальной концентрации промежуточных структур, определяемой методом ИКС, хорошо коррелирует с динамической емкостью сорбента, измеренной в адсорбере проточного типа.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № 01-03-32437а.

## Литература

- [1] H. Hayashi, J. Taniuchi, N. Furuyashiki, et all // Ind. Eng. Chem. Res., 1998. V. 37. № 1. P. 185.
- [2] В.Е. Шаронов, Е.А. Тышцин, Э.М. Мороз, А.Г. Окунев, Ю.И. Аристов. // ЖПХ, 2001. Т. 74. № 3. С. 401.
- [3] J. Shen, R.D. Cortright, Y. Chen and J.A. Dumesic // J.Phys. Chem., 1994. V. 98. P. 8067.
- [4] В.Н. Макатун, Л.Н. Щеглов // Успехи Химии, 1972. Т. 41. № 11. С. 1937.

**ОСОБЕННОСТИ САМОДИФФУЗИИ ЖИДКОСТИ В ПОРИСТОЙ СРЕДЕ С  
ВЫСОКОРАЗВИТОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ**

**THE PECULIARITIES OF LIQUID SELF-DIFFUSION THROUGH POROUS  
MEDIA WITH HIGH-PERFORMANCE SURFACE**

**Двояшкин Н.К.**

**Dvoyashkin N.K.**

Альметьевский нефтяной институт  
ул. Ленина, 2, Альметьевск 423450, Россия  
Fax: (8553) 33-14-77; E-mail: Nar\_Dvoyashkin @ mail.ru

Исследование поведения молекул жидкости в пористых средах вообще и в средах с высокоразвитой поверхностью в частности актуально с точки зрения необходимости создания новых, более эффективных пористых неорганических материалов - катализаторов, адсорбентов и т.д. Весьма информативным методом в исследованиях такого рода является ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля (ИГМП), позволяющий из данных о трансляционных перемещениях молекул жидкости в условиях термодинамического равновесия (самодиффузии (СД)) извлекать обширную информацию об особенностях систем жидкость-пористая среда. Цель работы - посредством измерений коэффициентов самодиффузии (КСД) методом ЯМР ИГМП определить молекулярное состояние жидкости в пористой среде и структурные особенности последней. В качестве диффузанта использован один из предельных углеводородов - химически чистый тридекан. В качестве пористой среды - порошкообразные оксиды магния: промышленного изготовления (ГОСТ 4526-75) с величиной удельной поверхности  $S_1=8.4 \text{ м}^2/\text{г}$  и высокодисперсный - с  $S_1=225\text{м}^2/\text{г}$ , которые в дальнейшем удобно обозначать MgO(8.4) и MgO(225), соответственно. Образец MgO(225) получен гидратацией MgO(8.4) в растворе MgSO<sub>4</sub> с последующим прокаливанием Mg(OH)<sub>2</sub> при 774К. Величину  $S_1$  определяли методом БЭТ по адсорбции воздуха. Концентрации образцов определяли массовой долей диффузанта  $w_1$ , которая варьировалась в широких пределах - от 1,0 до нескольких процентов. Измеряемыми параметрами являлись форма диффузионных затуханий спинового эха A(g2) и эффективный коэффициент самодиффузии  $\langle D \rangle$ , который определялся по тангенсу угла наклона к начальному участку ( $g = 0$ ) кривой A(g2). Посредством измерений  $\langle D \rangle$  при различных концентрациях образцов и температурах измерения было установлено, что при определенных условиях - частичном заполнении жидкостью

## **PP-60**

порового пространства; достаточно высокой температуре измерений; достаточно высокой величине  $S_1$  - в поровом пространстве реализуется "усиленная" самодиффузия, характеризующаяся аномально высокими значениями измеренных  $\langle D \rangle$ . Детальное исследование этого эффекта показало, что "усиленная" диффузия представляет собой состояние, обусловленное быстрым молекулярным обменом между жидкостью и ее насыщенным паром, локализующимся при частичном заполнении пор в свободной от жидкости части порового пространства. Анализ формы диффузионных затуханий позволил заключить, что для оксидов магния промышленного изготовления характерна бипористая структура, представляющая собой совокупность внутрекристаллитных или первичных пор (пустоты между первичными кристалликами кубической формы, объединенные в устойчивую частицу существенно больших размеров - кристаллит) и межкристаллитные или вторичные поры (пустоты между этими кристаллитами). Что касается MgO(225), то форма зависимости  $A(g2)$  позволила говорить о высокой однородности этого образца, что, безусловно, должно быть обусловлено наличием у MgO(225) принципиально отличной от MgO(8,4) морфологии, возникающей при термической обработке гидроксида магния при указанных выше условиях. Эти результаты были проверены посредством электронномикроскопических исследований на порошках MgO(8,4) и MgO(225), которые позволили подтвердить полученные выводы по особенностям микроструктуры изученных оксидов магния.

**MUTUAL INFLUENCE OF RARE EARTH OXIDES IN METHANE OXIDATIVE COUPLING CATALYSIS**

**ВЗАЙМОВОЕ ВЛИЯНИЕ ОКСИДОВ РЭ В КАТАЛИЗЕ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДИМЕРИЗАЦИИ МЕТАНА**

**Dedov A.G., Loktev A.S., Kartasheva M.N., Parhomenko K.V., Filimonov I.N. and Moiseev I.I.**

**Дедов А.Г., Локтев А.С., Карташева М.Н., Пархоменко К.В., Филимонов И.Н. и Моисеев И.И.**

Gubkin Oil and Gas University, Leninskii pr., 65, Moscow, Russia  
E-mail: inorchem@gubkin.ru

Mixture of rare earth oxides were found to exhibit a synergistic effect in catalytic methane oxidative coupling. Raman spectra as well as XRD pattern revealed evidence for oxide-oxide interaction in the mixture.

Catalytic activity of series of individual rare earth oxides (REO) in oxidative coupling of methane (OCM) was compared with that of the mixtures of REO. Mixtures of the rare earth oxides produced as intermediate products in commercial RE metal preparation were studied in the OCM reaction. Light group of REO consisting of lanthana, praseodymia, neodymia and ceria, if amount of ceria does not exceed 5.5 % wt, showed efficiency comparable to that of the most active individual oxides. The REO mixture with initial ceria content of 55 % promoted with Li<sub>2</sub>O shows good efficiency in OCM reaction. Addition of 10 % wt of ceria to pure lanthana gives rise to the most active catalyst among the studied. Raman spectra as well as XRD pattern revealed evidence of oxide-oxide interaction between lanthana and ceria in this catalyst.

Molten magnesia supported mixture of lanthana and ceria with REO content of 1 % wt. also exhibited higher rate of C<sub>2+</sub> formation as compared to supported individual lanthana.

**Acknowledgements.**

The support of the Russian Foundation for Basic Research (Grant 01-03-32508), Russian Federal Program "Integracia" (Project A0072), Federal Program for Scientific Schools Supporting (Grant 00-15-97429), Scientific Program of RAS "Fundamentals of Energochemical Technologies", Joint-Stock Company "Gasprom" are gratefully acknowledged. The authors would like to thank Dr. A.K.Selivanovskij for supplying RE materials. Special thanks to Prof. A.Abuokais and Prof. J.-F.Lamonier for fruitful collaboration.

**МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ СИСТЕМ ZnO-ПЕНТАСИЛ —  
КАТАЛИЗАТОРОВ АРОМАТИЗАЦИИ ЭТАНА, ПОЛУЧЕННЫХ  
ПО РЕАКЦИИ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ**

**THE MECHANISM OF THE FORMATION OF ETHANE AROMATIZATION ZnO-  
PENTASIL CATALYST PREPARED BY SOLID-STATE REACTION**

**Дергачев А.А., Мишин И.В., Костина В.А., Крылова М.В. и Лапидус А.Л.**  
**Dergachev A.A., Mishin I.V., Kostina V.A., Krylova M.V. and Lapidus A.L.**

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН  
 Ленинский проспект, 47, Москва 119991, Россия  
 Телефакс: (8-095) 135-53-28; E-mail: SEKRETARY @ ioc.ac.ru  
 Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина  
 Ленинский проспект, 65, Москва 119991, Россия

With the use of IR-spectroscopy and X-ray powder diffraction the solid-state interaction of ZnO with pentasil type zeolites is investigated and the mechanism of aromatization of C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> paraffins is proposed.

Одним из перспективных способов приготовления металлоконтактных цеолитов является введение элементов-модификаторов путем твердофазного взаимодействия солей или оксидов металлов с цеолитной матрицей [1].

В докладе приведены результаты изучения закономерностей взаимодействия цеолитов семейства пентасила и ZnO с применением методов рентгенофазового анализа и ИК-спектроскопии и сопоставления каталитической активности Zn-пентасилов, полученных различными способами, в ароматизации этана и изобутана.

Показано, что в результате твердофазного взаимодействия ZnO с элементами структуры пентасила формируются каталитические системы, проявляющие высокую активность и селективность в ароматизации парафинов C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>. Установлено, что под воздействием водорода и реакционной среды изменяется состояние цинка в катализаторах ZnO+пентасил, что выражается в разрушении кристаллической фазы массивного оксида цинка и формировании в каналах цеолита сильных апротонных кислотных центров, содержащих атомы цинка и ответственных за отрыв гидрид-ионов от молекул парафинов – ключевой стадии ароматизации низкомолекулярных алканов. Предполагается промежуточное образование полуgidридных форм типа [Zn-H]<sup>+</sup>, их топохимическая миграция к мостиковым гидроксилам цеолита с последующим формированием Zn-содержащих апротонных кислотных центров за счет взаимодействия этих интермедиатов с протонными кислотными центрами пентасила.

[1] А.В.Кучеров, А.А.Слинкин, Успехи химии, 61 (1992) 1687.

**МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАЛЬЦИЙ-ФОСФАТНЫХ  
КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ РЕАКЦИЙ РАЗЛОЖЕНИЯ 1,3-ДИОКСАНОВ И  
ДЕГИДРАТАЦИИ ТРЕТИЧНЫХ СПИРТОВ**

**HETEROGENEOUS CALCIUM PHOSPHATES CATALYST FOR 1,3-DIOXANE  
DESTRUCTION AND TERT-ALCOHOLS DEHYDRATION - MECHANISM OF  
FORMATION**

Дыкман А.С.

Dyckman A.S.

АООТ ВНИИНефтехим, Железнодорожный пр.40, Санкт-Петербург, Россия  
Факс 3900092; E-mail: office@ehim.spb.su

1,3-dioxanes and tertiary alcohols cleavage over deficient hydroxylapatite was investigated. Investigated the relationship between acidic centers nature and main cleavage process direction. Investigated the behavior of the catalyst during operation in industrial conditions.

4,4-диметил-1,3-диоксан (ДМД) является промежуточным продуктом промышленного процесса производства изопрена из изобутилена и формальдегида. В значительной степени экономичность процесса определяется эффективностью стадии гетерогенно-катализитического разложения ДМД в изопрен.

По всей вероятности, разложение диоксанового цикла может происходить как на Бренстедовских (B) так и на Льюисовских (L) кислотных центрах гетерогенного катализатора. Очевидно, селективное разложение ДМД с образованием изопрена осуществляется при распаде молекулы по С-О связям. Поэтому наиболее эффективно этот процесс должен осуществляться с участием B-центров, поскольку на них преобладает хемосорбция диоксана основными О-атомами. Разложение ДМД может происходить и на Льюисовских (L)-центрах, однако на L-центрах предпочтительно расщепляются С-С связи и на них процесс начинает протекать неселективно - с образованием изобутилена и кокса. По-видимому, эффективность процесса разложения ДМД в изопрен преимущественно определяется наличием и количеством B-центров, предоставляемых кислотным катализатором.

С целью разработки эффективных катализаторов с регулируемыми свойствами на основе кальций-фосфатов проведено изучение применяемых в процессе синтеза изопрена дефектных гидроксилапатитов кальция (ДГАК), имеющих недостаток ("дефект") по кальцию в структуре гидроксилапатита. Чем меньше  $\text{CaO}/\text{P}_2\text{O}_5$ (мол) тем

## **PP-63**

больше "дефектность" ДГАК. Синтезированные катализаторы ДГКА изучались совместным применением химических и рентгенографических методов анализа, ртутной порометрии и ИК-спектроскопии. В результате была установлена структура ДГАК описываемая формулой:  $\text{Ca}_{10-x}\text{H}_x(\text{PO}_4)_{6-x}(\text{OH})_{2-x}$ , где  $0 < x < 2$ , при этом для сохранения баланса зарядов вместо отсутствующего иона кальция в решетку включается протон и уходит гидроксил-анион.

Установлено, что группы  $\text{HPO}_4^{2-}$  в составе ДГАК при сушке и прокалке конденсируются с образованием полифосфатионов. Было показано, что в присутствии водяного пара при повышенных температурах из полифосфат-ионов образуется фосфорная кислота, причем количество кислоты возрастает с повышением количества полифосфатов, и, соответственно, с увеличением "дефектности" образца катализатора. Каталитическая активность (A) и селективность (S) катализатора в реакции расщепления ДМД в изопрен возрастает симбатно количеству образующейся кислоты (количеству В-центров).

Эти наблюдения были подтверждены при исследовании A и S ДГАК в процессе дегидратации третичных спиртов - trimетилкарбинола и диметилфенилкарбинола.

На основании всего вышесказанного и изучения свойств ДГАК в различных условиях были разработаны основные принципы формирования кальций-фосфатных катализаторов определенной структуры с регулируемыми кислотными свойствами и обладающими набором оптимальных активных реакционных центров, на которых и происходит разложение ДМД, дегидратация третичных спиртов и т.д. Были отработаны методы синтеза наиболее эффективных катализаторов, к которым относятся ДГАК максимальной "дефектности", обеспечивающих присутствие в его составе максимально возможного количества кислых фосфат-ионов и, следовательно, В-центров. Разработанная концепция позволила создать серию эффективных катализаторов с добавками различных модификаторов, улучшающих определенные технические характеристики процесса синтеза изопрена и дегидратации спиртов.

**ДЕГИДРИРОВАНИЕ СПИРТОВ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРОВ НА  
ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НОСИТЕЛЕЙ**

**DEHYDROGENATION OF ALCOHOLS IN THE PRESENCE OF CATALYSTS ON  
THE BASE OF DIFFERENT CARBON SUPPORTS**

**Егорова Е.В., Ряшенцева М.А.\*, Трусов А.И., Гуреева А.Ю. и Антонюк С.Н.**

**Egorova E.V., Ryashentseva M.A.\*, Trusov A.I., Gureeva A.Yu. and Antonyuk S.N.**

Московская государственная академия тонкой химической технологии  
им. М.В. Ломоносова

Проспект Вернадского 86, Москва 117571, Россия

Факс: (095) 434-87-11; E-mail: nhsigt@unesco.mitht.rssi.ru

\*Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН

Факс: (095) 135-53-28; E-mail: secretary @ioc.ac.ru

Process of dehydrogenation of methanol and isopropanol was studied in presence of Cu- and Re-containing catalysts on different carbon supports. It was shown the influence of supports and active components of the catalysts on chemistry of the processes of alcohols conversion.

В работе изучались процессы дегидрирования метилового и изопропилового спирта в присутствии низкопроцентных Cu- и Re-содержащих катализаторов на основе углеродных носителей. Проводилось исследование влияния активного компонента, природы носителя и условий процесса на направления превращений метанола и изопропанола (ИПС). Изучение процессов дегидрирования данных спиртов может дать ценную информацию о влиянии различных параметров на каталитическую реакцию. Кроме того, процесс каталитического дегидрирования метанола является перспективным способом синтеза метилового эфира муравьиной кислоты (МФ), который благодаря своей высокой реакционной способности может стать важным звеном в процессах получения ряда ценных химических продуктов.

Большое влияние на активность и селективность гетерогенных катализаторов оказывает природа носителя. В качестве носителей использовали активированный уголь марки СКТ; углеродный композиционный материал Сибунит и деметаллизированный углерод волокнисто-трубчатой структуры (ДВУ).

Результаты проведенных исследований показывают, что на углеродном носителе Сибунит, в диапазоне температур 150–350 °C, превращение метанола практически не происходит, а при дальнейшем повышении температуры в продуктах наблюдается появление незначительных количеств диметилового эфира (ДМЭ), CO, CO<sub>2</sub> и H<sub>2</sub>. Наличие эфира обусловлено протеканием реакции дегидратации метилового спирта.

## РР-64

Появление оксидов углерода и водорода может быть связано с протеканием реакций разложения и паровой конверсии метанола. На активированном угле марки СКТ за счет протекания реакции дегидрирования метанола образуется МФ. В продуктах содержится значительное количество ДМЭ. При температуре выше 350 °С в результате взаимодействия CO и разложения МФ образуется метан. При проведении процесса в присутствии ДВУ в области низких температур в продуктах реакции обнаружены МФ, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub> и CO<sub>2</sub>. При температурах выше 300 °С в продуктах реакции содержится значительное количество CH<sub>4</sub>. Стехиометрический анализ показал, что в данном случае в продуктах содержится избыточное количество H<sub>2</sub>, часть которого расходуется на образование CH<sub>4</sub>. Этот факт может быть связан с высокой адсорбционной емкостью ДВУ по H<sub>2</sub>. Подобные свойства носителя могут оказать благотворное влияние на стабильность катализатора, поддерживая активный компонент в восстановленном состоянии.

Изучение процесса разложения метанола в присутствии Cu- и Re-содержащих катализаторов показало, что в зависимости от введенного металла меняются направления превращений продуктов реакции. Так, в присутствии Cu-содержащего катализатора протекает реакция декарбонилирования, в продуктах содержатся метanol и CO в соотношении, близком к стехиометрическому соотношению данных веществ при протекании реакции декарбонилирования МФ. При внесении Re метанол разлагается с образованием CO и H<sub>2</sub> в стехиометрическом соотношении.

Дегидрирование изопропилового спирта в присутствии моно- и биметаллических Cu-Re-катализаторов на основе Сибунита приводит к образованию ацетона. Кроме того, протекает реакция дегидратации ИПС с образованием пропилена и воды.

Было установлено, что Re обладает большей дегидрирующей активностью, чем Cu. Введение Re в Cu-содержащий катализатор приводит к повышению его дегидрирующей активности. При повышении температуры преобладает реакция дегидратации ИПС.

В превращении изопропилового спирта было изучено влияние концентрации Re в катализаторе. При введении 0,25 % Re в образец 2% Cu/Сибунит конверсия ИПС возрастает в 1,4 раза, селективность по ацетону повышается от 76,6 до 85,0 %. Повышение концентрации Re приводит к повышению дегидрирующей активности образца, но при этом усиливается протекание реакции дегидратации. Кроме того, добавка рения способствует повышению стабильности Cu-содержащего катализатора.

**КИНЕТИЧЕСКОЕ И КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ  
ВЛИЯНИЯ ПРИРОДЫ МЕТАЛЛА И pH СРЕДЫ НА ПРОЦЕСС  
КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ СУЛЬФИТА НАТРИЯ КИСЛОРОДОМ**

**KINETIC AND QUANTUM-CHEMICAL EXAMINATION OF INFLUENCE OF THE  
NATURE OF METAL AND pH OF MEDIUM ON THE PROCESS OF CATALYTIC  
OXIDATION OF SODIUM SULPHITE BY OXYGEN**

**Емельянова В.С., Юлдашева Г.А., Жубанов К.А и Шакиева Т.В.**

**Emelyanova V.S., Yuldasheva G.A., Zhubanov K.A. and Shakieva T.V.**

Научно-исследовательский институт новых химических технологий и материалов,  
Казахский национальный университет им. Аль-Фараби, Республика Казахстан  
ул.Карасай-Батыра, 94а, Алматы 480012, Республика Казахстан  
E-mail: bobm@nursat.kz

Within the framework of a semiempirical method PM3 the mechanism of a catalytic oxidizing of sulphite of sodium by oxygen is offered. It is shown, that a limiting stage is the formation oxygenated complex. The formation of oxygenated complex goes with heat evolution. The greater is the degree of the O-O bond attenuation, the more is the energy gain. It is shown, that a nature of metal and the pH of medium influence the velocity of a limiting stage and O-O bond attenuation. Within the framework of a method ZINDO/S the calculation of allocation of electronic density in oxygenated complexes is carried out. The quantitative characteristic of a delocalization of electronic density along binding  $\pi_u$ -orbital of a molecule of oxygen may be  $W\pi_u$ . It is set, that there is antibate dependence between the length of O-O bond and  $W\pi_u$ .

Проведено кинетическое и квантово-химическое исследование влияния природы металла и pH-среды на процесс каталитического окисления сульфита натрия кислородом в присутствии аммиакатов кобальта, никеля, марганца, железа.

В рамках полуэмпирического метода РМЗ предложен механизм реакции. На первой - лимитирующей стадии- образуется оксигенированный комплекс, в котором наблюдается ослабление О-О связи. На второй - активированный комплекс с виртуальной четвертой S-O связью. На третьей стадии реакции один из атомов кислорода становится центром электрофильной атаки для сульфит-ионов, при этом связь О–О рвется окончательно. Показано, что образование оксигенированного комплекса идет с выделением теплоты. Энергии, выделенной на первой стадии, достаточно для образования активированного комплекса.

Процесс оксигенации носит обратимый характер, поэтому, чем больше выигрыш в энергии ( $\Delta E$ ), тем сильнее равновесие сдвигается в сторону связывания кислорода. Между константой скорости реакции и  $\Delta E$  наблюдается симбатная зависимость.

## PP-65

Расчеты показали, что в оксигенированных амиакатах кобальта, никеля, марганца, железа основной выигрыш в энергии достигается за счет ослабления связи О-О:

Исследование методом ZINDO/S характера заполнения MO свидетельствует о том, что в оксигенированных комплексах может наблюдаться перекрывание d-орбиталей металла не только с разрыхляющей  $\pi_g$ -орбиталью, но и со связующей  $\pi_u$ -орбиталью молекулы кислорода.

В рамках метода ZINDO/S рассчитаны значения электронной плотности на разрыхляющих  $\pi_g$  и связующих  $\pi_u$ -орбиталях, и коэффициенты Виберга ( $W\pi_u$ ) для связи О-О, только с учетом связующих  $\pi_u$ -орбиталей.

Расчеты показывают, что между значением электронной плотности на связующих  $\pi_u$ -орбиталях молекулы кислорода и  $\Delta E$  процесса оксигенации наблюдается антибатная зависимость, в то время как наибольший перенос электронной плотности на разрыхляющие  $\pi_g$ -орбитали не всегда соответствует наибольшему  $\Delta E$ .

Вероятно, это связано с тем, что заряды на атомы молекулы кислорода переносятся неравномерно, и наличие  $\pi_u$ -орбитали обеспечивает выравнивание заряда вдоль О-О связи. Количественной характеристикой делокализации заряда вдоль связи О-О можно считать коэффициент Виберга  $W\pi_u$ .

Изменение  $W\pi_u$  хорошо коррелирует с изменением активности металлов и хорошо отражает влияние лигантов и pH среды на каталитическую активность комплексов. Между длинной связи О-О и  $W\pi_u$ , наблюдается антибатная зависимость.

Расчеты проведены с помощью пакета HyperChem, Release 5.0 for Windows (HyperCube Inc., 1996).

**ВЛИЯНИЕ АЦЕТОНИТРИЛА НА ПРОЦЕСС ОКИСЛЕНИЯ ДИОКСИДА СЕРЫ  
КИСЛОРОДОМ В ПРИСУТСТВИИ ЗАКРЕПЛЕННЫХ НА ПОЛИАКРИЛОВУЮ  
КИСЛОТУ КОМПЛЕКСОВ КОБАЛЬТА**

**INFLUENCE OF ACETONITRILE ON THE PROCESS OF AN OXIDATION OF  
SULFUR DIOXIDE BY OXYGEN AT THE PRESENCE OF COBALT COMPLEXES,  
ANCHORED ON POLYACRYLIC ACID**

**Емельянова В.С., Юлдашева Г.А., Жубанов К.А., Карамурзин Б.О. и  
Жалимбетова Б.К.**

**Emelyanova V.S., Yuldasheva G.A., Zhubanov K.A., Karamyrzin B.O. and  
Zhalimbetoba B.K.**

Научно-исследовательский институт новых химических технологий и материалов,  
Казахский национальный университет им. Аль-Фараби, Республика Казахстан.  
ул. Карасай-Батыра, 94а, Алматы 480012, Республика Казахстан  
E-mail: bobm@nursat.kz

Kinetic and quantum-chemical methods were used to study the influence of electronic structure of acetonitrile on the process of an oxidation of sulfur dioxide by oxygen. Within the framework of a method PM3 the mechanism of reaction is studied. It is shown, that in a solution acetonitrile-water the molecule of acetonitrile enters the first solvate shell of the molecules of a catalytic complex. Higher in comparison with water catalytic activity of acetonitrile is caused by a delocalization of  $\pi$ -bond of C-N group in oxygenated complex.

Проведено кинетическое и квантово-химическое исследование влияние ацетонитрила на процесс каталитического окисления  $SO_3^{2-}$  до  $SO_4^{2-}$  на комплексах кобальта, закрепленных на полиакриловую кислоту (ПАК).

В рамках полуэмпирического метода РМЗ проведен расчет пространственного и электронного строения промежуточных состояний реакции каталитического окисления  $SO_3^{2-}$  кислородом до  $SO_4^{2-}$ .

Первая, медленная лимитирующая стадия, - стадия образования оксигенированного комплекса. В оксигенированном комплексе наблюдается перенос электронной плотности с d-орбиталей металла на  $\pi_g$ -НСМО орбитали молекулы кислорода, вследствие чего на атомах кислорода появляется довольно большой отрицательный заряд, а связь O-O ослабляется. Показано, что в растворе ацетонитрил-вода одна молекула ацетонитрила входит в первую сольватную оболочку оксигенированного комплекса, при этом есть такое положение молекулы растворителя в пространстве, которое обеспечивает максимальное перекрывание  $\pi$ -связей нитрильной группы с d-орбиталями кобальта и  $\pi$ -орбиталями молекулы кислорода. Распределение зарядов в таком комплексе свидетельствует о сильной делокализации  $\pi$ -плотности нитрильной

## PP-66

группы вдоль соответствующих координационных связей. Это обуславливает большую, по сравнению с водой, катализическую активность ацетонитрила. Вторая стадия - стадия образования активированного комплекса с четвертой виртуальной S-O связью, может идти или через комплекс с наряженным четырехчленным циклом, или один из атомов молекулы кислорода может стать центром электрофильной атаки для сульфит ионов, находящихся в растворе. На этой стадии отрицательный заряд на атомах O<sub>2</sub> еще увеличивается и связь O-O рвется окончательно. Низкотемпературный режим реакции обеспечивается, вероятно, тем, что энергии выделенной на первой стадии достаточно для образования активированного комплекса.

Процесс оксигенации носит обратимый характер, поэтому чем больше энергия стабилизации оксигенированного комплекса, тем сильнее равновесие должно сдвигаться в сторону его образования. Между ΔE и константами скорости k существует симбатная зависимость.

Расчеты проведены с помощью пакета HyperChem, Release 5.0 for Windows (HyperCube Inc., 1996).

**ZEOLITES ZSM-5 CONTAINING RARE EARTH-IONS AS CATALYSTS FOR  
ORTHO-PARA CONVERSION OF H<sub>2</sub> AND H<sub>2</sub> – D<sub>2</sub> EXCHANGE**

**ЦЕОЛИТЫ ZSM-5, СОДЕРЖАЩИЕ ИОНЫ РЭМ, КАК КАТАЛИЗАТОРЫ  
ОРТО-ПАРА КОНВЕРСИИ H<sub>2</sub> И H<sub>2</sub> – D<sub>2</sub> ОБМЕНА**

**Zhavoronkova K.N. and Boeva O.A.**

**Жаворонкова К.Н. и Боева О.А.**

Russian Chemical-Technological Mendeleev University,

Miusskaya sq., 9, Moscow, A-47, 125047, Russia

Fax: 7 (095) 200-4204, 7 (095) 490-7523; E-mail: lija7@cityline.ru.

Zeolites ZSM-5 containing RE-ions has been investigated as possible catalysts for ortho-para conversion of H<sub>2</sub> at 77 K. It was found that after standard treatment of samples o-p conversion on some Ln/ZSM-5 (where Ln is Y, La, Sm, Ce, Pr, Nd) proceeds not by a magnetic mechanism, but by a chemical one. H<sub>2</sub>-D<sub>2</sub> exchange investigated on Ln/ZSM-5 also proceeds at 77 K and over range 573–77 K, the kinetic being similar to that on pure REM-films. These facts confirm that ions of Ln are reducing to metals during the treatment.

**Introduction.** The simplest reactions - ortho-para conversion of H<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>-D<sub>2</sub> exchange are used widely as the model ones for investigation and comparing of catalytic properties of different types of catalysts. In this work these reactions were used for investigation of zeolite ZSM-5 with rare earth ions deposited.

**Experimental.** Research was carried out in the glass High vacuum installation. Kinetic studies of reactions were made by static method in constant volume reactor at p=0,5 Torr with analysis by Pirani gauge. Metal ions in amount of 2% mass have been deposited on zeolite taken in NH<sub>4</sub><sup>+</sup> -form. The samples (1-4 mg) in the form of powder were placed as a thin layer on the plane bottom of the reactor and exposed to the standard treatment: 1) the sample was evacuated at 673 K for 3 hours (NH<sub>4</sub><sup>+</sup> decomposed and H<sup>+</sup> form becomes), 2) after this the sample was heated at 673 K in H<sub>2</sub> or H<sub>2</sub>+D<sub>2</sub> (p=1Torr) for 1-3 hours and then again evacuated at the same temperature till p=10<sup>-6</sup> Torr. Specific catalytic activities are given by:

K<sup>\*</sup><sub>sp</sub>=k<sub>0</sub>N/m, molecule g<sup>-1</sup>c<sup>-1</sup>, K<sub>sp</sub>=k<sub>0</sub>N/S<sub>a</sub> = K<sup>\*</sup><sub>sp</sub>10<sup>-4</sup>/8,8 , molecule cm<sup>-2</sup> c<sup>-1</sup>, where k<sub>0</sub> – the first order kinetic constant, m – mass of the sample, g, N – the number of hydrogen molecules in the reaction volume, S<sub>a</sub> – the active surface, calculated from S<sub>sp</sub> of ZSM-5 (440m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>) and 2%mass of metal.

**Results and Discussion.** Results of the study of o-p conversion at 77K on samples Ln/ZSM-5 can be understood only being compared with that found on the rare earth metal films evaporated in high vacuum [1]. The results are shown on fig.1 as lg K<sub>sp</sub> against lg M<sub>a</sub> (M<sub>a</sub> – atomic magnetic moment of REM – Bore magnetons). Line 1 is the result of calculation of absolute rate of o-p conversion based on the vibration model of magnetic mechanism of conversion [2]. Black points around this line are the experimental means of K<sub>sp</sub> for metal films on which o-p conversion goes by the magnetic mechanism. Line 1' demonstrates that 5

## PP-67

points fall out from this dependence: on Sc, Y, La, Yb and Lu - films the chemical mechanism (Eley) prevails, which depends on chemisorbed H-atoms, because of the very small values of magnetic moments of this metals. Results of the present work placed on fig 1 (white-points) show that: 1) high magnetic metals - Er, Tb and Dy on ZSM-5 have K<sub>sp</sub> which is placed just on line 1 demonstrating magnetic mechanism of conversion; 2) values of K<sub>sp</sub> not only of La and Y, but even Sm, Ce, Nd, Pr on ZSM-5 demonstrate the absence of the dependence on M<sub>a</sub>, line 2 is quite like line 1', but 50-70 times higher. It means that conversion goes by chemical mechanism.

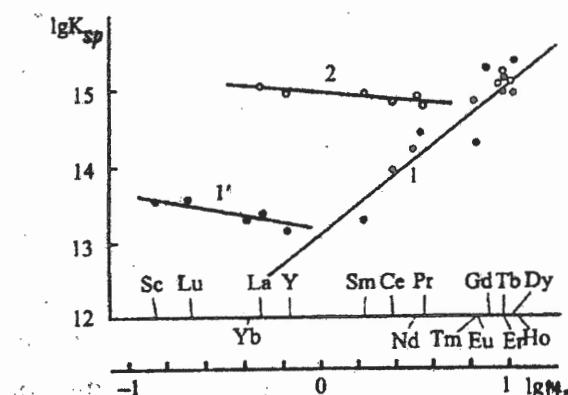


Fig.1.lg K<sub>sp</sub> of REM-films (●) and samples of Ln/ZSM-5 (○) against lgM<sub>a</sub>. Line 1 is the magnetic mechanism, line1' and 2 – the chemical mechanism (Eley).

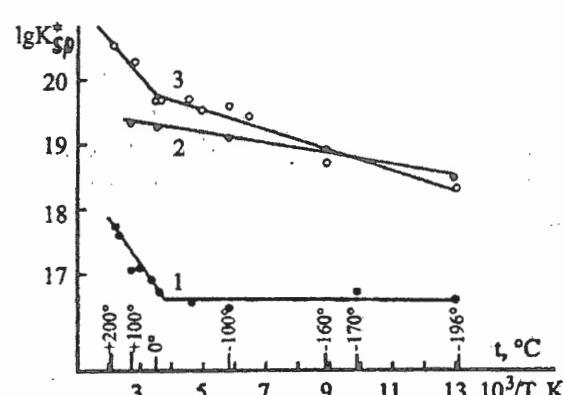


Fig.2.Temperature dependence of K<sub>sp</sub> for H<sup>+</sup>/ZSM-5(1), Ce/ZSM-5(2),Pr/ZSM-5(3). in reaction of H<sub>2</sub>-D<sub>2</sub> exchange.

These results are very much surprising because the chemical mechanism is impossible on ions of metals at such low temperature [3]. The chemical mechanism of conversion would be confirmed if H<sub>2</sub>-D<sub>2</sub> exchange appears to realize on this objects. Results of the investigation of this reaction are shown on fig.2 as LgK<sub>sp</sub> against 1/T for H<sup>+</sup>-ZSM-5), Ce/ZSM-5 (2) and Pr/ZSM-5 (3). It is seen that Hz-Di exchange goes in wide temperature interval including 77 K. Activation energy E<sub>a</sub> is about 3.2 kJ/mol for Pr and 1.5kJ/mol for Ce on ZSM-5. Such character of temperature dependence of K<sub>sp</sub> is typical for Eley mechanism [4]. Evidently that both reactions have the same mechanism, and they proceed not on Ln ions but on a reduced form which is able to chemisorb hydrogen. K<sub>sp</sub> of I-T/ZSM-5 is markedly lower, than K<sub>sp</sub> of Pr and Ce, but this catalyst is rather active even at 77 K and the character of the temperature dependence of K<sub>sp</sub> is the same, (E<sub>i</sub> is near 0). This fact can be explained by the assumption that H-atoms of zeolite take part in formation of the active complex of Eley-Riedel mechanism. K<sub>sp</sub> for o-p conversion of La, Y, Sm deposited on ZSM-5 is 50-70 times higher than that of La, Y, Sm films. It means that zeolite somehow influences on the catalytic activity of metals making chemical mechanism more profitable then magnetic even for Pr and Nd.

### References

- [1] K.N.Zhavoronkova, A.V.Peshkov//Doklady Akademii Nauk SSSR, 1979, v246, N6, P.1395.
- [2] D.R.Pearce, P.C.Richardson, R.Rudham// Proc.Roy Soc.,1969, A.310 P.121.
- [3] D.R.Ashmead, D.D.Eley, R.Rudham // J.Catalysis, 1964, 3, P.280.
- [4] K.N.Zhavoronkova, O.A.Boeva// The 2-nd Intern. Memor. G.K.Boreskov Conf, 1997, Abstr.,part2,P.153.

**РАЗРАБОТКА ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ОСНОВ ЭКСТРУЗИОННОГО ПОЛУЧЕНИЯ  
 $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  КАТАЛИЗАТОРОВ**

**DEVELOPMENT OF A THEORETICAL BASIS OF  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  CATALYSTS  
 PRODUCTION BY EXTRUSION**

**Женса А.В., Кольцова Э.М., Петропавловский И.А., Костюченко В.В. и Филиппин В.А.  
Jensa A.V., Koltsova E.M., Petropavlovskiy I.A., Kostutchenko V.V. and Filippin V.A.**

Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева,  
 Миусская пл., 9. Москва 125047, Россия  
 Тел.: 978-6589; E-mail: kolts@muctr.edu.ru

Mathematical model was developed for the stage of catalyst paste preparation, consisting of two phases: continuous (polyvinyl alcohol and methyl cellulose) and dispersed (particles of  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  powder). The mathematical model allows calculation of solvate films thickness and volume content of a dispersed phase at any moment of time. Functional dependencies were found, which bound the solvate film thickness and volume content of a dispersed phase with plastic strength and viscosity of catalyst pastes. The mathematical model allowed to obtain the optimum concentrations of components of continuous and dispersed phases, which have an influence on the properties of an  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  catalyst.

Данная работа посвящена разработке математических моделей стадий приготовления и экструзионного формования катализаторных паст, которое состоит из нескольких стадий: 1) смешения твердого носителя ( $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ) с водными растворами полимеров: поливинилового спирта (ПВС) и метилцеллюлозы (МЦ); 2) вылеживания приготовленной пасты в течение суток; 3) формования катализаторной пасты в поршневом экструдере; 4) сушки экструдата при температуре 110°C; 5) прокалки экструдата при температуре 500°C.

На стадии приготовления пасты в смесителе рассматривается многокомпонентная двухфазная система. Первая фаза – сплошная, вторая фаза – твердая (частицы оксида железа  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ). Компонентами сплошной фазы являются вода и водорастворимые полимеры (ПВС и МЦ). Полагаем, что в процессе смешения частицы оксида железа покрываются адсорбционно-сольватной оболочкой, свойства которой зависят от исходного состава сплошной фазы. Математическая модель стадии приготовления катализаторной пасты содержит следующие уравнения: - уравнение баланса числа частиц  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ , предсказывающее в любой момент времени смешения и вылеживания число частиц, обладающих сольватной оболочкой и определяющее средний размер сольватной оболочки; - зависимость для скорости роста объема сольватной оболочки; - изменение массы частиц твердой фазы за счет адсорбции веществ из сплошной фазы;

## РР-68

- уравнение изменения плотности сплошной фазы; - уравнение изменения концентрации свободной, несвязанной влаги; уравнения изменения концентраций i-х компонентов сплошной фазы: - соотношение для объемного содержания твердой фазы

При сопоставлении данных, рассчитанных по математической модели (объемное содержание твердой фазы с учетом наличия сольватных оболочек, средние значения толщин сольватных оболочек) и реологических, деформационных показателей паст, полученных экспериментально, были определены функциональные зависимости:

- для пластической прочности:

$$P_m = 10^3 \exp(-14,792 + 1,77 \cdot 10^6 h + 8,1 \cdot 10^{12} h^2 + 15,207\alpha_2 + 61,113\alpha_2^2 - 2,547 \cdot 10^7 h\alpha_2), \quad (1)$$

- для вязкости катализаторной пасты:  $\eta = \eta_0 \exp(98\alpha_2 - 36,8) \left( \frac{45,12 \cdot 10^{-7}}{h} - 3,7 \right), \quad (2)$

- для эластичности катализаторной пасты:

$$\lambda = 4,935 + 3,4C_1^{0,6} + 0,236C_2^{0,6} - 2,524\alpha_2 - 0,369h. \quad (3)$$

Таким образом, для всех установленных зависимостей прослеживается влияние толщины сольватной оболочки, значение которой зависит от природы и концентрации компонентов сплошной фазы. Так, увеличение объемного содержания твердой фазы приводит к увеличению значений пластической прочности и вязкости; увеличение толщины сольватной оболочки приводит к увеличению пластической прочности и уменьшению вязкости пасты.

Используя уравнения движения пасты, неразрывности потока и реологическое уравнение для неильтоновской жидкости, нами была разработана математическая модель течения экструдата через формующий канал фильеры, на основе которой была получена зависимость между давлением экструзии и средней скоростью течения экструдата:

$$P = (\sigma_0 + \alpha V_{cp}^n) \ln \left( \frac{S_0}{S} \right) + \frac{4 \left( \exp(98\alpha_2 - 36,8) \left( \frac{0,129}{h} - 0,01 \right) \right) L}{D} \left[ V_{cp} (1-a) \frac{6n+2}{nD} \right]^n. \quad (4)$$

Работа поддерживалась грантами международного фонда INTAS № 97-30770, "Ведущая научная школа" № 00-15-99009 и РФФИ № 02-03-32215.

**МЕХАНИЗМ КАРБОНИЛИРОВАНИЯ АРИЛГАЛОГЕНИДОВ С  
ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ  
МОДИФИЦИРОВАННОГО КАРБОНИЛА КОБАЛЬТА**

**MECHANISM OF ARYL HALIDES CARBONYLATION OVER THE CATALYSTS  
BASED ON MODIFIED COBALT CARBONYL**

**Жеско Т.Е., Боярский В.П., Ланина С.А. и Никифоров В.А.**

**Zhesko T.E., Boyarsky V.P., Lanina S.A. and Nikiforov V.A.**

АООТ ВНИИНефтехим, Железнодорожный 40, Санкт-Петербург, 193148, Россия

Санкт-Петербургский государственный университет, Отделение химии,

Университетский пр., 2, 198904, Петродворец

Tel/Fax: 812-5604534; E-mail: zhesko@mail.spbniit.ru

Aryl halides carbonylation was studied with new modified cobalt catalysts. Epoxides were used to activate the catalyst. Aryl halides were carbonylated via anion-radical mechanism. One-electrone acceptors (nitrocompounds, quinones, and some polyhalogenated compounds) inhibited this reaction.

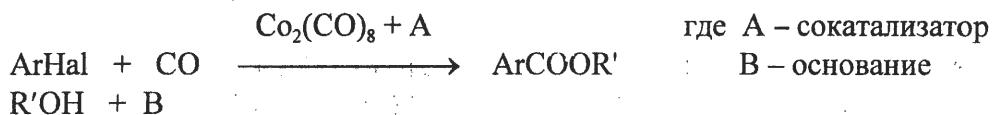
Синтез широкого круга ароматических кислот карбонилированием арилгалогенидов в мягких условиях с использованием относительно недорогих и доступных катализаторов представляет большой практический интерес, поскольку эти продукты являются распространенным сырьем в производстве фармацевтических препаратов, красителей, средств защиты растений, жидких кристаллов, мономеров для синтеза термопластов.

Карбонилирование жирноароматического галогенида - бензилхлорида - с образованием эфира фенилуксусной кислоты осуществляется в мягких условиях в спиртово-щелочной среде, при этом активация галогенида происходит в результате реакции нуклеофильного замещения галогена на анион  $\text{Co}(\text{CO})_4^-$ . Однако арилгалогениды, даже относительно активные - бромбензол и  $\alpha$ -хлорнафталин - в этих же условиях не реакционноспособны. Это подтверждает известный факт, что арилгалогениды практически инертны к реакциям нуклеофильного замещения.

Активация арилгалогенидов в реакциях карбонилирования с использованием карбонила кобальта возможна в присутствии сокатализаторов, в качестве которых могут быть использованы алкилгалогениды, а также галогенгидрины и эпоксиды. Новые катализитические системы на основе модифицированного эпоксидами карбонила кобальта [1] способны активировать в реакциях карбонилирования малоактивные арилгалогениды в исключительно мягких условиях при давлении окиси углерода 1 атм

## PP-69

и температуре 60° С и позволяют получить с высоким выходом большой спектр ароматических карбоновых кислот:



Анализ стадии активации арилгалогенида дает основание полагать, что активация ArHal осуществляется по механизму ароматического нуклеофильного замещения. В данном случае мы имеем дело с образованием в реакционной среде "in situ" очень высокореакционноспособного алкилкобальткарбонильного аниона.

О нуклеофильном характере каталитической частицы, активирующей ArHal, свидетельствует ускорение процесса карбонилирования электроноакцепторными заместителями в арилгалогениде и торможение реакции акцепторным заместителем в молекуле сокатализатора, тогда как электронодонорный заместитель в сокатализаторе увеличивает активность каталитической системы.

Полученные данные по хемо- и стереоселективности карбонилирования различных субстратов позволяют говорить о том, что карбонилирование арилгалогенидов в присутствии алкилкобальтовых комплексов в спиртово-щелочной среде протекает по анион-радикальному механизму ( $S_{RN} = 1$ ).

В пользу этого вывода свидетельствуют и результаты, полученные при использовании в качестве субстратов одноэлектронных акцепторов - *p*-бромнитробензола и 1-хлорантрахинона. Эти соединения не только сами не вступают в реакцию, но и являются ингибиторами карбонилирования других субстратов (наряду с нитробензолом и антрахиноном). Такое же ингибирующее воздействие оказывает и октахлорнафталин.

Новое развитие исследования таких систем получило в связи с тем, что они оказались эффективны при обезвреживании и утилизации химически инертных липофильных экотоксикантов - полихлорбифенилов (ПХБ), широко используемых в качестве диэлектриков.

[1] Т.Е. Жеско, В.П. Боярский, А.Г. Никитина ЖСХ 68 (1998) N1, 85.

**КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ КИСЛОРОДОМ  
ВОССТАНОВЛЕННЫХ Mo-V-ФОСФОРНЫХ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТ В  
ВОДНЫХ РАСТВОРАХ**

**KINETICS AND MECHANISM OF OXIDATION OF REDUCED SPECIES OF  
Mo-V-P HETEROPOLY ACIDS BY DIOXYGEN IN AQUEOUS SOLUTIONS**

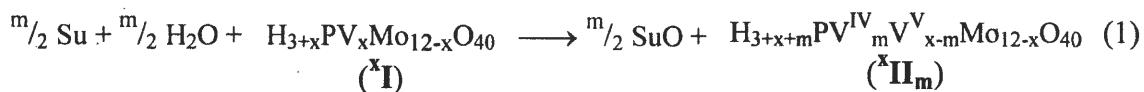
**Жижина Е.Г., Одяков В.Ф. и Матвеев К.И.**

**Zhizhina E.G., Odyakov V.F. and Matveev K.I.**

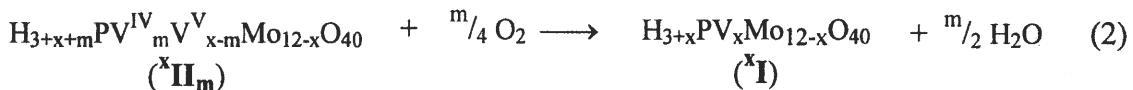
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
просп. Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090, Россия  
Факс: (3832) 34 30 56; E-mail: zhizh@catalysis.nsk.su

The rate of oxidation of reduced species of Mo-V-P heteropoly acids by dioxygen in aqueous solutions is more than 100 fold decreased when it passes from higher  $m$  values to lower ones. Simultaneously a sharp increase in its activation energy is observed. This indicates a change in the limiting stage of this reaction.

Водные растворы Mo-V-фосфорных гетерополикислот 12-го ряда структуры Кеггина  $H_{3+x}PV_xMo_{12-x}O_{40}$  ( $I^x$ ,  $2 \leq x \leq 6$ ) широко используются в качестве катализаторов окисления самых различных субстратов Su. Окисление Su обычно осуществляют двухстадийно. На стадии (1) Su окисляют раствором  $I^x$  в  $SuO$  за счёт кислорода воды.



На стадии (2) восстановленную форму  $\Pi_m^x$  окисляют кислородом:



Из-за большой сложности состава водных растворов  $\Pi_m^x$  реакция (2), общая для процессов окисления различных Su, изучена мало. В растворах  $I^x$  и  $\Pi_m^x$ , как показано методами ЭПР,  $^{31}P$  и  $^{51}V$  ЯМР, а также потенциометрией, имеют место сложные равновесия между гетерополиационами с различными  $x$  и  $m$  и катионами  $VO^{2+}$  и  $VO_2^+$ . Кроме того, в ходе реакции (2) возрастает кислотность раствора  $\Pi_m^x$ , что ведёт к смещению всех равновесий.

При 343 К скорость реакции (2) в области концентраций  $0.05 \text{ M} \leq [\Pi_m^x] \leq 0.3 \text{ M}$  велика при  $x \geq 3$  или при  $x = 2$  в присутствии катиона  $VO^{2+}$  (рис. 1). В интервале  $m_{\max} \geq m \geq m_{\min}$  скорость реакции падает более чем в 100 раз. Порядок

### PP-70

реакции по  ${}^x\Pi_m$  близок к 3; по  $H^+$ -ионам он меняется от -7 (при  $[{}^x\Pi_m] = 0.05 \text{ M}$ ) до -0.4 (при  $[{}^x\Pi_m] = 0.3 \text{ M}$ ). Кажущаяся энергия активации ( $E_{\text{акт}}$ ) реакции тоже меняется: при  $m > 1.9$  она равна  $\approx 10 \text{ кДж/моль}$ , а при  $m < 1.9$  возрастает до  $\sim 200 \text{ кДж/моль}$  (рис. 2).

Из полученных результатов следует, что реакция (2) протекает через промежуточные комплексы типа  $[{}^x\Pi_m] \cdot [VO^{2+}]_y \cdot O_2$  (III), в которых  $m + y \geq 3$ . В ходе реакции происходит смена её лимитирующей стадии. При  $m > 1.9$  реакцию лимитирует перенос электронов внутри комплекса III; при этом  $E_{\text{акт}}$  мала. При  $m < 1.9$  лимитирующим становится образование комплекса III. Оно включает в себя эндотермические стадии диспропорционирования типа (3) и (4), теплота которых добавляется к величине  $E_{\text{акт}} \approx 10 \text{ кДж/моль}$  при малых величинах  $m$ .

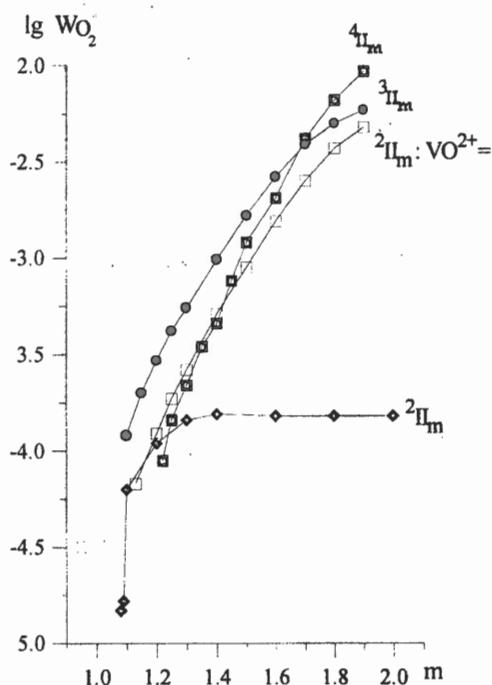


Рис. 1. Зависимость  $lg Wo_2$  от степени восстановления  $m$  для различных  $0.2 \text{ M}$  растворов  ${}^x\Pi_m$ .

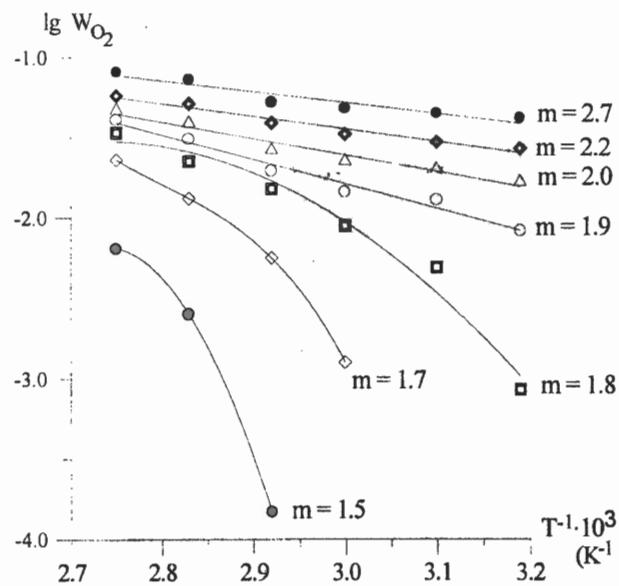


Рис. 2. Зависимость  $lg Wo_2$  от обратной абсолютной температуры при окислении  $0.2 \text{ M}$  растворов  ${}^x\Pi_m$  при  $p_{O_2} = 1 \text{ атм}$ .

**ИЗОМЕРИЗАЦИЯ н-ГЕКСАНА НА ВЫСОКОДИСПЕРСНЫХ  
Pt- и Pd- КАТАЛИЗАТОРАХ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТАМИ**

**ISOMERIZATION OF n-HEXANE ON HIGH-DISPERSED  
Pt- AND Pd-KATALYSTS MODIFIED BY ZEOLITES**

**Закарина Н.А., Шаймерденова М.К. и Акулова Г.В.**

**Zakarina N.A., Shaimerdenova M.K. and Akulova G.V.**

Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского МО и Н РК  
ул. Кунаева, 142, Алматы 480100, Казахстан

Fax: 8-3272-91-57-22 ; E-mail : orgcat@nursat.kz

A comparative study of isomerization of n-hexane over bifunctional Pt-, Pd- and Pd-Pt-catalysts based on combination of clinoptilolite with different zeolites and silicaaluminophosphates(Y, ZSM-5, SAPO-5, SAPO-11) has been carried out. It was found that isomerization activity depends from metal dispersity and distribution of acid centers is determined by temperature programmed desorption of ammonia. The reaction scheme as a function of zeolite pore size and the number of acid sites is presented based on products distribution.

Изомеризация н-алканов осуществляется на бифункциональных катализаторах, имеющих два типа активных центров – металлические и кислотные. При варьировании соотношения металлических и кислых центров определённой силы меняется направление превращения н-алканов на металлических катализаторах [1-3]. Цель настоящей работы состояла в выявлении закономерностей превращения н-гексана на Pt- и Pd-катализаторах, модифицированных цеолитами, при варьировании дисперсности металлических частиц и распределения кислотных центров. Изомеризацию н-гексана проводили в проточной установке при 250-450° С и атмосферном давлении водорода, мольном отношении H<sub>2</sub> : н-C<sub>6</sub>H<sub>14</sub>=3,5 и объёмной скорости по н-гексану 0,82 ч<sup>-1</sup>.

На Pt- и Pd- катализаторах, нанесённых на природный клиноптилолит с добавками цеолита NaY в замещённой форме, превращение н-гексана осуществляется в основном по изомеризационному направлению. Варьирование природы предшественников активных металлов и методов их введения в катализатор приводит к увеличению дисперсности в ряду: H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, PdCl<sub>2</sub> (пропитка) → Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> (ионный обмен) → Pd- и Pd-Pt-золи (пропитка), изменяет распределение кислотных центров по термодесорбции NH<sub>3</sub> и повышает изомеризующую активность катализаторов.

Введение вместо цеолита NaY в замещённой форме молекулярных сит SAPO-5 и SAPO-11 в Pt-катализаторы с матрицей из природного клиноптилолита приводит к уменьшению конверсии н-гексана, однако селективность по C<sub>6</sub>-изомерам растёт от 90,9-91,4% до 96,5-100% при 350-450 °C. Для Pt-катализаторов, модифицированных SAPO-5 и SAPO-11 характерно появление в спектрах термодесорбции NH<sub>3</sub> слабых

## PP-71

кислотных центров с максимумом десорбции 85-95° и увеличение общего числа кислотных центров. Так, при введении SAPO-5 и SAPO-11 в катализаторы общее число кислотных центров увеличивается в 1,3 и 4,2 раза по сравнению с катализатором, содержащим цеолит Y. Относительное содержание кислотных центров средней силы возрастает с 51,8% для катализатора, модифицированного цеолитом Y, до 56,1 и 77,8% при модифицировании SAPO-5 и SAPO-11, соответственно. Такое изменение спектра кислотных центров и уменьшение размеров пор в SAPO-5 и SAPO-11 сопровождается снижением конверсии н-гексана и ростом селективности с образованием только 2-и 3-метилгексанов.

Конверсия н-гексана растёт при введении в состав Pt- и Pd-катализаторов цеолита ZSM-5. В этом случае в продуктах реакции наряду с C<sub>6</sub>-изомерами обнаружены большие количества пропана, н- и изобутана, н- и изопентанов, что может свидетельствовать об изменении механизма реакции и увеличении доли процессов димеризации – крекинга с ростом конверсии н-гексана. Повышение дисперсности Pd также сопровождается ростом конверсии н-гексана как за счёт повышения изомеризующей способности, так и усиления процессов крекинга. Так, в случае Pd-катализатора, полученного из золя Pd ( $d = 25 \text{ \AA}$ ), конверсия при 250°C составляет 72,6% по сравнению с 34,8% на Pd-катализаторе из PdCl<sub>2</sub>. Катализаторы, полученные из биметаллических Pd-Pt-золей (10-30%Pt), также более активны, чем полученные пропиткой носителя растворами H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> + PdCl<sub>2</sub>.

Методом электронной микроскопии показано, что в Pd-катализаторах на основе золей Pd основная масса частиц имеет размеры 25 Å, которые равномерно распределены по поверхности матрицы. Сопоставление изомеризующей активности Pt- и Pd-катализаторов с распределением кислотных центров по термодесорбции NH<sub>3</sub> показали, что наблюдается корреляция изомеризующей способности с количеством средних и слабых кислотных центров, гидрокрекирующей активности с содержанием сильных кислотных центров.

На основании анализа продуктов превращения н-гексана на различных по составу, дисперсности металлических частиц и методам получения Pt-, -Pd- и Pd-Pt-катализаторах сделаны выводы о преобладании мономолекулярного или бимолекулярного механизма реакции изомеризации н-гексана в зависимости от пористой структуры цеолитов, дисперсности металлов и распределения кислотных центров изученных многокомпонентных систем

### Литература

- [1] F.Alvarez, F.R.Ribeiro, G.Giannetto, F.Chevalier, G.Perot, M.Guisnet, Stud. Surf. Sci. Catal., 49(1989)1339.
- [2] E.Bloomsma, J.A.Martens, P.A.Jacobs, J.Catal. 165(1997)241.
- [3] P.Canizares, A.de Lukas, F.Dorado, D.Perez, Appl.Catal.A:General 190(2000)233.

**О МЕХАНИЗМЕ СЕЛЕКТИВНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ NO<sub>x</sub> ПРОПАНОМ  
В ИЗБЫТКЕ КИСЛОРОДА НА Cu,Zn,Al ОКСИДНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ  
ПО ДАННЫМ СПЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ**

**THE MECHANISM OF NO<sub>x</sub> SELECTIVE REDUCTION BY PROPANE IN THE  
PRESENCE OF EXCESS OXYGEN OVER Cu-Zn-Al OXIDE CATALYST BASED  
ON SPECTROKINETIC MEASUREMENTS**

**Закорчевная Ю.П., Матышак В.А.\*, Бурдейная Т.Н. и Третьяков В.Ф.**

**Zakorchevnaya Yu.P., Matyshak V.A.\*, Burdeinaya T.N. and Tretyakov V.F.**

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

Ленинский пр., 29, Москва 119991, Россия

Fax: + (095) 230 2224; E-mail: tretjakov@ips.ac.ru

\*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН

ул. Косыгина, 4, Москва 117334, Россия

Fax: + (095) 938 2156; E-mail: matyshak @ polymer.chph. ras. ru

NO<sub>x</sub> reduction over a commercial Cu-Zn-Al oxide catalyst was studied by spectrokinetic measurements (*in situ* IR Fourier spectroscopy). Surface nitrates and nitro-organic compounds are found to be the intermediates. Obtained information on reaction mechanism allows to explain temperature dependence of reaction rate, as well as the synergistic effect resulting from mechanical mixing of this catalyst with a commercial Fe-Cr oxide catalyst.

В последние десятилетия много внимания уделяется разработке катализаторов для реакции селективного восстановления оксидов азота углеводородами в избытке кислорода (СКВ) [1].

Одним из способов создания эффективных катализитических систем для этого процесса является использование эффекта синергизма, заключающегося в сверхаддитивном увеличении каталитической активности на механической смеси катализаторов по сравнению с индивидуальными катализаторами, входящими в их состав [2]. Такой эффект обнаружен при изучении селективного восстановления NO пропаном на промышленных оксидных катализаторах СТК, Ni-Cr-оксидном, НТК-10-1, не содержащих в своем составе благородных металлов [3].

На основе кинетических и термодесорбционных измерений определены экспериментальные условия, при которых наблюдается синергизм. Для установления природы синергизма проведено исследование детального механизма процесса на Cu,Zn,Al оксидном катализаторе. Экспериментальный подход заключался в одновременном измерении спектров поверхностных соединений с помощью Фурье ИК спектроскопии (диффузного отражения и пропускания) и скорости реакции. Для выяснения роли адсорбционных форм реагентов в изучаемом процессе проводились

## PP-72

термодесорбционные опыты непосредственно в ИК кювете с одновременным измерением спектров поверхностных соединений.

Показано, что основной формой активации оксида азота являются образование на поверхности нитритных и нитратных комплексов. Изучена их термостабильность, определен коэффициент экстинкции колебаний нитратного поверхностного комплекса. Обнаружена активированная адсорбция пропана. Выяснена роль кислорода в этом процессе. Десорбции кислорода после его индивидуальной адсорбции не наблюдается.

В условиях селективного каталитического восстановления оксидов азота пропаном в избытке кислорода на поверхности катализатора по данным спектрокинетических измерений наблюдаются нитратные поверхностные комплексы и окисленные фрагменты пропана (нитроорганические комплексы). Проведено сравнение скорости превращения нитратного комплекса и скорости СКВ NO<sub>x</sub> в интервале 200-300°C.

Оказалось, что совпадение указанных скоростей наблюдается только при 200°C, при повышении температуры скорость превращения нитратного комплекса превышает скорость реакции. Этот эффект объясняется в рамках механизма, в котором интермедиатами являются нитратный и нитроорганический поверхностные комплексы.

Информация о механизме процесса используется для объяснения невысокой активности изучаемого катализатора в СКВ NO<sub>x</sub>. Причина заключается не только в эффективном протекании на этом катализаторе реакции глубокого окисления пропана, но и в том, что в присутствии кислорода нитроорганический комплекс превращается не только в продукты реакции, но и в NO<sub>x</sub> и CO<sub>2</sub>.

На основе полученных данных обсуждаются причины синергизма в процесс СКВ при механическом смешивании изучаемого катализатора с промышленным катализатором СТК.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ.

Проект № 02-03-33161.

### Литература

1. Hamada H. // Catalysis Today. 1994. V. 22. P.21.
2. Bethke K.A., Kung H.H. // J.Catal.1997.V.171. P.1.
3. Бурдейная Т.Н., Давыдова М.Н., Глебов Л.С., Третьяков В.Ф. // Нефтехимия.1997. Т.37. N6. С.504.

**МЕХАНИЗМ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ПРЕВРАЩЕНИЯ  
СЖИЖЕННОГО НЕФТЯНОГО ГАЗА В ЖИДКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ**

**MECHANISM OF CATALYTIC PROCESS OF CONVERSION  
OF LIQUEFIED PETROLEUM GAS TO LIQUID HYDROCARBONS**

**Закумбаева Г.Д., Токтабаева Н.Ф., Горбачева Л.В.,  
Кубашева А.Ж. и Ляшенко А.И.**

**Zakumbaeva G.D., Toktabaeva N.Ph., Gorbacheva L.V.,  
Kubasheva A.Zh. and Lyashenko A.I.**

Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского МОН РК  
ул. Кунаева, 142, Алматы 480100, Казахстан  
Fax : (3272)915722; E-mail:orgcat@nursat.kz

Using of heterogeneous catalyst in process of alkylation of pentane by C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkanes has been studied. Influence of pressure and temperature on process of interaction of pentane and alkanes has been shown. It was established that zeolite containing catalyst in one stage conducts dehydrogenation, isomerization and alkylation. Mechanism of conversion was explained.

Технология производства алкилат-бензина, как компонента высокооктановых бензинов, основывается в мировой практике на применении в качестве катализаторов жидких минеральных кислот. Эта технология требует высоких удельных расходов катализатора, электроэнергии, является экологически опасной. С использованием гетерогенных катализаторов решаются все эти трудности.

Алкилат, полученный из легких алканов и олефинов в процессе алкилирования с применением твердого катализатора, по качеству не уступает алкилату, полученному в традиционных промышленных процессах.

В качестве катализаторов использовались цеолитсодержащие системы с усиленными кислотными свойствами и промотированные различными металлами. Испытания катализаторов проводились в проточной установке при варировании температуры процесса (200-400°C), давления (0,25-1,5 МПа), объемной скорости подачи сырья (150-300 ч<sup>-1</sup>). В качестве сырья использовали смесь пентана и сжиженного нефтяного газа (СНГ), состоящего из C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-алканов.

Найдено, что в присутствии оптимального катализатора при варировании давления смеси в интервале 0,25-1,5 МПа и температуре 200°C при взаимодействии пентана с СНГ образуются жидкие углеводороды, а также олефины и водород. В газовой фазе обнаружены непрореагировавшие пентан и C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-алканы, олефины C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>. В жидкой фазе катализата найдены C<sub>5</sub>-C<sub>8+</sub>-углеводороды. Конверсия пентана с ростом

## **РР-73**

давления от 0,25 до 1,5 МПа проходит через максимум при 0,5 МПа и составляет 55%. С повышением температуры от 200 до 300°C при давлении 0,5 МПа в жидкой фазе кроме непрореагированного пентана обнаружены углеводороды : изо- и н-гексаны, изо- и н-гептаны, изо- и н-октаны, толуол, этилбензол, ксилолы. Суммарное содержание целевых продуктов, являющихся компонентами бензина, составляет 70%.

Разработанный катализатор достаточно активен в мягких условиях работы. При атмосферном давлении и температуре 400°C при алкилировании пентана C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-алканами появляется светлый жидкий продукт, состав которого представлен C<sub>6</sub>-C<sub>9+</sub>-углеводородами. Суммарный выход жидких углеводородов C<sub>6+</sub> составляет 95,4%, в том числе изо- и н- гексаны ( 1,6% ), изо- и н- гептаны ( 3,5% ), изо- и н- октаны ( 29% ) и более тяжелые углеводороды ( 61,3% ).

Предлагаемый катализатор полифункционален и одновременно в одну стадию проводит дегидрирование, изомеризацию и алкилирование изо-алканов олефинами, образующимися в процессе превращения исходного сырья. Предлагается механизм реакции. Протекание реакции дегидрирования подтверждается наличием в продуктах водорода и олефинов.

**МЕХАНИЗМ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ ЛЕГКИХ АЛКАНОВ  
В ОЛЕФИНЫ**

**MECHANISM OF CATALYTIC CONVERSION OF LIGHT ALKANES  
TO OLEFINES**

**Закумбаева Г.Д., Токтабаева Н.Ф., Кубашева А.Ж., Бродский А.Р. и Яскевич В.И.  
Zakymbaeva G.D., Toktabaeva N.Ph., Kybasheva A.Zh., Brodsky A.R. and Yaskevich V.I.**

Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского МОН РК  
ул.Кунаева, 142, Алматы 480100, Казахстан  
Fax: (3272) 915722; E-mail:orcat@nursat.kz

The investigation of catalytic conversion of C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-alkanes in the presence of iron containing catalysts has been performed. The optimal conditions of conversion of alkanes to olefines have been conditioned. The state of iron in catalyst and mechanism of conversion of alkanes to olefines have been determined by Mossbauer spectroscopy "in situ".

Основным классическим источником сырья для производства этилена является нефть. Процесс получения олефинов из C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> алканов является новым, мало исследованным процессом.

Конверсию C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> алканов изучали в проточном кварцевом реакторе со стационарным слоем катализатора 5% Fe/SiO<sub>2</sub> и 10% Fe-Mo/SiO<sub>2</sub> при атмосферном давлении.

Показано, что в присутствии 5% Fe/SiO<sub>2</sub> катализатора степень конверсии зависит от температуры и объемной скорости подачи алканов. При температуре 903 К и W= 250 ч<sup>-1</sup> конверсия алканов составляет 80,3% масс, в продуктах реакции обнаружено до 22,6 % этилена, а суммарный выход олефинов C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> составляет 39 %. В продуктах реакции также найдены бензол, метан и водород. С повышением температуры реакции до 953 К при тех же скоростях потока газа конверсия резко возрастает и достигает 98,9 %, выход этилена составляет 45-46 %. Суммарный выход олефинов достигает 52,9-53,2 %.

Промотирование железного катализатора молибденом приводит к повышению конверсии газа и выхода этилена. В присутствии 10 % Fe-Mo/SiO<sub>2</sub> при 923 К и W=250 ч<sup>-1</sup> конверсия составляет 95,7 %, в продуктах реакции обнаружено до 50,5 % этилена, суммарный выход C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> олефинов равен 58,2 %.

Мессбауэровские спектры системы Fe-Mo/SiO<sub>2</sub> после пропитки растворами солей железа и молибдена, снятые при 293 К и температуре жидкого азота, представляют собой суперпозицию двух дублетов, отвечающих высокоспиновым состояниям Fe<sub>I</sub><sup>3+</sup> и

## PP-74

$\text{Fe}_2^{3+}$  с близкими значениями изомерных сдвигов ( $\delta E_1$ ) и различными значениями квадрупольных расщеплений ( $\delta E_Q$ ). Можно полагать, что состояния  $\text{Fe}_1^{3+}$  и  $\text{Fe}_2^{3+}$  соответствуют различным положениям железа на поверхности носителя, в частности, форма с меньшим  $E_Q$  возможно отвечает более глубоко расположенному железу. Прокалка системы при температуре 693 К приводит лишь к некоторому увеличению  $E_Q$  для обеих форм железа.

Спектры, полученные при температуре жидкого азота, показывают, что даже при 80 К в системе отсутствуют магнитоупорядоченные образования. Это свидетельствует о том, что размер агрегатов металла на носителе не превышает 5-7 нм. Данные по восстановлению катализатора в атмосфере водорода в интервале температур 393-793 К показывают, что начиная с 393 К возникает высокоспиновое состояние  $\text{Fe}^{2+}$  (~5 %) и при 793 К его относительное содержание повышается до 80 %. Как и в случае с железом (111),  $\text{Fe}^{2+}$  представлено двумя формами. Можно полагать, что каждой форме  $\text{Fe}^{2+}$  отвечает свой предшественник - соответствующая форма  $\text{Fe}^{3+}$ . При 793 К катализатор содержит до 10 % металлического железа ( $\alpha\text{-Fe}$ ).

Мессбауэровские спектры Fe-Mo/SiO<sub>2</sub>, полученные при температуре жидкого азота, после его прокалки на воздухе при 793 К (предварительно восстановлен в атмосфере водорода) показывают, что после цикла восстановление - окисление система содержит две формы  $\text{Fe}^{3+}$ , близкие к формам, присутствовавшим до восстановления. Кроме этого, спектры показывают наличие около 10 % магнитоупорядоченных образований предположительно в виде  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (гематит) или  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (магнетит). Следовательно, после цикла восстановление - окисление происходит некоторое укрупнение части железосодержащих агрегатов вплоть до 9-11 нм.

Рассмотрен механизм превращения C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub> алканов на железосодержащем катализаторе «in situ».

**МЕХАНИЗМ СИНТЕЗА ФИШЕРА-ТРОПША НА МОНО-  
И БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ РУТЕНИЙСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

**THE MECHANISM OF FISCHER-TROPSCH SYNTHESIS ON MONO-  
AND BIMETALLIC Ru-CONTAINING CATALYSTS**

Закумбаева Г.Д., Шаповалова Л.Б. и Габдракипов А.В.

Zakumbaeva G.D., Shapovalova L.B. and Gabdrakipov A.V.

Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В.Сокольского МОН РК  
Кунаева, 142, Алматы, Казахстан  
E-mail: orgcat@nursat.kz

Study of adsorptive and catalytic properties of supported mono- and polymetallic Ru-M-catalysts (M = Fe, Co, Cu, V, Cr, Mn, Ce) for Fischer-Tropsch synthesis has been carried out in this work. The mechanism of CO adsorption and CO+H<sub>2</sub> interaction over Ru- and Ru-M-catalysts were defined by using experimental and quantum chemical methods.

В данной работе приведены результаты систематического исследования адсорбционных и катализических свойств Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Ru-M(1:1)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализаторов (где M = Fe, Co, Cu, V, Cr, Mn, Ce) синтеза Фишера-Тропша.

Гидрирование CO на Ru-M-катализаторах приводит к образованию спектра органических соединений с различным молекулярным весом (от C<sub>1</sub> до C<sub>10</sub>), в том числе олефинов и парафинов н- и изо-строения, а также кислородсодержащих соединений. Для каждого катализатора характерен определенный набор продуктов, зависящий от природы металла-добавки. На Ru-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> образуется преимущественно метан.

Установлено, что на поверхности биметаллических Ru-M-катализаторов рутений находится в виде Ru<sup>0</sup> и Ru<sup>σ+</sup>. Энергия связи Ru3p<sub>3/2</sub>-электронов изменяется в широких пределах от 461,2 до 464,3 эВ, т.е. от Ru<sup>0</sup> до Ru<sup>σ+</sup>, снижаясь в ряду добавок: Cr > Mn > Ce > Cu > V > Co > Fe. Значения энергии связи 2p<sub>3/2</sub>-электронов металлов-добавок соответствуют их окисленным состояниям. Преобладают частицы Ru<sup>0</sup> с d≤5 Å, объединенные в более крупные агрегаты, оксидные структуры M-добавки и рентгеномарфные образования, идентифицированные как Ru-M-кластеры. Существование Ru-M-кластеров подтверждено квантово-химическими расчетами и экспериментально.

Образование Ru-M-кластеров существенно снижает теплоту адсорбции водорода. q<sub>H</sub><sup>max</sup> (кДж/моль) меняется в ряду: Ru (146,0) > Ru-Mn (106,6) > Ru-Fe (101,8) > Ru-Cr (101,0) > Ru-Ce (99,6) > Ru-Cu (77,4). Микрокалориметрические и квантово-химические исследования показывают, что H<sub>2</sub> активируется на Ru<sup>0</sup>, входящем в состав моно- и биметаллических кластеров.

## PP-75

Максимальные теплоты СО<sub>адс</sub> на Ru-M/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> также ниже, чем на Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; q<sub>CO</sub><sup>max</sup> (кДж/моль): Ru (199,0) > Ru-Fe (134,0) > Ru-Mn (118,5) > Ru-Ce (118,3) > Ru-Cr (112,7) > Ru-Cu (97,6). Установлено, что CO на Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> хемосорбируется преимущественно в мостиковой форме с п.п. 1940 см<sup>-1</sup> (Ru<sub>2</sub><sup>0</sup>CO) и 1880, 1820 см<sup>-1</sup> (Ru<sub>n</sub><sup>0</sup>CO). На Ru-M/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> преобладает CO, линейно хемосорбированный на M<sup>0</sup> (2000-2070(80) см<sup>-1</sup>) и M<sup>n+</sup>-центрах (2130-2190 см<sup>-1</sup>), что согласуется с квантово-химическими расчетами: C-атом молекулы CO при хемосорбции на Ru<sup>0</sup>-центрах координирует с тремя Ru-атомами с заселенностью связей N (M-C) 0,588, 0,612 и 0,612, что соответствует Ru<sub>n</sub>CO (1970-1860 см<sup>-1</sup>). На биметаллических центрах Ru-M доказано преобладание линейных сильно разрыхленных форм CO<sub>адс</sub>.

Анализ результатов термодесорбционных, ИК-спектроскопических и квантово-химических исследований хемосорбции CO и сопоставление их с данными по гидрогенизации позволяет предположить, что основная часть метана образуется при адсорбции CO по диссоциативному механизму, преимущественно на Ru<sup>0</sup>-центрах. Монометаллические Ru<sup>0</sup>-центры характеризуются высокой активностью по водороду. Более сложные процессы происходят на биметаллических центрах, где имеет место ассоциативная адсорбция CO (линейные формы), а направление реакции CO+H<sub>2</sub> зависит от природы второго компонента биметаллического рутенийсодержащего катализатора. Адсорбция и взаимодействие CO и водорода может происходить по границе раздела фаз в кластере Ru-M<sub>1</sub>. Зарождение цепи начинается взаимодействием CO и водорода на биметаллическом активном центре. Развитие цепи происходит на том же самом центре путем внедрения линейно хемосорбированной молекулы CO по связи M-алкил. Взаимодействие промежуточного ацилсодержащего соединения с водородом и последующее элиминирование воды приводит к образованию алкильной структуры, связанной с активным центром. Эта структура может присоединять молекулу CO (рост цепи), либо за счет переноса водорода давать α-олефин (первичный продукт синтеза) и освобождать активный центр.

**МЕХАНИЗМ АДСОРБЦИИ H<sub>2</sub>S НА АКТИВНЫХ ЦЕНТРАХ СУЛЬФИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ**

**THE H<sub>2</sub>S ADSORPTION MECHANISM ON THE ACTIVE CENTERS OF SULFIDE CATALYSIS**

**Захаров И.И. и Старцев А.Н.**

**Zakharov I.I. and Startsev A.N.**

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск 630090, Россия  
E-mail: ivan@catalysis.nsk.su

The H<sub>2</sub>S adsorption on the bimetallic sulfide catalysts Co/MoS<sub>2</sub> (with and without the occluded hydrogen) is considered by the DFT quantum chemical calculations.

Основываясь на квантово-химических исследованиях по окислительному присоединению водорода к сульфидным Ni-Mo-катализаторам [1], мы пришли к представлениям, что аналогичный процесс формирования активного центра имеет место и в случае Co/MoS<sub>2</sub> катализаторов [2], когда окклюдированный водород H<sub>0</sub> формирует окислительное состояние Co(III) с d<sup>6</sup>-электронной конфигурацией иона и координационной вакансией □ (рис. 1а). В тоже время, экспериментальные данные указывают на возможность приготовления образцов сульфидных катализаторов как с окклюдированным водородом, так и без него [3]. На рис. 1б представлена квантово-химическая модель активного центра Co/MoS<sub>2</sub> катализатора без окклюдированного водорода с окислительным состоянием иона Co(II) и координационной вакансией -□

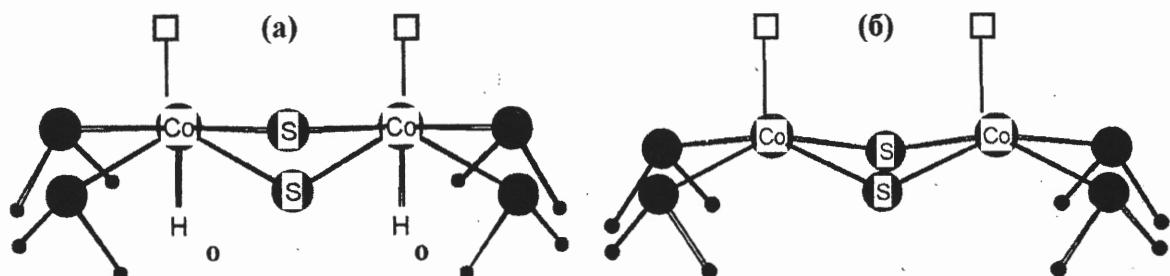


Рис. 1. Кластерная модель активного центра Co/MoS<sub>2</sub> катализатора с окклюдированным водородом - (Co-H<sub>0</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>(SH<sub>2</sub>)<sub>4</sub> (а) и без окклюдированного водорода - Co<sub>2</sub>S<sub>2</sub>(SH<sub>2</sub>)<sub>4</sub> (б).

Неэмпирический DFT/B3P86 расчет электронной и геометрической структуры кластерной модели активного центра хорошо соответствует экспериментальным данным, что ионы кобальта находятся в квадратно-пирамидальном окружении из атомов серы с расстоянием Co-Co=3.16 Å. Проведенные квантово-химические расчеты молекулярной (рис. 2) и диссоциативной (рис. 3) хемосорбции H<sub>2</sub>S указывают на существенно большую хемосорбционную активность сульфидных катализаторов с окклюдированным водородом. Так, рассчитанные энергии молекулярной

## PP-76

( $\Delta E_M = -12.7$  ккал/моль) и диссоциативной ( $\Delta E_D = -28.7$  ккал/моль) адсорбции  $H_2S$  на активном центре с окклюдированным водородом значительно больше энергий адсорбции  $H_2S$  на поверхностном центре сульфидного катализатора без окклюдированного водорода ( $\Delta E_M = -2.2$  ккал/моль и  $\Delta E_D = +2.2$  ккал/моль). DFT расчеты переходного состояния диссоциативной адсорбции  $H_2S$  также подтверждают большую реакционную способность поверхностных центров сульфидных катализаторов с окклюдированным водородом. Рассчитанная энергия активации диссоциативной адсорбции  $H_2S$  на активном центре без окклюдированного водорода составляет  $E_a = 12.5$  ккал/моль, тогда как при наличии окклюдированного водорода в катализаторе, диссоциативная адсорбция  $H_2S$  протекает без энергии активации.

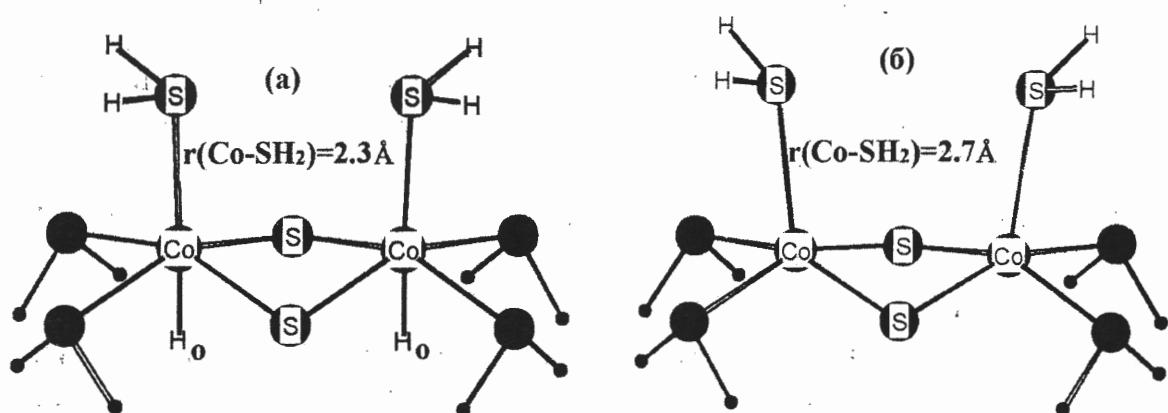


Рис. 2. Расчет молекулярной адсорбции  $H_2S$  на активном центре  $Co/MoS_2$  катализатора с окклюдированным водородом (а) и без окклюдированного водорода (б).

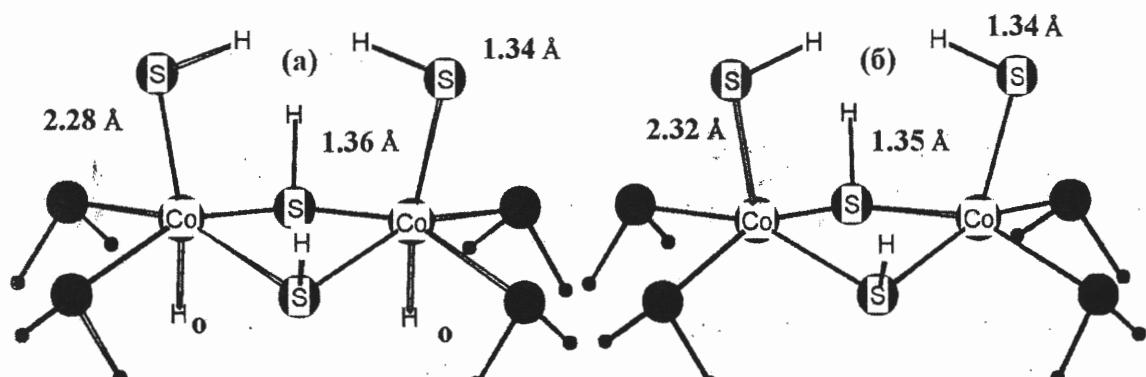


Рис. 3. Расчет диссоциативной хемосорбции  $H_2S$  ( $H_2S \Rightarrow SH + H$ ) на активном центре  $Co/MoS_2$  катализатора с окклюдированным (а) и без окклюдированного водорода (б).

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 01-03-32417).

## Литература

- [1] I.I. Zakharov, A.N. Startsev, G.M. Zhidomirov, V.N. Parmon, J.Mol.Catal. 137 (1999) 101
- [2] I.I. Zakharov, A.N. Startsev, J. Phys. Chem. B, 104 (2000) 9025.
- [3] A.E Shalagina., G.I. Aleshina, A.N. Startsev, React. Kinet. Catal. Lett., 76 (2002) accepted for publication.

# ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ФОРМИРОВАНИЯ И СТРУКТУРЫ АКТИВНЫХ В ПРЕВРАЩЕНИИ НЕНАСЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ В КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ $Pd(Acac)_2$ И $BF_3\text{OEt}_2$

## STUDY OF THE FORMATION MECHANISM AND STRUCTURE OF PALLADIUM COMPLEXES ACTIVE IN UNSATURATED HYDROCARBONS CONVERSION IN THE CATALYTIC SYSTEMS BASED ON $\text{Pd}(\text{Acac})_2$ AND $\text{BF}_3\text{OEt}_2$

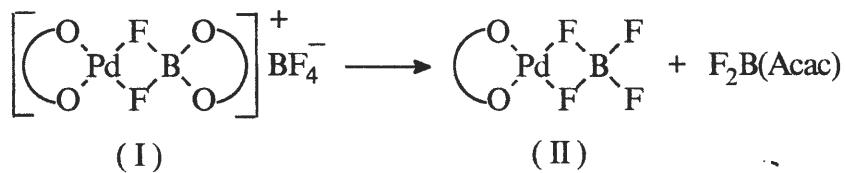
Зелинский С.Н., Ткач В.С., Тюкалова О.В., Ратовский Г.В. и Шмидт Ф.К.

**Zelinskiy S.N., Tkach V.S., Tjukalova O.V., Ratovskiy G.V. and Shmidt F.K.**

Иркутский государственный университет, химический факультет  
ул. К. Маркса, 1, Иркутск 664003, Россия  
E-mail: 358541@mail.ru

Using IR, UV, NMR, ESR spectroscopy for the study of the interaction between Pd(Acac)<sub>2</sub> and BF<sub>3</sub>OEt<sub>2</sub> with phenylethyne, styrene, hexene-1 added and without them some intermediates and the sequence of their mutual transformations during the formation of the active complexes of composition [HPdL<sub>3</sub>]<sup>+</sup>BF<sub>4</sub><sup>-</sup> (L= phenylethyne) and HPd(L<sub>2</sub>)F·BF<sub>3</sub> (L= styrene, hexene-1) were identified.

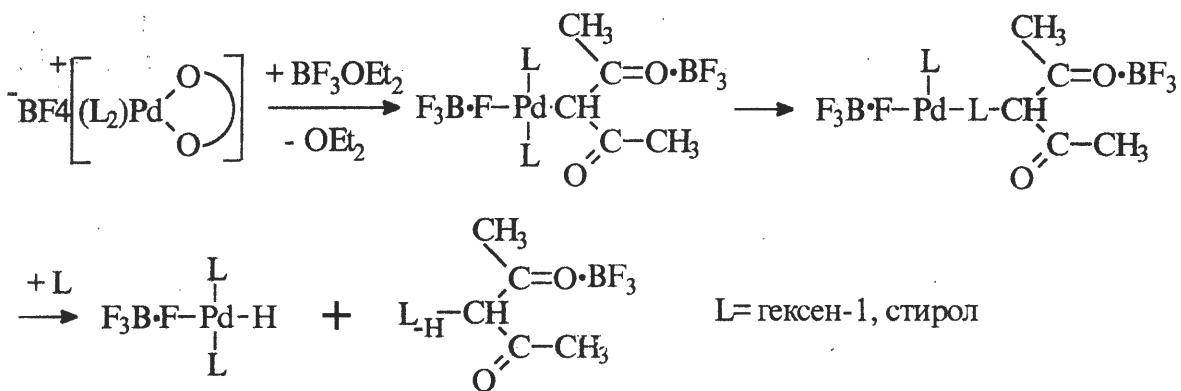
Системы на основе  $\text{Pd}(\text{Acac})_2$  ( $\text{Acac}$  – ацетилацетонатный лиганд) и  $\text{BF}_3\text{OEt}_2$  являются активными катализаторами в селективной димеризации стирола, теломеризации бутадиена и изопрена, позиционной изомеризации  $\alpha$ -алкенов [1-3]. Для подобных систем в качестве активных предполагаются комплексы общего состава  $\text{HPd}(\text{L}_2)\text{BF}_4$ . В обсуждаемой работе при изучении взаимодействия  $\text{Pd}(\text{Acac})_2$  и  $\text{BF}_3\text{OEt}_2$  экспериментально обоснован последовательный ряд интермедиатов, в том числе  $(\text{Acac})\text{Pd}(\text{L})(\text{O-Acac}\cdot\text{BF}_3)$ ,  $[(\text{Acac})\text{PdL}_2]^+(\text{Acac}\cdot\text{BF}_3)^-$ ,  $[(\text{Acac})\text{PdF}_2\text{B}(\text{Acac})]^+\text{F}^-$ ,  $[(\text{Acac})\text{PdF}_2\text{B}(\text{Acac})]^+\text{BF}_4^-$ , где  $\text{L}=\text{OEt}_2$ , предшествующих образованию  $(\text{Acac})\text{PdBF}_4$ , как продукта, завершающего внешнесферный обмен одного из  $\text{Acac}$ -лигандов на  $\text{F}$  между  $\text{Pd}(\text{Acac})_2$  и  $\text{BF}_3\text{OEt}_2$  на заключительном этапе по уравнению:



Комплекс (I) можно рассматривать как модель интермедиата, завершающего 1-й этап формирования активных комплексов типа HPdL<sub>2</sub>BF<sub>4</sub> (III). Этот вывод подтверждается данными по взаимодействию компонентов системы Pd(Acac)<sub>2</sub> + 2PPh<sub>3</sub> + 4BF<sub>3</sub>OEt<sub>2</sub>, где в продуктах взаимодействия идентифицирован комплекс Pd катионного

## PP-77

типа состава  $[(\text{Acac})\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2]^+\text{BF}_4^-$ . Комплексы аналогичного строения формируются при взаимодействии компонентов обсуждаемой системы и в присутствии углеводородов:  $[(\text{Acac})\text{Pd}(\text{L}_2)]^+\text{BF}_4^-$ , где  $\text{L}$ =фенилацетилен или гексен-1 при отношении  $\text{L}/\text{Pd}=2/1$ . При увеличении соотношения  $\text{L}/\text{Pd}$  (более 2) наблюдается трансформация оставшегося Асас-лиганда при Pd из бидентатной O-формы в монодентатную C-форму и последующее внедрение молекул ненасыщенного углеводорода по связи Pd-C. При этом в присутствии фенилацетиlena формируются комплексы палладия, содержащие полиеновые фрагменты, образованные из 6-8 молекул фенилацетиlena. В присутствии стирола или гексена-1 внедрение молекул субстрата по связи Pd-C завершается последующим распадом вновь образованной связи Pd-C по механизму  $\beta$ -гидридного сдвига и образованием комплексов типа  $\text{HPd}(\text{L}_2)\text{F}\cdot\text{BF}_3$ :



## Литература

- [1] Чернышёв М.Л., Ткач В.С., Дмитриева Т.В., Ратовский Г.В., Зинченко С.В., Шмидт Ф.К. // Кинетика и катализ.- 1997, Т.38, №4, С.575-580
- [2] Keim W., Röper M., Scheren // Mol. Catal.- 1983, 20, P.139-151
- [3] Tkach V.S., Myagmarsuren G., Mesyef M., and Shmidt F.K.//React. Kinet. Catal. Lett.-1999. V.66, N2, P.281-287

**CATALYTIC ACTIVITY, STRUCTURE AND STABILITY OF TRYPSIN IN AOT-STABILISED WATER-IN-DECANE MICROEMULSION**

**КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ, СТРУКТУРА И СТАБИЛЬНОСТЬ  
ТРИПСИНА В МИКРОЭМУЛЬСИЯХ ВОДА/МАСЛО НА ОСНОВЕ АЭРОЗОЛЯ ОТ**

**Zuev Yu.F., Zakhartchenko N.L., Stupishina E.A., Faizullin D.A.  
and Vylegzhannina N.N.**

**Зуев Ю.Ф., Захарченко Н.Л., Ступишина Е.А., Файзуллин Д.А. и  
Вылегжанина Н.Н.**

Kazan Institute of Biochemistry and Biophysics KSC RAS  
P.b. 30, Kazan 420111, Russia  
Fax: (+7 8432) 38 75 77; E-mail: zuev@mail.knc.ru

The study of temperature effects on the kinetics of hydrolysis of specific substrates with different polarity by trypsin in a water-AOT-decane "reverse microemulsion" (organic medium with immersed water droplets, stabilised by surfactant) revealed correlation between enzymatic activity and structural properties of enzyme, as obtained by IR spectroscopy, and the structural changes in microemulsion environment.

The purpose of this work was to reveal the relationship between the structure and reactivity of trypsin in reverse micelles stabilised by anionic surfactant Aerosol OT (AOT) under the influence of temperature changes in microemulsion structure.

The kinetic data for enzyme hydrolysis of  $\text{N}\alpha$ -benzoyl-L-arginine ethyl ester (BAEE, a specific hydrophilic substrate) and  $\text{N}\alpha$ -benzoyl-DL-arginine p-nitroanilide hydrochloride (BAPNA, a specific hydrophobic substrate) were received in temperature range 10–60°C. The structural properties of the enzyme were monitored using a Vector-22 IR Fourier spectrophotometer in temperature-controlled  $\text{CaF}_2$  cells. Temperature changes in microemulsion structure were controlled with the help of  $^1\text{H}$  NMR technique with the Fourier-transform and pulsed-gradient spin-echo, ESR and conductometry.

It was shown that trypsin activity in reverse micelles at different temperatures is determined complex phenomena connected with changes in enzyme structure, in its microenvironment (alteration of sodium counter-ions concentration) and by conversion of all microemulsion structure (micelles clustering).

This work is supported by the Russian Foundation for Basic Research (grant no. 02-03-32923).

**К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ ЦИКЛОРПАНИРОВАНИЯ ОЛЕФИНОВ И  
АЦЕТИЛЕНОВ С ПОМОЩЬЮ  $\text{AlEt}_3$  ПОД ДЕЙСТВИЕМ  
МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ**

**TO A QUESTION ON THE MECHANISM OF CYCLOPROPANATION OF  
OLEFINS AND ACETYLENES WITH  $\text{AlEt}_3$  UNDER THE ACTION OF METAL  
COMPLEX CATALYSTS**

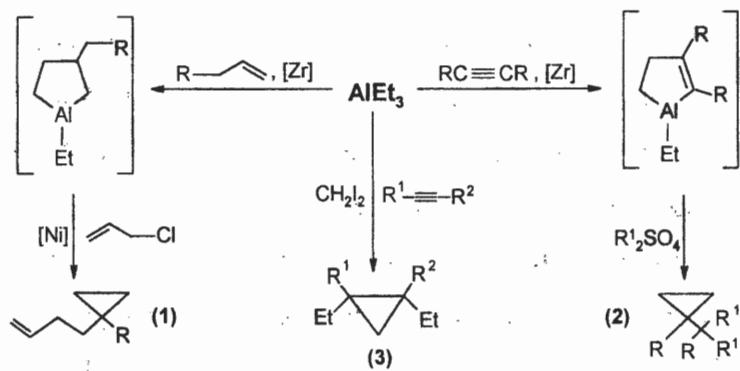
Ибрагимов А.Г., Хафизова Л.О., Халилов Л.М., Парфенова Л.В., Лукьянова М.П.  
и Джемилев У.М.

Ibragimov A.G., Khafizova L.O., Khalilov L.M., Parfenova L.V., Lukjanova M.P. and  
Dzhemilev U.M.

Институт нефтехимии и катализа АН РБ и УНЦ РАН  
просп. Октября, 141, Уфа 450075, Россия  
Факс: (+7-3472) 31 27 50. E-mail: ink@anrb.ru

The new perspective method for a synthesis of di-, tri- and tetrasubstituted cyclopropanes by the reaction of  $\alpha$ -olefins and acetylenes with  $\text{AlEt}_3$ , and electrophilic reagents ( $\text{R}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CH}_2\text{I}_2$ , alkyl halogenides) in the presence of Zr- and Ni-containing complex catalysts is developed.

В докладе представлены результаты по изучению механизма циклопропанирования  $\alpha$ -олефинов и ацетиленов с помощью триалкил- или алкилгалогеналанов. Установлено, что 1,1-дизамещенные циклопропаны (1) и (2) формируются в условиях катализируемой  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  реакции циклоалюминирования  $\alpha$ -олефинов или ацетиленов  $\text{AlEt}_3$  при последовательной обработке образующихся *in situ* алюмацикlopентанов и алюмацикlopентенов электрофильными реагентами.



Ключевой стадией циклопропанирования моно- и дизамещенных ацетиленов с помощью реагента  $\text{AlEt}_3\text{-CH}_2\text{I}_2$ , приводящего к три- или тетразамещенным циклопропанам (3), является карбоалюминирование исходного ацетиlena с помощью генерируемого в условиях реакции диэтил(йодметил)алюминия.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 01-03-32705).

**ЗАВИСИМОСТЬ МЕХАНИЗМА ПРОТЕКАНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО  
КРЕКИНГА МАЗУТА М-100 ОТ УСЛОВИЙ ПРОВЕДЕНИЯ ПРОЦЕССА**

**THE DEPENDENCE OF THE FUEL OIL M-100 CATALYTIC CRACKING PROCESS  
MECHANISM ON THE REACTION CONDUCTING CONDITIONS**

**Ибрашева Р.Х., Матаева З.Т. и Сулейменов М.А.**

**Ibrasheva R.Kh., Mataeva Z.T. and Suleimenov M.A.**

Казахский национальный университет им. Аль-Фараби,  
ул. Карасай батыра, 95А, Алматы 480012, Казахстан  
Факс: 8-3272-63-56-80; E-mail: bobm@nursat.kz

The research is concerning the regularities of fuel oil M-100 cracking under conditions of its continuos supply to the flowing reactor without catalyst as well as with the addition of fine powder of catalyst containing 14 % of natural active zeolite and 86 % of clay into the cracking fuel oil. Experiments were made in the inert atmosphere and also with addition of air into the reaction zone with the velocity of  $0,15 \text{ h}^{-1}$ .

It is revealed that under thermal cracking in the inert atmosphere, high-molecular hydrocarbons, which are components of fuel oil, do not crack, but there is process of their isomerization. The addition of air does not change the direction of reactions, while in presence of 0,2 % of the catalyst the quantity of gas oil is over 80% mass and reactions of cyclisation and aromatization of n-alkanes prevail. The increase of concentration of catalyst and fuel oil mixture up to 10 % mass causes the suppression of cracking of hydrocarbons and again intensity of the reaction of their isomerization.

Процесс термического и катализитического крекинга мазута М-100 проводился в инертной и окислительной среде по методике, описанной в работах [1,2].

Таблица 1. Влияние условий процесса на выход продуктов крекинга мазута М-100 при  $470^\circ\text{C}$  и объемной скорости подачи мазута в реактор  $1,0 \text{ час}^{-1}$

№	Условия проведения крекинга		Выход продуктов крекинга, % мас.						
	Конц. кат. в мазуте, % мас	воздух, $\text{час}^{-1}$	газ	бензин	газойль 185- 340 °C	газойль 340- 350 °C	Общее кол-во газойля	Тяже- лый остаток	Итого
1	0	0	0,9	1,2	28,8	10,7	39,5	59,1	100,7
2	0	0,15	1,1	1,0	30,1	18,5	48,6	50,2	100,9
3	0,2	0	1,4	0,9	51,6	19,8	71,4	27,1	100,8
4	0,2	0,15	0,8	1,1	52,5	33,2	85,7	11,9	99,5
5	10,0	0,15	1,5	1,1	30,7	9,5	40,2	57,5	100,3

В исходном мазуте, по результатам определения его фракционного состава, содержатся остаточные 0,3 % мас. бензина и 41,1 % мас. легкого газойля. Из сопоставления этих данных с результатами таблицы 1 видно, что при термическом крекинге в инертной среде происходит деструкция очень незначительного количества содержащегося в мазуте легкого газойля до углеводородов бензиновой и газовой фракций.

## PP-80

При окислительном крекинге около 7% мас. тяжелых углеводородов распадаются с образованием фракции, выкипающей в интервале 340-350°C. В условиях каталитического крекинга в инертной среде этот процесс существенно усиливается с преобладанием в образующемся легком газойле доли легкокипящих углеводородов. Одновременное действие катализатора и добавки воздуха дает небольшой синергический эффект по выходу легкого газоилия за счет более тяжелых углеводородов фракции 340-350°C. Интересным является тот факт, что при увеличении концентрации катализатора в смеси с мазутом до 10% мас. реакция крекинга углеводородов прекращается.

Результаты хроматографического анализа бензинов крекинга представлены в таблице 2.

Таблица 2. Влияние условий процесса на углеводородный состав бензинов крекинга мазута М-100

№	Условия проведения крекинга		Углеводородный состав бензинов, %								Октановое число (И.М.)
	Конц. кат. в мазуте, % мас	ω воздуха, час <sup>-1</sup>	Н-алканы	Изо-алканы	аренны	нафтены	олефины	циклоолефины	диеноидные		
1	0	0	16,4	45,2	17,8	14,0	3,2	2,4	1,1	69,8	
2	0	0,15	17,4	48,6	18,2	11,3	0	0,2	0,2	71,1	
3	0,2	0	7,2	55,8	12,7	15,8	6,4	1,1	1,0	76,6	
4	0,2	0,15	10,7	32,3	22,5	28,4	4,2	0	1,1	78,2	
5	10,0	0,15	18,5	42,1	30,2	7,9	0,4	0,6	0,2	76,0	

Сравнительным анализом результатов хроматографического и ИК-спектрального методов установлено, что в отсутствие катализатора в инертной среде при 470°C происходит изомеризация н-алканов, входящих в состав бензиновой и среднедистиллятной фракций продуктов крекинга. Добавление в реактор воздуха не изменяет направления реакций, но олефиновые углеводороды в бензине и легком газойле не обнаруживаются. В ходе каталитического крекинга в инертной атмосфере изомеризация н-алканов значительно усиливается, в то время как в окислительной среде преобладающими становятся реакции их циклизации и ароматизации. В 10%-ной суспензии катализатора и мазута основными процессами являются изомеризация и ароматизация углеводородов бензиновой и керосино-газойлевой фракций.

[1] R.Kh. Ibrasheva, Z.T. Mataeva, K.A. Zhubanov // Eurasian Chem. Tech. J., V.5, №3, 2001, P.P. 97-106.

[2] З.Т. Матаева, Р.Х. Ибрашева // Вестник КазНУ, сер.хим., №5, 2002, с. 37-41.

**ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ ГИДРИРОВАНИЯ  
БЕНЗОЛА НА СУЛЬФИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

**KINETIC INVESTIGATION OF THE BENZENE HYDROGENATION ON SULFIDE  
CATALYSTS**

**Иванов Е.А., Сидякин М.В., Решетников С.И. и Старцев А.Н.**

**Ivanov E.A., Sidyakin M.V., Reshetnikov S.I. and Startsev A.N.**

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
Пр. Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090, Россия  
Fax: (+7-3832) 34 30 56; E-mail: eugene@catalysis.nsk.su

The kinetic model of benzene hydrogenation under catalyst unsteady state on sulfide alumina supported (Ni,Mo) catalysts was developed. The kinetic model is based on the one type of active sites - atoms Ni in composition of sulfide bimetallic complex. The results of mathematical modeling are in good agreement with experimental data.

Гидрирование ароматических углеводородов является одной из наиболее важных задач нефтепереработки в связи с введением жестких ограничений на их содержание в составе моторных и реактивных топлив [1]. Реакция гидрирования бензола изучалась в проточной установке с неподвижным слоем катализатора в изотермическом реакторе под давлением 2 МПа. Вначале (Ni, Mo)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализатор обрабатывали смесью водорода с бензolem и тиофеном (бензол/тиофен = 9:1) до достижения постоянной конверсии бензола. После чего на катализатор подавалась смесь бензол + водород. Концентрация бензола и циклогексана на выходе из реактора определялась хроматографическим методом, выход сероводорода – посредством накопления его в ловушках.

На основе ранее полученных представлений о процессе [2,3] была разработана кинетическая схема реакции гидрирования бензола (рис. 1), основанная на том, что на поверхности катализатора имеется только один тип активных центров – атомы никеля в составе сульфидного биметаллического соединения, где протекают реакции гидрогенолиза C-S-связи и гидрирования бензола. Выделение адсорбированного сероводорода в газовую фазу происходит замещением его бензолом (стадия 1). В результате взаимодействия адсорбированного бензола с водородом образуется циклогексан [C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>] (стадия 2), который вытесняется в газовую фазу бензолом (стадия 3). При отсутствии сероводорода в газовой фазе происходит удаление атомов серы из структуры центров и их переход в неактивное состояние [X] (стадия 4).

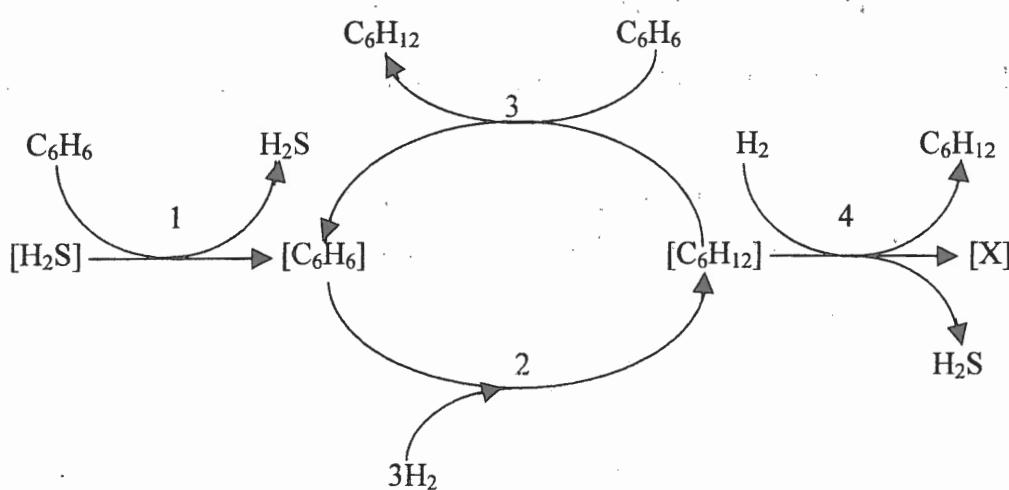


Рис. 1. Кинетическая схема реакции гидрирования бензола

На рис.2 приведено сопоставление результатов математического моделирования и экспериментальных данных по изменению конверсии бензола во времени.

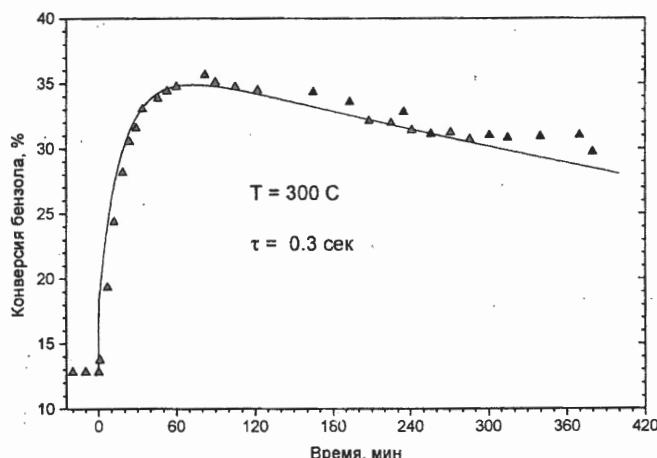


Рис. 2. Экспериментальные и расчетные (непрерывная кривая) значения конверсии бензола

При отсутствии сероводорода в исходной реакционной смеси наблюдалось резкое увеличение скорости превращения бензола в начальный момент времени. Затем, в результате взаимодействия водорода с атомами серы в составе структуры активного компонента, происходило разрушение активного компонента и конверсия бензола падала. При этом происходило выделение сероводорода в газовую фазу.

Кинетическая модель хорошо описывает экспериментальные данные по конверсии бензола и выделение сероводорода при различных временах контакта.

Работа было поддержано РФФИ (грант 01-03-32790).

#### Литература

- [1] B.H. Cooper, B.B.L. Donnis: Appl. Catal. A: General, 137, 203 (1996).
- [2] A.N. Startsev, V.N. Rodin, G.I. Aleshina, D.G. Aksenov: Kinet. Catal., 39, 238 (1998).
- [3] A.N. Startsev, G.I. Aleshina, D.G. Aksenov, V.N. Rodin: Kinet. Catal., 39, 391 (1998).

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ н-ДОДЕКАНА НА  
ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

**THE RESEARCH OF AN n-DODECAN TRANSFORMATION ON THE ZEOLITE  
CONTAINING CATALYSTS**

**Ирисова К.Н., Талисман Е.Л. и Бабаева И.А.**

**Irissova K.N., Talisman E.L. and Babaeva I.A.**

ООО «Компания КАТАХИМ», ул. Гиляровского, д.31, Москва, Россия  
Факс: 284-82-59; E-mail: catachem @ mtu-net.ru

The paper gives the results of transformation of n-dodecane and its mixtures on the zeolite containing catalysts with different content of zeolite and hydrogenant components in the conditions corresponding to technological parameters of mid-distilling fractions hydrotreating catalysts operation.

Проведены исследования превращения н-додекана и его смесей на цеолитсодержащих катализаторах с различным содержанием цеолитов и гидрирующих компонентов в условиях, соответствующих технологическим параметрам эксплуатации катализаторов гидрооблагораживания среднедистиллятных фракций.

Анализ получаемых продуктов проводили методом жидкостной хроматографии.

Полученные данные позволили:

- предложить механизм превращения углеводородов на различных цеолитсодержащих катализаторах в условиях гидрооблагораживания среднедистиллятных фракций;
- выбрать состав катализатора для получения низкозастывающих дизельных топлив в условиях действующих отечественных установок гидроочистки среднедистиллятных фракций.

МЕХАНИЗМ ГЛУБОКОГО ОКИСЛЕНИЯ ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИХ  
ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ НА РАСПЛАВАХ ГИДРОКСИДОВ,  
КАРБОНАТОВ И ХЛОРИДОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ

THE MECHANISM OF DEEP OXIDATION OF HALOGENATED ORGANIC  
SUBSTANCES IN THE MELTS OF CHLORIDES, CARBONATES AND  
HYDROXIDES OF ALKALINE METALS

Исмагилов З.Р.\*, Чекрышкин Ю.С., Роздяловская Т.А., Тетенова О.А.,  
Федоров А.А. и Керженцев М.А.\*

Ismagilov Z.R.\*, Chekryshkin Yu.S., Rozdylavskaya T.A., Tetenova O.A.,  
Fyodorov A.A. and Kerzhentsev M.A.\*

Институт технической химии УО РАН  
ул. Ленина, 13а, Пермь 6146000, Россия.

E-mail: cheminst@mpm.ru

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

The results of studying the reactions of deep oxidation of  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$  and fluorinated liquid M-1 in melts of hydroxide, carbonates and chlorides of alkaline metals with addition of  $\text{V}_2\text{O}_5$  are presented. It was found that using as catalyst any studied composition in the reactions of deep oxidation of halogenated hydrocarbons results in the formation of the mixtures of hydroxides, carbonates, chlorides and vanadates of alkaline metals. The composition of mixtures changes with variation partial pressures of halogens,  $\text{CO}_2$ , water vapor and oxygen above the melt surface.

Основной проблемой гетерогенно-катализического глубокого окисления галогенуглеводородов является взаимодействие образующихся галогенов с компонентами, входящими в состав катализатора, что сопровождается образованием галогенидов тяжелых металлов, имеющих низкие температуры плавления, и разрушением катализатора. Показана возможность уничтожения органических веществ при температуре 350-700°C на расплавленных катализаторах, представляющих собой смеси гидроксидов или карбонатов щелочных металлов [1-3]. Эффективное каталитическое действие указанных систем объясняется образованием в кислородсодержащей атмосфере оксидов, пероксидов и супероксидов щелочных металлов. Однако образующиеся при окислении галогенсодержащих органических веществ галоид-анионы взаимодействуют с катализатором с образованием галогенидов щелочных металлов, имеющих высокие температуры плавления и не проявляющие каталитическую активность в реакциях окисления.

Нами установлен факт выделения в газовую фазу галогенов в процессе глубокого окисления  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CCl}_4$ , фторированной жидкости М-1 в случае добавок оксидов меди или оксидов ванадия в расплавленные системы  $\text{NaOH-KOH}$  (эвт.),  $\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{K}_2\text{CO}_3$  (эвт.),  $\text{LiCl-NaCl-KCl}$  (эвт.) [3]. Образование хлора при взаимодействии хлоридов натрия и калия с пентаоксидом ванадия в присутствии кислорода наблюдали в ряде работ [4,5]. Авторы [6,7] предлагают получать метаванадат натрия (калия) путем барботирования через расплав  $\text{Na(K)Cl-V}_2\text{O}_5$  кислорода, в результате чего образуется  $\text{Cl}_2$  и  $\text{Na(K)VO}_3$ . Выделение хлора из водного раствора хлорида натрия при действии озона в присутствии  $\text{CO}_2$  описано в работе В.В.Лунина и сотр. [8].

Методами дифференциально-термического, химического и РФ-анализа установлено, что в процессе окисления галогенуглеводородов на расплавленных катализаторах состава  $(\text{NaOH-KOH})_{\text{эвт.}} + 15$  масс.%  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $(\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{K}_2\text{CO}_3)_{\text{эвт.}} + 15$  масс.%  $\text{V}_2\text{O}_5$  или  $(\text{LiCl-NaCl-KCl})_{\text{эвт.}} + 15$  масс.%  $\text{V}_2\text{O}_5$  образуется равновесная смесь, содержащая гидроксиды, карбонаты, галогениды и ванадаты щелочных металлов, соотношение которых в смеси зависит от парциального давления галогена,  $\text{CO}_2$ , паров воды и кислорода. Это обстоятельство позволяет создать устойчивый к действию галогенов катализатор глубокого окисления галогенсодержащих органических веществ.

#### Литература

- [1] M.A.Kerzhentsev, M.G.Adamson, Z.R.Ismagilov, Yu.S.Chekryshkin, *Advances in Molten Salts. From Strutural Aspects to Waste Processing*, N.-Y., Wallingford (U.K.), (1998) 279.
- [2] Ю.В.Островский., В.А.Матюха, Изв. Акад. пром. экол., 2 (1999) 60.
- [3] О.А.Тетенова, Т.А.Роздяловская, З.Р.Исмагилов, М.А.Керженцев, А.А.Федоров, Ю.С.Чекрышкин, Докл. междунар. семинара "Научно-технический потенциал Западного Урала в области конверсии военно-промышленного комплекса", Пермь, 17-23 июня 2001. Пермь, Пермск. научн. центр УрО РАН, (2001) 212.
- [4] Серебрякова А.В., Шибаева С.В., Юринов Ю.В. Строение и свойства металлургических расплавов. Сб. статей. Свердловск: УНЦ АН СССР, (1974) 121.
- [5] Одрин В.М., Корнейчук Г.П., Роев Л.М. Кинетика и катализ, 9, 4 (1968) 810.
- [6] M. Tjuric, K. Biatowicz, K. Mazurek. Ind. and Eng. Chem. Res., 40, 3 (2001) 731.
- [7] M. Tjuric, Z. Torski, U. Kietkowska. Ind. and Eng. Chem. Res., 40, 4 (2001) 1022.
- [8] А.В.Леванов, А.Р.Громов, Э.Е.Антипенко, А.В.Зосимов, В.В.Лунин, Ж. физ. химии, 74, 12 (2000) 2299.

## КАТАЛИТИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ ДЛЯ ЗАЩИТЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ

Ismagilov Z.R., Yashnik S.A., Podyacheva O.Yu., Shikina N.V., Khairulin S.R.,  
 Kustov L.M.<sup>1</sup>, Antsifirov V.N.<sup>2</sup>, Tsyrulnikov P.G.<sup>3</sup>, Kalugin A.<sup>4</sup>, Siffert P.<sup>5</sup>, Keiski R.<sup>6</sup>  
 and Herguido J.<sup>7</sup>

Исмагилов З.Р., Яшник С.А., Подьячева О.Ю., Шикина Н.В., Хайрулин С.Р.,  
 Кустов Л.М.<sup>1</sup>, Анциферов В.Н.<sup>2</sup>, Цирульников П.Г.<sup>3</sup>, Калугин А.<sup>4</sup>, Сифферт П.<sup>5</sup>,  
 Кийски Р.<sup>6</sup> и Хергудо Х.<sup>7</sup>

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia

<sup>1</sup>Zelinsky Institute of Organic Chemistry RAS, Moscow, Russia

<sup>2</sup>Republican Engineering Center "Powder Metallurgy", Perm, Russia

<sup>3</sup>Omsk Department of Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Omsk, Russia

<sup>4</sup>Steel-Rolling Plant, St. Petersburg, Russia

<sup>5</sup>European Materials Research Society (E-MRS), Strasbourg, France

<sup>6</sup>University of Oulu, Oulu, Finland

<sup>7</sup>University of Zaragoza, Zaragoza, Spain

Efficiency of catalytic reactions for environmental protection and hence their economic performance primarily depends on the properties of catalytic materials: BET and external surface area, morphology, diffusion, capability for heat transfer, thermal stability, and mechanical strength. The main idea of this INTAS Network project #1044 is to develop new catalytic materials in the different geometric forms such as foil, metal and ceramic fibers, metal or ceramic foams, and honeycomb monoliths. At the Steel-Rolling Plant (St. Petersburg) special alloys with an optimal chemical composition were developed for application as a high temperature catalyst carrier. At the Republican Engineering Center "Powder Metallurgy" (Perm) new materials for the preparation of highly porous reticulated ceramic foam monoliths were developed. Pilot batch of mullite and corundum-containing cordierite monoliths was manufactured and tested in catalytic combustion of methane. At the Zelinsky Institute of Organic Chemistry (Moscow) the work was focused on the preparation and investigation of new catalysts supported on metallic carriers for the process of catalytic combustion [2]. In this part of the work two types of metallic carriers were used: 1) stainless steel gauze and 2) thermally stable Fe-Cr-Al foil. For the deposition of a washcoating layer and an active component on the surface of the metallic carriers the method of electrophoretic deposition was applied. The catalytic activity of Pt- and Pd-containing catalysts, supported on the stainless steel gauze washcoated with alumina, was studied in the reaction of deep oxidation of methane and butane. At the Boreskov Institute of Catalysis (BIC, Novosibirsk) the ceramic monolithic supports with a washcoat containing ZrO<sub>2</sub> and Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were used for the

preparation of impregnated catalysts. The catalysts were tested in the reaction of methane catalytic combustion, and also were shown to be promising for the treatment of the industrial exhaust gases containing VOCs. The methane combustion catalysts of perovskite structure were synthesized on the Ni-Cr foams preliminary manufactured on the wall of metal heat exchanging tube of the catalytic heat exchanging reactors and washcoated by means of plasma spraying of alumina. At the Omsk branch of BIC (Omsk) the new catalytic materials for fuel combustion were developed. Different types of supported oxide and noble metal catalysts were tested in the reaction of methane and butane combustion. The catalysts were characterized by BET surface area measurements, TPR, SEM, ESDR, diffuse reflectance IR spectra of adsorbed molecules: NO and CH<sub>4</sub>. At BIC these catalysts were tested in the catalytic combustion of CH<sub>4</sub> [4], steam reforming of CH<sub>4</sub> [3], DENOX [5], oxidation of 1,1-dimethylhydrazine, and H<sub>2</sub>S oxidation and decomposition. At the University of Zaragosa the bulk iron oxide, prepared by the precipitation and by citrates method, has been studied as an alternative catalyst for methane combustion. The samples of catalysts developed at BIC and in other Russian laboratories will be tested in methane combustion at the University of Zaragosa, in DENOX with propane and specific VOC's oxidation at the University of Oulu (Oulu, Finland).

Acknowledgement: Authors are grateful to INTAS grant 00-413 for financial support.

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF NANOSTRUCTURED  
CATALYSTS FOR ULTRA-DEEP CLEANING OF MOTOR FUELS

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ  
ГЛУБОКОЙ ОЧИСТКИ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ

Ismagilov Z.R., Yashnik S.A., Shikina N.V., Andrievskaya I.P., Kuznetsov V.V.,  
Khairulin S.R., Startsev A.N., Tzybulya S.V., Rogov V.A., Moulijn J.A.\*  
and Babich I.V.\*

Исмагилов З.Р., Яшник С.А., Шикина Н.В., Андриевская И.П., Кузнецов В.В.,  
Хайрулин С.Р., Старцев А.Н., Цыбуля С.В., Рогов В.А., Moulijn J.A.\* и Babich I.V.\*

Boreskov Institute of Catalysis, SB RAS  
Prosp. Akad. Lavrentieva, 5, Novosibirsk 630090, Russia  
Tel.: +7 3832 341219; Fax: +7 3832 397352; E-mail: zri@catalysis.nsk.su  
Delft University of Technology, 136 Julianalaan 2628 BL Delft, The Netherlands  
Tel.: 31 15 2785008; Fax: 31 15 2785006; E-mail: J.A.Moulijn@tnw.tudelft.nl

### Introduction

The development of novel advanced catalysts for ultra-deep hydrodesulphurisation/dearomatisation of crude oil fractions is one of the most challenging tasks for the European refining industry.

While alumina appears to be the most common support for HDS catalysts due to its chemical, textural and mechanical properties, numerous efforts are being made in order to improve its characteristics applicable for HDS catalysts by introducing carbon, silica, titania, zirconia, binary oxides, zeolites, clays, natural minerals [1]. ASA (amorphous silica-alumina) with supported Pt and Pd-Pt whose HDS activity was recently discovered are considered now as promising alternatives to the conventional NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and CoW/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sulphide catalysts especially for the second-stage ultra-deep hydrodesulphurisation and presently are the subject of the intense studies [2, 3].

### Results

The general procedures for preparation of two types of monolith support on the base of H-ZSM-5 zeolite and alumina were developed. The influence of type of binder, ratio of binder and main oxide components for each type of monolith support was studied during the preparation of masses suitable for extrusion. The monolith supports with high surface area and acceptable mechanical strength based on zeolites and alumina were prepared and studied by adsorption technique, XRD, HREM, FTIR spectroscopy of chemisorbed CO.

It has been found that modulus of the zeolite used (atomic ratio Si/Al are 18, 34 and 73) influences on the rheological properties of extrusion masses, containing these zeolites, and

physico-chemical characteristic ( $S_{BET}$ , mechanical strength) of the final monolith support. The extrusion mass prepared with zeolite H-ZSM-5 (Si/Al=34) has optimal rheological properties. Using of zeolite with Si/Al=34 results in high mechanical strength ( $\sim 19 \text{ kg/cm}^2$ ) and absence of defects during drying and calcination of monoliths.

The Ca-forms of montmorillonite demonstrates better performance as binder and provides optimal rheological properties of extrusion masses based on zeolites. The optimal contents of Ca-montmorillonite in extrusion masses was 35 wt.% related to calcined zeolite-containing monolith support.

Study of pore structure of the zeolite-containing monolith support by  $N_2$ -adsorption technique (methods of Broeckhoff & de Boer) show that the monolith supports prepared from H-ZSM-5 zeolite (Si/Al = 18, 34, 73) with Ca-montmorillonite (binder) have mesopores with average diameter equal to  $45\text{\AA}$ . Data obtained by means of mercury porosimetry method shows that in addition to these supports have carrier pores ( $D_{ef} \sim 1100\text{\AA}$ ).

The general procedures for preparation of mesoporous alumina washcoated monolith were worked out. It has been found that introduction of 20-wt.% pseudoboehmite as binder does not lead to the substantial changing of porous structure of initial mesoporous materials.

Both type of monolith supports on the base of zeolite and of alumina were used for preparation of Pt (1wt.) or/and Pd (1 wt.%) supported monolith catalysts. The catalysts have been tested in thiophene hydrodesulfurization (HDS) reaction.

Obtained data show that the Pt-supported catalysts on the zeolite-containing monolith supports have higher activity in thiophene HDS reaction than the commercially available Ni-Mo/ $Al_2O_3$  (Ni~3 wt.%, Mo~10 wt.%) catalyst upon the same reaction conditions. The Pt-catalyst, prepared on zeolite-containing monolith supports with Si/Al equal to 18, has higher activity in thiophene HDS ( $k = 520-540$  mole  $C_4H_4S/\text{mole Pt*hr}$  at  $300^\circ C$ ) in comparison with one for catalyst based on monolith supports with Si/Al = 34 and 73.

The Pt, Pd and Pt-Pd catalysts have been examined by adsorption technique, XRD, HREM, FTIR spectroscopy of chemisorbed CO and TPR.

**Acknowledgement.** This work is supported by INTAS grant 00-413

## References

- [1] E. Furimsky and F. E. Massoth, Catal. Today 27 (1999) 381.
- [2] H. R. Reinhoudt, R. Troost, A. D. van Langeveld, S. T. Sie, J. A. R. Van Veen, J. A. Moulijn, Fuel Processing Technology 61 (1999) 133
- [3] R. M. Navarro, B. Pawelec, R. Mariscal, J. L. G. Fierro, J. Catal. 189 (2000) 184.

**FORMS OF OXYGEN AND CATALYTIC PROPERTIES OF OXIDES WITH  
PEROVSKITE-LIKE STRUCTURE IN COMBUSTION.  
 $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$  ( $x=0-1$ ) SYSTEM**

**ФОРМЫ КИСЛОРОДА И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИЯХ  
ГЛУБОКОГО ОКИСЛЕНИЯ ОКСИДОВ СО СТРУКТУРОЙ ПЕРОВСКИТА.  
СИСТЕМА  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$  ( $x=0-1$ )**

**Исупова Л.А., Яковлева И.С. и Садыков В.А.**

**Isupova L.A., Yakovleva I.S. and Sadykov V.A.**

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

This work aims at clarifying the relative role of the surface and mobile lattice forms of oxygen for the catalytic properties of  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$  perovskites in CO and methane combustion. Steady-state catalytic activity data determined in a broad temperature range (up to 900° C) were compared with the reactivity and amount of different oxygen forms estimated from H<sub>2</sub> TPR peaks, while the nature of surface sites was studied by FTIRS of adsorbed NO test molecules. In all temperature range studied, mobile lattice oxygen forms appear to be of no importance for steady-state catalysis.

Целью работы является изучение роли поверхностного и решеточного кислорода перовскитов ряда  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$  в катализе реакций окисления CO и метана. Для этого данные по активности образцов были сопоставлены с количеством и относительной реакционной способностью разных форм кислорода, соответствующих пикам H<sub>2</sub> ТПВ, и методом ИКС молекул-тестов (NO) была изучена природа дефектных центров поверхности, способных удерживать слабосвязанные формы кислорода.

Показано, что активность образцов в реакции окисления CO и метана в широкой области температур (200-900 °C) испытаний коррелирует с количеством слабосвязанного (снимаемого до 350 °C) кислорода. Показано, что появление такой формы кислорода для образцов серии  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$  может быть связано с наличием в образцах межблочных границ. В местах выхода таких границ на поверхность формируются координационно-ненасыщенные восстановленные центры, адсорбирующие кислород с низкой энергией связи, в том числе, в молекулярной форме. Методом ИКС адсорбированных молекул-тестов показано, что такими центрами являются координационно-ненасыщенные катионы Fe<sup>+3</sup> и кластеры восстановленных катионов Fe<sup>+2</sup>.

В то же время, корреляции между количеством снимаемого при ТПВ прочносвязанного (решеточного) кислорода и активностью образцов  $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$  в

реакции полного окисления метана при высоких температурах ( $450$ - $900$   $^{\circ}\text{C}$ ) нами не обнаружено, хотя в литературе такое сопоставление часто приводится. Полученные данные свидетельствуют о роли дефектных активных центров (в том числе восстановленных кластерированных катионов), и об отсутствии влияния на стационарную активность подвижности кислорода решетки в изученных оксидах не только для низкотемпературных, но и для высокотемпературных процессов глубокого окисления.

**МЕХАНИЗМ РЕАКЦИИ ГИДРИРОВАНИЯ ОКСИДА УГЛЕРОДА  
НА Co-Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> КАТАЛИЗАТОРАХ**

**MECHANISM OF CARBON OXIDE HYDROGENATION OVER Co-Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
CATALYSTS**

**Иткулова Ш.С. и Закумбаева Г.Д.**

**Itkulova Sh.S. and Zakumbaeva G.D.**

Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского;  
ул. Кунаева 142, г. Алматы, Республика Казахстан  
Fax: (007) 3272 915722; E-mail: orgcat@nursat.kz

It is suggested the mechanism of carbon oxide hydrogenation over Co-Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. It have been established that dissociation of carbon monoxide with formation of carbon is occurred over these catalysts. This carbon actively participates in the following polymerization with formation of high hydrocarbons.

В работе изучена реакция гидрирования оксида углерода на 10% Co-Ir/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторах. Содержание иридия в катализаторе варьировалось от 0.5 до 50 масс. % от суммы металлов. Для выяснения механизма процесса по окончании реакции проводили термопрограммированное восстановление катализатора водородом. Состав продуктов реакции определяли хроматографическим методом, состояние адсорбированных молекул изучали методом ИК-спектроскопии. Состав и структуру поверхности катализатора исследовали методами электронной микроскопии, РФЭС, ТПВ и термо-гравиметрии.

Установлено, что гидрирование оксида углерода сопровождается его диссоциацией до активных форм углерода. Поверхностный углерод гидрируется с образованием CH<sub>x</sub> <sub>ads</sub> групп, превращение которых идет по двум направлениям: гидрирование до метана и их полимеризация с образованием высших углеводородов. Предполагается, что диссоциация оксида углерода и гидрирование углерода до CH<sub>x</sub> групп и метана происходит на восстановленных, а реакция полимеризации и образования высших углеводородов – на окисленных центрах катализатора.

**НЕКОТОРЫЕ КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ГИДРОЛИЗА  
ВИНИЛАЦЕТАТА**

**SOME KINETIC PECULIARITIES OF VINYL ACETATE HYDROLYSIS**

**Карамян Д.Р., Сергеева С.Н., Ерицян В.К., Восканян П.С. и Бейлерян Н.М.**

**Karamyan D.R., Sergeeva S.N., Yeritsyan V.K., Voskanyan P.S. and Beylerian N.M.**

Ереванский НИИ “Пластполимер” и Ереванский государственный университет  
пр. Аршакуняц, Ереван-7, 127375007, Армения  
Fax:(374-1)48-80-90; E-mail:”proa359@stalker-tc.am”

It is well known that the mutual solubilities of vinyl acetate (VA) and water are very low. For this reason the initial mixtures are heterogeneous: VA layer, containing water and water layer, containing VA.

First of all the optimal stirring rate has been determined which allowed to realize kinetic studies in the kinetic region.

Kinetic data obtained at 303 K show that kinetic curves differ from classic cases. The hydrolysis begins without essential induction period, but the process proceeds with low rate, then there is some rate downfall, after which begins autoacceleration.

It is assumed that the reaction medium is composed of two discrete zones, which differ by their extent of influence on the reactivity of both reagents. This point of view account for the fact why there is no linear relationship between  $W_0$  and  $C_{VA}^0 \cdot C_{H2O}^0$ .

Гидролиз винилацетата (ВА) представляет значительный практический интерес в связи с негативным воздействием продуктов гидролиза (уксусной кислоты и ацетальдегида) на процесс полимеризации ВА. С точки зрения фундаментальной науки данный процесс интересен тем, что имеет самоускоряющийся характер в результате автокатализа.

Цель кинетических исследований – изучение механизма гидролиза ВА в реальных средах синтеза высокомолекулярного ПВА, что до сих пор мало исследовано.

Предварительные опыты проводились в водно-винацетатных смесях. В связи с очень низкой взаимной растворимостью обеих жидкостей система гетерогенна и состоит из двух фаз: водной, содержащей ВА, и винилацетатной, содержащей воду.

Процесс осуществляли при скорости перемешивания, обеспечивающей проведение реакции в кинетической области. Молярную долю ВА ( $N_{VA}$ ) изменяли в интервале 0,043÷0,5 ,а воды ( $N_{H2O}$ ) – от 0,957 до 0,50.

Полученные при 303 К кинетические кривые отличаются от классического случая. Гидролиз протекает без заметного индукционного периода и сравнительно медленно, после некоторого замедления реакции наступает самоускорение.

## PP-88

Интересно отметить, что в смесях с малым содержанием воды, гидролиз начинается быстрее, но начало самоускорения значительно затягивается. И наоборот, в смесях, обогащенных водой, гидролиз начинается медленнее, но развивается быстрее.

Предполагается, что реакционная система состоит из двух дискретных типов реакционных зон, резко отличающихся своим влиянием на реакционную способность обоих реагентов.

С одной стороны, зона, обогащенная ВА, обладает меньшей диэлектрической проницаемостью (в ней преобладают гидрофобные взаимодействия) и вероятность проникновения относительно малого количества молекул воды к полярной карбоксильной группе ВА оказывается больше. Поэтому реакция начинается быстрее, однако, образовавшаяся уксусная кислота (УК) в данной среде диссоциирует в меньшей степени, поэтому самоускорение затягивается.

В зоне же, обогащенной водой, превалирующие межмолекулярные Н-связи приводят к снижению реакционной способности воды. Однако, образовавшаяся УК лучше диссоциирует и самоускорение становится нагляднее.

Отсутствие линейной зависимости начальной скорости гидролиза ( $W_0$ ) от произведения  $C_{VA}^0 \cdot C_{H2O}^0$  ( $C^0$ -общая молярная концентрация) свидетельствует в пользу представления о наличии двух различных реакционных зон.

Во-первых, на графике в координатах  $W_0 \div C_{VA}^0 \cdot C_{H2O}^0$  наблюдается максимум, когда смесь богаче ВА и при относительно малом значении указанного произведения.

Во-вторых, имеется второй максимум, ниже первого, соответствующий  $N_{VA}/N_{H2O} = 0,23: 0,77$  и немаксимальному значению произведения  $C_{VA}^0 \cdot C_{H2O}^0$ .

Таким образом, для исследованных систем нами установлено отсутствие аддитивности действия обоих реагентов, что указывает на принципиальную неприменимость классического уравнения автокатализа, которое хорошо применяется в гомогенных системах.

Полученные кинетические данные позволяют обсуждать результаты с учетом своеобразий изученной системы.

Работа выполнена по проекту МНТЦ #A-359.

**КАТАЛИТИЧЕСКИЙ РАСПАД ГИДРОПЕРОКСИДОВ В ОБРАЩЕННЫХ  
МИЦЕЛЛАХ ДОДЕЦИЛСУЛЬФАТА НАТРИЯ**

**HYDROPEROXIDE CATALYTIC DECOMPOSITION IN REVERSE MICELLES  
FORMED BY SODIUM DODECYL SULFATE**

**Касаикина О.Т., Карташева З.С., Кашкай А.М. и Максимова Т.В.**

**Kasaikina O.T., Kartasheva Z.S., Kashkay A.M. and Maximova T.V.**

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН  
ул.Косыгина, 4, Москва 11977, Россия  
Факс: (095)9382156; E-mail kasaikina@chph.ras.ru

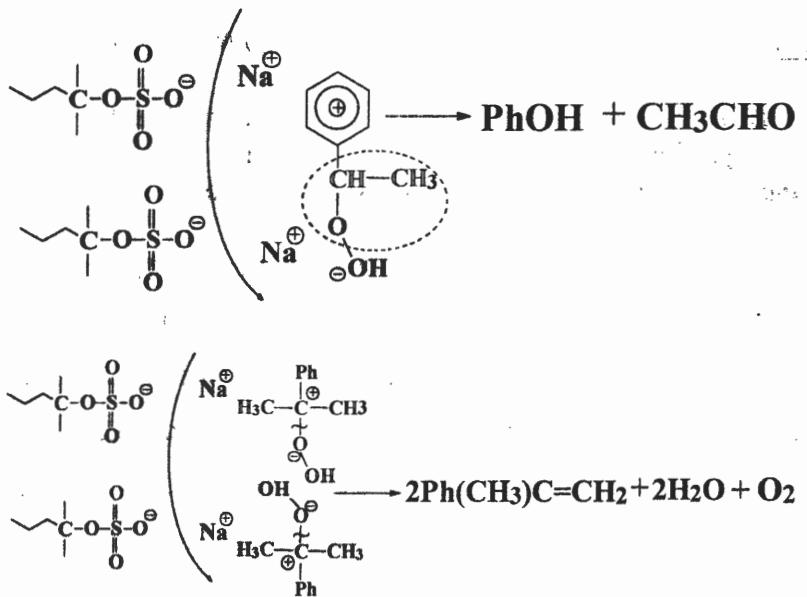
Исследования последнего десятилетия показывают, что поверхностно-активные вещества (ПАВ) могут оказывать существенное влияние на скорость и механизм жидкофазного окисления углеводородов, характер которого зависит от природы ПАВ. Катионные ПАВ, как правило, катализируют распад гидропероксидов (ROOH) на свободные радикалы и увеличивают скорость окисления. На примере гидропероксидов додекана было обнаружено, что в присутствии анионного ПАВ додецилсульфата натрия (ДДС) не только увеличивается скорость распада, но и изменяется состав продуктов: образуются олефины как в инертной атмосфере, так и при окислении додекана кислородом воздуха при 140°С с выходом около 20%. Это позволяет рассматривать ДДС как катализатор окислительного дегидрирования алканов. ДДС катализитически ускоряет гетеролитическое разложение гидропероксида этилбензола на фенол и ацетальдегид, а гидропероксида кумола – на α-метилстирол и фенол.

Катализическая активность ДДС сильно зависит от содержания воды в системе: в абсолютно обезвоженных средах и при большом содержании воды (как отдельной фазы) катализ не наблюдается. ДДС плохо растворяется в углеводородах и в хлорбензоле. Однако в присутствии гидропероксидов и микроколичеств воды образуются совместные микроагрегаты типа обращенных мицелл, в которых происходит катализитическое разложение ROOH. Катализатор длительное время сохраняет активность, и новые порции гидропероксида, добавленные в систему, расходуются с высокой скоростью.

Можно предположить, что во внутренних полостях обращенных мицелл ДДС, образованных атомами кислорода сульфогрупп, ионами  $\text{Na}^+$  и молекулами воды, действуют электростатические поля высокой напряженности, которые стабилизируют состояния молекул и реагирующих комплексов с разделением зарядов. Механизм

## PP-89

гетеролитического разложения гидропероксидов этилбензола и кумола, основной движущей силой которого предполагается стабилизация катиона  $\text{PhO}^+$  и соответствующих карбкатионов отрицательно заряженными полярными головками ПАВ, можно представить следующим образом:



Каталитическое разложение гидропероксидов в микроагрегатах ДДС является примером мицеллярного катализа, когда в обращенных мицеллах не только увеличивается скорость процесса, но меняется направление реакции. Представляется зонструктивным сопоставление каталитических микрореакторов – микрополостей обращенных мицелл ПАВ и микрополостей гетерогенных цеолитных (например, MeY, MeZSM-5, MeX, Hmordenite) катализаторов.

Работа частично поддержана грантами РФФИ 01-03-32222 и 00-15-97404.

[2+2]-ЦИКЛОДИМЕРИЗАЦИЯ МЕТИЛВИНИЛКЕТОНА. МЕХАНИЗМ И  
ОСОБЕННОСТИ ГОМОГЕННОГО И ГЕТЕРОГЕННОГО КАТАЛИЗА

[2+2] – CYCLODIMERIZATION OF METHYL VINYL KETONE. MECHANISM  
AND PECULIARITIES OF HOMOGENEOUS AND HETEROGENEOUS  
CATALYSIS

Кацман Е.А., Ветрова О.Б., Дмитриев Д.В., Евстигнеева Е.М. и Флид В.Р.

Katsman E.A., Vetrova O.B., Dmitriev D.V., Evstigneava E.M. and Flid V.R.

Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова  
проспект Вернадского 86, Москва 117571, Россия  
Тел.434-8711: E-mail: vflid@cityline.ru

Diacetyl cyclobutane was synthesized by dimerization reaction of methyl vinyl ketone in the presence of heterogeneous or homogeneous Ni-based catalyst at mild conditions. The product contains 4 isomers: 1,2- and 1,3-substituted ones in cis- and trans-conformations, where cis-isomers dominate. The 1,2-product structure allows chirality. The study was fulfilled of the product composition dependence on reaction conditions and catalyst type. The similarities and the differences between mechanisms of heterogeneous and homogenous catalysis are discussed.

Изучена реакция [2+2]-циклодимеризации метилвинилкетона, катализируемая гомогенными и гетерогенными никельсодержащими катализаторами [1,2].

Диацетилцикlobутан синтезировали димеризацией метилвинилкетона в присутствии гетерогенного и гомогенного никелевого катализатора. Гетерогенный процесс (катализатор - никель на оксиде алюминия) проводили при 90 °C в аппарате Сокслета. Катализатор получали прокаливанием в токе азота гранул гидроксида алюминия, на которые предварительно наносили хлорид никеля и парафин ( $C_{16}$ - $C_{18}$ ). В процессе прокаливания металл восстанавливается с выделением хлористого водорода.

В качестве гомогенного катализатора использовали бис( $\eta^3$ -аллил)никель.

Продукт содержит 4 изомера: 1,2- и 1,3- замещенные в цис- и транс- конформациях, причем доминируют цис-изомеры. Строение 1,2-продукта допускает хиральность. Изучена зависимость изомерного состава от условий проведения реакций и вида катализатора. В обоих случаях для осуществления реакции требуется добавка диенового углеводорода (например, норборнадиена).

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 02-03-32361).

[1] Ветрова О.Б., Кацман Е.А., Жаворонков И.П., Карасев Ю.З., Долгий И.Е. Ж. орг. химии, 1991, 27, 2624.

[2] Флид В.Р., Кузнецов В.Б., Григорьев А.А., Белов А.П. Кинетика и катализ, 2000, 41, 666.

PP-91

РОЛЬ ОСНОВАНИЯ В КАТАЛИЗЕ КОМПЛЕКСАМИ ПАЛЛАДИЯ РЕАКЦИЙ  
АРИЛИРОВАНИЯ КАРБАНИОНОВ

ROLE OF BASE IN PALLADIUM CATALYSED REACTIONS OF CARBANION  
ARYLATION

Кашин А.Н., Митин А.В. и Белецкая И.П.

Kashin A.N., Mitin A.V. and Beletskaya I.P.

Химический факультет Московского государственного университета им. М.В. Ломоносова  
Ленинские горы, д. 1, стр. 3, ГСП-2, Москва 119992, Россия  
Fax: (+7-095) 939 36 18; E-mail: ankashin@org.chem.msu.ru

The arylation of the carbanions related to  $\text{CH}_2(\text{Y})(\text{SO}_2\text{R})$  ( $\text{Y} = \text{Ph}, \text{C}_6\text{F}_5, \text{CO}_2\text{Et}, \text{SO}_2\text{Ph}, \text{COPh}, \text{NO}_2$ ;  $\text{R} = \text{Ph}, \text{CF}_3$ ) with  $\text{ArX}$  in the presence of  $\text{NaH}$  and  $\text{Pd}_2\text{dba}_3/\text{PPh}_3$  as the catalyst is studied. A novel mechanism of the carbanion arylation is proposed. The main feature of this mechanism is the acceleration of the reduced elimination due to the deprotonation of the intermediate  $\text{ArPd}[\text{CH}(\text{Y})(\text{SO}_2\text{R})]\text{L}_2$ .

Катализ комплексами палладия играет выдающуюся роль в реакциях кросс-сочетания арилгалогенидов  $\text{ArX}$  с металлоорганическими соединениями  $\text{RM}$  и приводящих к образованию новой связи углерод-углерод. Значительно труднее, чем реакции  $\text{ArX}$  с  $\text{RM}$ , осуществляются реакции с участием стабильных карбанионов  $\text{CH}(\text{Y})(\text{Z})$ , где  $\text{Y}$  и  $\text{Z}$  - электроноакцепторные группы.

Нами успешно осуществлена реакция серии таких карбанионов, полученных из  $\text{CH}_2(\text{Y})(\text{SO}_2\text{R})$  ( $\text{Y} = \text{Ph}, \text{C}_6\text{F}_5, \text{CO}_2\text{Et}, \text{SO}_2\text{Ph}, \text{COPh}, \text{NO}_2$ ;  $\text{R} = \text{Ph}, \text{CF}_3$ ) при использовании в качестве основания  $\text{NaH}$  и катализатора  $\text{Pd}_2\text{dba}_3/\text{PPh}_3$ .

Предложен новый механизм реакции арилирования карбанионов. Главной особенностью этого механизма является ускорение восстановительного эlimинирования за счет депротонирования возникающего интермедиата  $\text{ArPd}[\text{CH}(\text{Y})(\text{SO}_2\text{R})]\text{L}_2$ . Без такого депротонирования, как нами было показано, реакция не происходит.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (проекты 00-03-32766, 02-03-06175).

**СОВМЕСТНОЕ ПРИМЕНЕНИЕ МЕТОДОВ СТМ И РФЭС ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ  
МОДЕЛЬНЫХ НОСИТЕЛЕЙ И НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ**

**COMBINED STM AND XPS STUDY OF MODEL SUPPORTS AND  
SUPPORTED CATALYSTS**

**Квон Р.И., Нартова А.В.\* и Тихомиров Е.П.\***

**Kvon R.I., Nartova A.V.\* and Tikhomirov E.P.\***

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
просп. Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090, Россия  
Факс: (+7 3832) 343056, E-mail: kvon@catalysis.nsk.su

\*Новосибирский государственный университет,  
ул. Пирогова, 2, Новосибирск 630090, Россия

The original procedure to prepare the model alumina support suitable for STM and XPS investigations has been developed. Fe-Cr-Al foil was oxidized at 870 K to produce 0.5–2 nm thick  $\text{Al}_2\text{O}_3$  film due to aluminum segregation at the sample surface. Both ARXPS measurements and the screening of Fe and Cr signals prove this alumina film to locate over the matrix lattice while the Al2s electron losses spectra indicate it to be continuous. Silver was vacuum deposited at the prepared film, both the source temperature and the deposition duration being varied. The particle size and surface distribution for Ag/alumina system were studied by STM.

Развитие сканирующей туннельной микроскопии (СТМ) открывает новые возможности исследований в области катализа, связанные с визуализацией морфологических и структурных изменений, происходящих на поверхности катализаторов в процессе их приготовления или в ходе проведения реакции. Однако, методически применение СТМ ограничено изучением только проводящих объектов.

В работе описана процедура приготовления модельного носителя катализаторов в виде пленки оксида алюминия на проводящей подложке, пригодного для изучения нанесенных катализитических систем методами СТМ и РФЭС. Суть методики заключается в окислительной обработке фольги жаропрочного сплава с низким содержанием алюминия. По данным РФЭС, на поверхности образца происходит сегрегация алюминия в оксидном состоянии в виде сверхтонкой сплошной пленки. СТМ показывает, что при этом поверхность становится значительно более ровной и гладкой. Толщина пленки зависит от продолжительности, а ее упорядоченность от температуры окислительной обработки.

Представлены СТМ изображения модельного нанесенного катализатора  $\text{Ag}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученного напылением частиц металла в вакууме при различных температурах источника серебра.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ДИФФУЗИИ И СЕГРЕГАЦИИ РАЗЛИЧНЫХ СОСТОЯНИЙ  
УГЛЕРОДА НА ПОВЕРХНОСТИ МОНОКРИСТАЛЛА Pt(111) МЕТОДОМ РФЭС**

**XPS STUDY OF CARBON DIFFUSION AND SEGREGATION AT Pt(111) SINGLE CRYSTAL**

**Квон Р.И., Тихомиров Е.П.\*, Нартова А.В.\* и Стадниченко А.И.\***

**Kvon R.I., Tikhomirov E.P.\*, Nartova A.V.\* and Stadnichenko A.I.\***

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
просп. Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090, Россия  
Факс: (+7 3832) 343056; E-mail: kvon@catalysis.nsk.su

\*Новосибирский государственный университет  
ул. Пирогова, 2, Новосибирск 630090, Россия

The processes of carbon diffusion to the bulk and segregation at the surface of Pt(111) single crystal were studied by XPS, TPR and kinetics measurements. The important contribution of pre-dissolved and then segregated carbon to graphite layer formation was proved. The stability of various prepared graphite-like deposits towards vacuum annealing and oxygen treatment was investigated.

Исследования механизмов образования углеродных пленок при разложении углеводородов на поверхности металлов платиновой группы являются важной и интересной проблемой, имеющей как фундаментальное, так и прикладное значение. Одним из наименее изученных аспектов этой проблемы остается выяснение роли диффузионно-сегрегационных процессов на зарождение и рост углеродных слоев на поверхности платины. Мы использовали метод рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) для изучения кинетики диффузионного растворения углеродных адсорбционных слоев углерода различной природы, образующихся при разложении этилена, в объем монокристалла Pt(111) и его сегрегации на поверхность в зависимости от температуры образца.

Форма спектра C1s показывает, что при 570 К обработка этиленом при экспозиции 100L приводит к образованию смешанного углерод–углеводородного адсорбционного слоя, состоящего из продуктов полного и частичного разложения этилена. При проведении той же обработки *in situ*, то есть при постоянном пропускании этилена над образцом платины, дает иной результат – покрытие углеродом возрастает, а сам пик C1s становится заметно уже. Это свидетельствует о том, что уже при 570 К процесс полного разложения углеводородных фрагментов идет на грани (111) платины с заметной скоростью, и – в присутствии этилена в газовой фазе – возможно

формирование адсорбционного слоя, состоящего большей частью из элементарного углерода.

О природе углеродных отложений можно судить по характеру диффузионного растворения образованных слоев при повышении температуры кристалла. Оказывается, что независимо от способа формирования (экспозицией либо в потоке этилена), образовавшийся углеродный слой практически полностью диффундирует в объем. Это означает, что в процессе диссоциативной адсорбции этилена углерод отлагается в аморфном виде. При охлаждении кристалла платины в обоих случаях наблюдается рост сигнала C1s, причем – как и следовало ожидать – охлаждение образца в присутствии этилена приводит к заметно большему покрытию углеродом.

Очень важно отметить, что углеродные слои, образовавшиеся в результате сегрегации растворенного в объеме углерода, сильно отличаются по их термической стабильности и реакционной способности в зависимости от того, как проводилось охлаждение образца – в потоке этилена или в вакууме. В первом случае образовавшаяся углеродная пленка сохраняет устойчивость при прогреве в вакууме при T=1300 К, и лишь при 1450 К скорость ее растворения становится заметной. Кислородная обработка ( $P(O_2)=5\times10^{-7}$  мбар) при 870 К также не приводит к ее разрушению. При сегрегации углерода в условиях вакуума формируется адсорбционный слой, легко растворяющийся уже при 1300 К. Прогрев при 870 К в кислороде приводит к снижению интенсивности пика C1s, заметному сдвигу его положения и уменьшению ширины. Можно полагать, что в последнем случае происходит образование смешанного углеродного слоя, состоящего из небольших островков графита и аморфного углерода.

Таким образом, результаты экспериментов доказывают, что процессы растворения углерода в объем кристалла платины и его сегрегации существенно влияют на скорость и характер формирования графитных отложений при разложении этилена на поверхности грани Pt(111).

Исследования поддержаны грантом №186 по результатом Шестого конкурса-экспертизы научных проектов молодых ученых РАН по фундаментальным и прикладным исследованиям.

**ГОМОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКОЕ РАДИКАЛЬНО-ЦЕПНОЕ  
ПОЛИФТОРАЛКИЛИРОВАНИЕ ТИОФЕНОЛОВ И ФЕНОЛОВ ФРЕОНАМИ  
CFC114B2 И CFC113**

**HOMOGENEOUS-CATALYTIC RADICAL-CHAIN  
POLYFLUOROALKYLATION OF THIOPHENOLS AND PHENOLS WITH  
CFC113 AND CFC114B2 FREONS**

**Киприанова Л.А., Филелева Л.И., Калинина Л.И. и Цанов К.Г.**

**Kiprianova L.A., Fileleeva L.I., Kalinina L.I. and Tsanov K.G.**

Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского Национальной Академии наук Украины  
просп. Науки, 31, Киев 03039, Украина  
Fax (+38044) 265-62-16; E-mail: instphch@ukrtelecom.com

Homogeneous-catalytic process of  $p\text{-}XC_6\text{H}_4\text{ZH}$  thiophenols and phenols (where  $X = \text{CH}_3\text{O}, \text{CH}_3, \text{H}, \text{CH}_3\text{COONH}, \text{Cl}, \text{NO}_2, \text{CF}_3\text{SO}_2$ ;  $Z = \text{S}, \text{O}$ ) polyfluoroalkylation with CFC113 and CFC114B2 freons in the presence of sulfur dioxide resulted in thioethers formation in the first case and polyfluoroalkylation into phenols ring in the second one respectively has been developed. The conditions have been reported under which the transformation of carbanionic mechanism as characteristic for interaction of phenolates and thiophenolates with above freons to radical mechanism is occurred.

Осуществлена активация фреонов CFC113 и CFC114B2 и вовлечение их в процесс полифторалкилирования тиофенолов и фенолов  $p\text{-}XC_6\text{H}_4\text{ZH}$  ( $X = \text{CH}_3\text{O}, \text{CH}_3, \text{H}, \text{Cl}, \text{NO}_2, \text{CH}_3\text{COONH}, \text{CF}_3\text{SO}_2$ ;  $Z = \text{S}, \text{O}$ ) при катализе процесса диоксидом серы в присутствии добавок электронодоноров (гетероциклических азотистых оснований). В этих условиях характерный для ряда нуклеофилов карбанионный механизм [1-3] заменяется радикально-цепным процессом  $S_{\text{RN}1}$  взаимодействия тиофенолов с вышеуказанными фреонами с образованием тиоэфиров  $p\text{-XC}_6\text{H}_4\text{SCF}_2\text{CF}_2\text{Br}$  и  $p\text{-XC}_6\text{H}_4\text{SCFCICF}_2\text{Cl}$  (схема 1). Фенолы в этом случае образуют фторалкилированные в кольцо продукты.

- 1)  $\text{PhS}^- + \text{SO}_2 \longrightarrow \text{PhS}\cdot + \text{SO}_2^-$
- 2)  $\text{SO}_2^- + \text{CF}_2\text{ClCFCl}_2 \longrightarrow \text{SO}_2 + \text{CF}_2\text{ClCFCl}_2\cdot \longrightarrow \text{CF}_2\text{ClCFCl}\cdot + \text{Cl}^-$
- 3)  $\text{PhS}^- + \text{CF}_2\text{ClCFCl}\cdot \longrightarrow \text{PhSCFCICF}_2\text{Cl}^- \quad (1)$
- 4)  $\text{PhSCFCICF}_2\text{Cl}^- + \text{CF}_2\text{ClCFCl}_2 \longrightarrow \text{PhSCFCICF}_2\text{Cl} + \text{CF}_2\text{ClCFCl}_2\cdot$
- 5)  $\text{SO}_2\cdot + \text{CF}_2\text{ClCFCl}\cdot \longrightarrow \text{SO}_2 + \text{CF}_2=\text{CFCl} + \text{Cl}^-$

Для фреона CFC114B2 схема радикально-цепного превращения выглядит аналогично.

Радикально-цепной механизм подтвержден ингибирующему влиянию радикальных ловушек и акцепторов радикалов на исследуемый процесс. Показано, что нахождение среди продуктов превращения олефинов, приводимое ранее в качестве доказательства протекания процессов по карбанионному пути, не может служить критерием механизма; в данном случае оно объясняется дальнейшим восстановлением промежуточно образующихся радикалов по схеме 1 (стадия 5).

Установлены электрохимические характеристики гомогенного катализатора – диоксида серы в отсутствие и в присутствии фреонов, показано наличие каталитического тока, свидетельствующего о роли  $\text{SO}_2$  как медиатора переноса электрона на фреон [4,5].

Неспособность фенолов в условиях, способствующих S-алкилированию тиофенолов, присоединять полифторалкильные остатки по атому кислорода, объяснена слабой способностью фенолятов акцептировать полифторалкильные радикалы (стадия 2 схемы 1), в связи с чем образующиеся в стадиях 1-2 радикалы из фреонов присоединяются не к атому кислорода, а к кольцу.

Выходы продуктов радикального полифторалкилирования тиофенолов при катализе диоксидом серы значительно выше, чем при карбанионном пути взаимодействия тиофенолята калия с фреоном CFC114B2, достигая 88% (вместо 25%). При этом в каталитическом процессе не образуется побочных гидрированных тиоэфиров п- $\text{XC}_6\text{H}_4\text{SCF}_2\text{CF}_2\text{H}$  и п- $\text{C}_6\text{H}_4\text{SCF}_2\text{CFCl}_2$ .

## Литература

- [1] I.Rico and C.Wakselman , J.Fluor.Chem., 20 (1982) 759.
- [2] C.Wakselman and M.Tordeux, J.Org.Chem., 50 (1985) 4047.
- [3] X.-Y. Li, X.-H.Jiang, H.-K.Pan, J.-Sh. Hu , W.-M. Fu, Pure and Appl.Chem., 59 (1987) 1015.
- [4] V.G.Koshechko, L.A.Kiprianova, L.I.Fileleva, Z.Z.Rozhkova, J.Fluor.Chem., 70 (1995) 277.
- [5] V.G.Koshechko, L.A.Kiprianova, L.I.Fileleva, K.G.Tsanov, J.Fluor.Chem., 96 (1999) 163.

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ ДЛЯ ИЗУЧЕНИЯ  
СТРОЕНИЯ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ КАТАЛИЗАТОРОВ И МЕХАНИЗМА  
ГИДРИРОВАНИЯ**

**USE OF QUANTUM-CHEMICAL CALCULATIONS FOR STUDYING THE  
STRUCTURE OF ACTIVE CENTERS OF CATALYSTS AND MECHANISM OF  
HYDROGENATION**

**Ключев М.В., Волкова Т.Г., Лура Б.Б. \*, Давыдова А.А.,  
Животягина С.Н. и Абдуллаев М.Г.**

**Klyuev M.V., Volkova T.G., Loura B.B. \*, Davidova A.A.,  
Zhivotiagina S.N. and Abdullaev M.G.**

Ивановский государственный университет  
Ул. Ермака, 39, Иваново 153025, Россия  
Факс (+7-0932) 32-66-00; E-mail: Duraushe@yandex.ru  
\*Университет г. Нгаундере, Республика Камерун

With the use of quantum-chemical calculations the structure of metallocenters in palladium containing anionites was studied. Mechanism of hydrogen activation on palladium containing polymers, mechanism of hydrogenation of various unsaturated compounds on them as well as influence of solvent onto the reaction rate are under discussion.

Проведены квантово-химические расчеты моделей металлоцентров в палладийсодержащих полимерах. Показано, что при активации водорода атомами палладия, расположенными на гранях монокристалла образование связи между палладием и водородом может происходить несколькими путями. В результате в молекуле водорода происходит разрыв связи и хемосорбированные атомы водорода несут частичный положительный заряд.

Полученные результаты использованы для предсказания механизма реакции гидрирования на палладийсодержащих полимерах разнообразных ненасыщенных соединений (нитросоединения, олефины, циклоолефины, карбонильные соединения, азометины и др.). Молекула субстрата координируется на активном центре. Этот процесс может быть связан с перестройкой сольватных оболочек и субстрата и активного центра. Возможно, при перестройке сольватных оболочек в случае некоторых субстратов происходит преобразование нейтральной молекулы в анион-радикал. Расчеты показывают, что анион-радикалы и продукты их дальнейшего восстановления имеют избыток электронной плотности, что позволяет им достаточно прочно удерживаться катализатором. Вероятно, поэтому промежуточные соединения не обнаруживаются в растворе.

С применением квантово-химических индексов реакционной способности (ИРС) получены корреляционные зависимости кинетических параметров реакций гидрирования различных субстратов от некоторых ИРС и выведен ряд уравнений для

описания найденных зависимостей или тенденций (табл.). Экспериментальная проверка подтвердила возможность их использования для предсказания скорости гидрирования. Расхождение между рассчитанными и предсказанными величинами скорости (констант скорости) были в пределах 3-15%.

Таблица. Зависимость константы скорости гидрирования ненасыщенных соединений на палладийсодержащем анионите АВ-17-8 от ИРС молекул субстратов

Субстраты	Коли-чество	Корреляционное уравнение	$\rho$
о-Нитробензолы	9	$\lg K_{\text{эф}} = (-47,13 \pm 8,89)q_{\text{NO}_2} + (5,15 \pm 1,15)$ $\lg K_{\text{эф}} = (-51,67 \pm 0,04)q_{\text{NO}_2} + (0,0057 \pm 0,04)V + (5,7 \pm 0,04)$	0,882 0,897
Сложные эфиры м-нитробензойной кислоты	7	$\lg K_{\text{эф}} = 0,54 + 0,13E_S^0 - 3,13q_{\text{замест.}}$ $\lg K_{\text{эф}} = -2,93 + 0,20E_S^0 - 28,70q_{\text{NO}_2}$	0,970 0,981
Сложные эфиры п- нитробензойной кислоты	6	$\lg K_{\text{эф}} = 0,79 + 0,19E_S^0 + 4,07q_{\text{замест.}}$ $\lg K_{\text{эф}} = -2,99 + 0,18E_S^0 - 28,12q_{\text{NO}_2}$	0,976 0,950
Ненасыщенные соединения	8	$\lg K_{\text{эф}} = (-9,7 \pm 0,9)q + (0,10 \pm 0,18)$ $\lg K_{\text{эф}} = (-10,54 \pm 0,07)q + (-0,24 \pm 0,07)E_S^* + (0,20 \pm 0,07)$	0,971 0,940

$q_{\text{NO}_2}$  – суммарный эффективный отрицательный заряд на нитрогруппе субстрата

$q_{\text{замест}}$  – суммарный эффективный отрицательный заряд на заместителе субстрата (сложноэфирной группе)

$q$  – суммарный эффективный отрицательный заряд на кратной связи субстрата

$E_S^0$  – стерическая константа заместителя

$E_S^*$  – стерический параметр молекулы.

На примере этанола и изопропанола рассмотрено влияние растворителя на квантово-химические характеристики молекул субстратов. Расчет аддуктов субстрат-растворитель показал, что при добавлении одной молекулы этанола или 2-пропанола к молекуле субстрата заряд на ее реакционном центре (кратной связи) уменьшается. Увеличение количества молекул растворителя в сольватной оболочке субстрата усиливает эту тенденцию. В целом скорость гидрирования увеличивается с ростом величины эффективного отрицательного заряда на кратной связи молекулы субстрата.

**КАТАЛАЗНАЯ АКТИВНОСТЬ SAT-КОМПЛЕКСА  
MnCl<sub>3</sub> С МОНОФЕНИЛОКТАМЕТИЛПОРФИНОМ**

**CATALAZA ACTIVITY OF SAT-COMPLEX  
OF MnCl<sub>3</sub> WITH MONOPHENYLOCTAMETHYLPORPHYRIN**

**Ключев М.В., Ключева М.Е.\*, Киселева Е.Н., Тимофеева О.В. и Ломова Т.Н.\***

**Klyuev M.V., Klueva M.E. \*, Kiseleva E.N., Timofeeva O.V. and Lomova T.N.\***

Ивановский государственный университет  
ул. Ермака, 39, Иваново 153025, Россия  
Факс (+7-0932) 32-66-00; E-mail: Duraushe@yandex.ru

\*Институт химии растворов РАН  
ул. Академическая, 1, Иваново 153045, Россия

SAT complex of MnCl<sub>3</sub> with *mezo*-monophenyl octamethylporphyrin is synthesized and characterized. Its activity in reaction of decomposition of hydrogen peroxide in mixed solvents is compared with that of covalent manganese porphyrins. Possible mechanism of the reaction is discussed.

Синтетические порфирины представляют значительный интерес в качестве моделей биологических катализаторов. В настоящей работе реакцией координации хлорида марганца с монофенилоктаметилпорфином в ДМФА получены и охарактеризованы соответствующие ковалентный и SAT-комплексы, и изучена их каталазная активность.

Реакция разложения H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ( $19,9 \pm 0,2$  моль/л) исследовалась в системе ДМФА-Н<sub>2</sub>O при 343 К и атмосферном давлении. Концентрация порфирина составляла  $10^{-4}$  –  $10^{-6}$  моль/л. Для сравнения в сопоставимых условиях изучена каталазная активность солей марганца и свободного порфирина.

В указанных условиях пероксид водорода самопроизвольно разлагается. Скорость этой реакции существенно возрастает при добавлении указанных соединений. Увеличение скорости в 2,5 раза в присутствии свободного порфирина может быть объяснено смещением равновесия между полимерными и мономерными формами пероксида в растворе. В целом активность порфиринов марганца в 2-3 раза выше, чем у ацетата или хлорида марганца.

Обсуждается влияние изменения строения порфиринового комплекса на его каталазную активность и вероятный механизм реакции.

Работа выполнена при частичной поддержке Комплексной программы РАН «Новые принципы и методы создания и направленный синтез веществ с заданными свойствами», проект «Направленный синтез циклических и линейных полипирролов – катализаторов, полупроводников и фотопреобразователей».

**СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА И ПРОПИЛЕНА С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ  
ГЕТЕРОГЕННЫХ И ГОМОГЕННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ**

**PROPYLENE-ETHYLENE COPOLYMERIZATION WITH HETEROGENEOUS  
AND HOMOGENEOUS CATALYTIC SYSTEMS**

**Клямкина А.Н.\*, Аладышев А.М., Недорезова П.М. и Цветкова В.И.**

**Klyamkina A.N., Aladyshev A.M., Nedorezova P.M. and Tsvetkova V.I.**

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН

ул. Косягина, Москва 4119991, Россия

Fax: (095) 137 82 84; E-mail: klyamkina@chph.ras.ru

The kinetic behavior of ethylene-propylene copolymerization with using different catalytic systems both heterogeneous and homogeneous was studied; the relationship between catalyst nature and its polymerization activity as well as microstructure and molecular-weight characteristics of copolymers synthesized was discussed. On the base of the data obtained the constants of ethylene and propylene reactivity ratios were determined.

Сополимеризация этилена и пропилена исследовалась в среде жидкого пропилена при постоянном давлении этилена с использованием как современных гетерогенных титан-магниевых катализаторов (ТМК), так и гомогенных металлоценовых катализитических систем на основе анса-циркоценов  $C_2$ -симметрии, обладающих высокой активностью в гомополимеризации пропилена: *рац*- $Et(Ind)_2ZrCl_2/MAO$ , *рац*- $Me_2SiInd_2ZrCl_2$  и  $Me_2Si(4-Ph-2-Et-Ind)_2ZrCl_2$  (*рац*: мезо=1:2). Были синтезированы сополимеры с содержанием этилена от 1.8 до 18% мол.

Было установлено, что для всех исследованных систем процесс сополимеризации носит ярко выраженный нестационарный характер. Повышение температуры сополимеризации (от 30 до 70°C) приводит к росту активности каталитических систем и снижению содержания этилена в сополимере.

Данные, полученные при использовании системы ТМК/ $Et_3Al$ , показывают, что введение в реакционный объем даже малого количества этилена приводит к значительному увеличению скорости сополимеризации (примерно в 3 раза при концентрации этилена 0.59 моль/л) и практически не влияет на величину  $M_w$ .

При исследовании сополимеризации с использованием *рац*- $Et(Ind)_2ZrCl_2$  и *рац*- $Me_2SiInd_2ZrCl_2$ , активированных МАО, были выявлены следующие закономерности: введение этилена в реакционный объем приводит к увеличению скорости процесса, и одновременно способствует возрастанию ММ сополимера и содержания этилена в сополимере. Это может быть связано с тем, что катализаторы на основе металлоценов с незамещенными инденильными лигандами характеризуются

## PP-97

низкой региоселективностью, что приводит к аномальным присоединениям мономерных звеньев в полимерной цепи по типу 2-1 и 1-3. Известно, что после такого присоединения внедрение следующего мономерного звена происходит с гораздо более низкой скоростью, что способствует появлению в каталитической системе временно дезактивированных активных центров. По-видимому, этилен активирует активные центры катализатора, заблокированные после аномального присоединения. Это приводит к увеличению скорости сополимеризации и, соответственно, ММ сopolимера.

При замене в металлоцене этилового мостика ( $-\text{CH}_2\text{-CH}_2-$ ) на диметилсилиленовый ( $(\text{CH}_3)_2\text{Si}\langle$  образуются сополимеры, характеризующиеся более высоким содержанием этилена и более высокой ММ. Отметим, что при проведении сополимеризации в присутствии системы  $\text{Me}_2\text{SiInd}_2\text{ZrCl}_2$  - МАО молекулярная масса и ММР сopolимеров не зависят от содержания этилена в полимерной цепи.

При сополимеризации на системе  $\text{Me}_2\text{Si}(4\text{-Ph-2-EtInd})_2\text{ZrCl}_2$  (*рац:мезо*=1:2) - МАО, отличающейся высокой региоселективностью и обеспечивающей получение высокомолекулярного полипропилена, введение этилена в реакционную среду не приводит к увеличению активности системы и молекулярной массы сopolимера.

Проведенные исследования выявили сильное влияние температуры полимеризации на молекулярную массу металлоценовых сopolимеров, в отличие от сopolимеров, синтезированных на ТМК. Это может быть связано с большей подвижностью лигандов и изменением характера связывания лиганда и металла, что приводит к значительному увеличению скорости реакции  $\beta$ -эlimинирования водорода при более высоких температурах.

Анализ ИК-спектров сopolимеров показал, что в случае использования металлоценовых катализаторов в основной полимерной цепи имеются главным образом изолированные этиленовые звенья, тогда как в сopolимерах, синтезированных с использованием ТМК при содержании этилена более 3 % моль характерно образование коротких этиленовых блоков, при этом доля изолированных этиленовых звеньев мала.

Для оценки параметров сополимеризации использовали модель статистики Маркова первого порядка. Для исследованных каталитических систем были определены константы сополимеризации этилена и пропилена. Полученные данные подтверждают, что металлоценовые катализаторы имеют тенденцию к образованию сopolимеров со статистическим распределением сомономерных звеньев ( $r_1 \cdot r_2 = 0.6 \div 0.9$ ), тогда как для сopolимеров, полученных на ТМК, характерно наличие длинных кристаллизующихся последовательностей этилена ( $r_1 \cdot r_2 = 1.87$ ).

**STATISTICAL LATTICE MODELING OF ADSORPTION AND REACTION  
PERFORMANCE ON THE SUPPORTED NANOPARTICLES**

**СТАТИСТИЧЕСКОЕ РЕШЕТОЧНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ  
АДСОРБЦИИ И РЕАКЦИИ НА НАНЕСЕННЫХ НАНОЧАСТИЦАХ**

Kovalyov E.V., Resnyanskii E.D., Elokhin V.I., Bal'zhinimaev B.S. and A.V. Myshlyavtsev

Ковалев Е.В., Реснянский Е.Д., Елохин В.И., Бальжинимаев Б.С. и Мышлявцев А.В.

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS  
Prosp. Akad. Lavrentieva, 5, Novosibirsk 630090, Russia  
Fax: (+7-3832) 34 30 56; E-mail: elokhin@catalysis.nsk.su

The aim of the study is to reveal the mutual influence of the shape and of the surface morphology of the supported catalytic particle of nanometer size and the kinetics of the performed reaction. The analysis has been provided by means of the statistical lattice model, imitating the physico-chemical processes over the supported catalytic particles. To model the active metal particle the Kossel crystal located on the inert support has been chosen. The morphology of the particle's surface is determined by the heights of the metal atom columns. The change of morphology can be caused by the diffusion of the surface atoms (the metal atoms attract each other and the atoms of support with some interaction energies). To model the diffusion of the metal atoms over the metal and support surfaces the standard algorithm of Metropolis has been used. As a result the equilibrium shapes of the particle has been observed depending on the temperature and the relative ratio of the interaction energies "metal-metal" and "metal-support". At temperatures ~ 700-900 K the initial cubic shape of the metal crystal move to hemisphere. Increasing the temperature up to 1100 K result in dispersed shape of the particle, if such particles are located close enough, the coalescence of particles is possible.

The model reaction  $A+B_2$  has been studied (monomolecular adsorption of  $A$ , dissociative adsorption of  $B_2$  and reaction between  $A_{ads}$  and  $B_{ads}$ ) taking into account the roughening of the active particle surface and the spillover phenomena of the adsorbed  $A_{ads}$  species over the support surface. The influence of the adsorption and the reaction processes on the equilibrium shape of the nm-sized particles was also investigated. The following propositions had been made to model the reaction proceeding on the supported catalyst particle: 1) the reaction starts on equilibrium shape of the particle at each temperature; 2)  $B_2$  molecule can adsorb with subsequent dissociation only on the two neighboring active sites of the catalyst particle situated at the same level; 3)  $A$  molecule can adsorb and diffuse both on the metal and support surface; 4) the reaction between  $A_{ads}$  and  $B_{ads}$  proceed immediately when they are brought due to adsorption or diffusion into the two neighboring active sites of the catalyst particle situated at the same level; 5)  $A_{ads}$  and  $B_{ads}$  can interact with each other and with neighboring metal

## PP-98

atoms with corresponding energies; 6) the probabilities of the diffusion and the desorption of adsorbed species are governed by the Metropolis algorithm. After each attempt to adsorb  $A$  or  $B_2$  molecule several attempts of diffusion of metal atoms and  $A_{ads}$  species were performed to equilibrate both the surface of the catalyst particle and the adsorbed layer.

The kinetic dependencies of  $A_{ads}$  and  $B_{ads}$  coverages normalized on the number of the active sites of the catalyst particle *versus* molar ratio  $Y_A = P_A/(P_A + P_{B2})$  ( $P_i$  are the partial pressures of the reagents in the gas phase) obtained at different variants of the model reaction performance (with or without  $A_{ads}$  species and/or metal atoms diffusion, various ratios of interaction energies, etc.) has been compared with ones of the well-known Ziff-Gulari-Barshad model. In our case ZGB-model correspond to the performance of the reaction only on the initial flat surface of the catalyst particle without any diffusion of adsorbates and metal atoms. The introducing into the model the  $A_{ads}$  molecules diffusion over the whole surface leads to the disappearance of the unit  $B_{ads}$  coverage region observed in ZGB-model and to the shift of the unit  $A_{ads}$  coverage region to the smaller values of  $Y_A$  (in contrast to the behavior of ZGB-model with  $A_{ads}$  diffusion). This effect is connected with additional source of  $A_{ads}$  molecules due to the spillover over the support. When the reaction proceed on the non-regular roughened surfaces all the regions with sharp changing of adsorbate coverages disappear (in this case the number of active sites convenient for  $B_2$  adsorption is restricted). If the interaction energies "adsorbate-metal" become comparable with "metal-metal" one than the adsorbate-induced reshaping and dispersal of the nm-sized catalyst particle happens. Thus the kinetics on the nanometer-size particle can be remarkably different from those corresponding to the infinite surface.

The influence of monomolecular and dissociative adsorption on the equilibrium shape and surface morphology has been studied. It has been shown that at increasing of interaction energies "adsorbate-metal" the reshaping of the initial hemispheric particle into cone-shaped one occurs induced by adsorption. In the case of bimolecular dissociative adsorption the surface regions of the supported metal particle become the pronounced "chessboard" structure (alternate vacancies and point defects). The adsorption isotherms simulated with taking into account the interaction (attraction) between atoms of metal and adsorbate differ noticeably from the ideal Langmuir isotherm. After the removing of the adsorbed layer the particle shape returns to the initial equilibrium characteristic for the given temperature.

The presentation will be complemented by the computer movies illustrating the processes of equilibration of the particle shape under the influence of temperature and adsorption processes.

**NANOPARTICLES OF SULFATED ZIRCONIA WITH REGULATED SIZE AND  
THEIR CATALYTIC PROPERTIES**

**НАНОЧАСТИЦЫ СУЛЬФАТИРОВАННОГО ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ  
КОНТРОЛИРУЕМОГО РАЗМЕРА И ИХ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

**Kochubey D.I., Shmachkova V.P., Kotsarenko N.S., Kryukova G.N., Novgorodov B.N.,  
Kanazhevskii V.V.\*, Vedrine J.\*\* and Quartararo J.\*\***

**Кочубей Д.И., Шмачкова В.П., Коцаренко Н.С., Крюкова Г.Н., Новгородов Б.Н.,  
Канажевский В.В.\*, Ведрин Ж.\*\* и Куартараро Дж.\*\***

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk 630090, Russia

Tel.: +7 3832 344 769; Fax: - +7 3832 343 056; E-mail: kochubey@catalysis.nsk.su

\*Department of Physics, Novosibirsk State University, Novosibirsk 630090, Russia

E-mail: gugon@land7.nsu.ru

\*\*Leverhulme Centre for Innovative Catalysis, The University of Liverpool,

Oxford Street, Liverpool L69 7ZD, UK.

Tel.: +44/(0)151 794 2297; Fax: - 3589; E-mail: vedrine@liv.ac.uk

Синтезирован ряд нанесенных катализаторов скелетной изомеризации алканов на основе сульфатированного диоксида циркония. В качестве носителя использовался диоксид титана марки Hombikat-100. Варьируя природу исходных соединений циркония и методы синтеза, приготовлены образцы с изолированными нанокластерами диоксида циркония с размерами от 20 до 100 Å. Структура и морфология катализаторов охарактеризованы методами просвечивающей электронной микроскопии и EXAFS. Изучена их активность в реакции скелетной изомеризации бутана. В работе обсуждается связь каталитической активности и структуры и морфологии нанесенных сульфатированных оксидов циркония.

Работа поддержана грантами INTAS проект No. 00-00863 и CRDF REG 008

The set of the supported skeletal isomerization of alkanes catalysts on the base of sulfated zirconia were prepared from zirconium oxychloride or zirconium butylate. Titania Hombikat-100 was used as support. Obtained set of catalysts contain isolated nanoparticles of zirconia with sizes from 20 to 100 Å. The structure and morphology of that catalysts were characterized by TEM and EXAFS. Catalysts were tested in the skeletal izomerization of n-butane and have catalytic properties differ from that for the massive sulfated zirconia catalysts.

**КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ЖИДКОФАЗНОЕ ОКИСЛЕНИЕ П-ЗАМЕЩЁННЫХ  
ТОЛУОЛОВ. МЕХАНИЗМ И ИНТЕРМЕДИАТЫ**

**CATALYTIC LIQUID-PHASE OXIDATION OF P-SUBSTITUTED TOLUENES.  
MECHANISM AND INTERMEDIATES**

**Красников С.В., Базурин А.А., Обухова Т.А., Бетнев А.Ф. и Данилова А.С.**

**Krasnikov S.V., Bazurin A.A., Obukhova T.A., Betnev A.F. and Danilova A.S.**

Ярославский государственный технический университет

Московский пр-кт, 88, Ярославль, Россия

Тел.: (0852) 44-05-29; E-mail: betnev@mail.ru

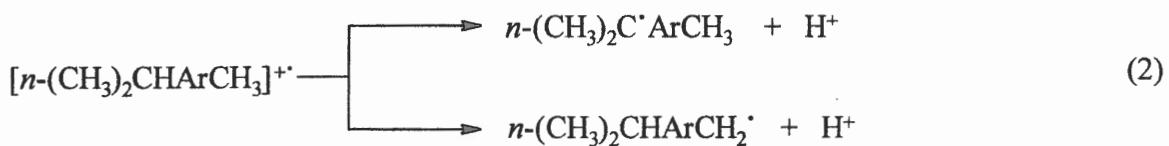
The kinetics of oxidation of compounds of the general formula  $p\text{-R-ArCH}_3$ , where R = OCH<sub>3</sub>, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, H, Cl, COOCH<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub> is studied. A solvent - acetic acid, catalyst - Co(OAc)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, Mn(OAc)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O, NaBr. It is established, that the first stage - formation of cation-radicals - is determined by electronic structure of substrates and depends on a level of HOMO. The second stage - formation of free radicals – is the acid-base reaction with the ejection of a proton. It is supposed, that at this stage primary radicals stabilisation by a solvent and no steric hindrances for the escape of a proton take place. Apparently, these causes also lead to oxidates on methyl group.

В настоящее время выяснено, что при жидкофазном окислении производных бензола с использованием катализаторов на основе соединений металлов переменной валентности (МПВ), инициатора, в уксусной кислоте преимущественно наблюдается [1]:

1. превращения по  $\alpha$ -водородсодержащим заместителям в бензольном кольце;
2. инверсия традиционной для реакций с участием свободных радикалов реакционной способности  $\alpha$ -C-H-связей заместителей.

Подобные реакции с такими каталитическими системами проходят предпочтительно через стадию переноса электрона с молекулы субстрата на окисленную валентную форму МПВ с образованием катион-радикальных интермедиатов [1].

В докладе обсуждается реакционная серия  $n$ -замещённых толуолов общей формулы  $n\text{-R-ArCH}_3$ , где R = OCH<sub>3</sub>, CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, H, Cl, COOCH<sub>3</sub>, NO<sub>2</sub> (система катализатора Co(OAc)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O – Mn(OAc)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O – NaBr), стадия ионизации субстрата с использованием данных расчёта AM1 (1), как контролирующая посредством энергии ВЗМО скорость всего процесса, и стадия выброса протона катион-радикалом (2, для R= CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), как определяющая указанную выше инверсию:



Кроме того, рассмотрены возможные причины такого поведения  $\alpha$ -С-Н-связей заместителей, среди которых более высокая кислотность метильной группы в катион-радикале и наибольшая стабилизация растворителем за счёт понижения энергии релаксации первичного радикального центра [2], а также отсутствие стерических затруднений для выхода протона у метильного заместителя [3].

### Литература

- [1] Обухова Т.А., Басаева Н.Н., Миронов Г.С., Кузнецов М.М., Бондаренко А.В.// Нефтехимия, 1978, т. 28, № 4, с. 573-578.
- [2] Симкин Б.Я., Шейхет И.И. Квантовохимическая и статистическая теория растворов. М.: Химия, 1989, 252 с.
- [3] Обухова Т.А., Русаков А.И., Кошель С.Г., Миронов Г.С.// ЖОрХ, 1992, т. 28, вып. 4, с. 756-759.



# **POSTER PRESENTATION**

## **Poster session II**



**СИНЕРГИЗМ АКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ CeO<sub>2</sub> И  
ОКСИДОВ Fe, Co, Cu, Mn ИЛИ Cr В ОКИСЛЕНИИ CO**

**ACTIVITY SYNERGISM OF CATALYSTS BASED ON CeO<sub>2</sub> AND OXIDES OF Fe,  
Co, Cu, Mn, OR Cr IN OXIDATION OF CO**

**Крылова А.В. и Михайличенко А.И.**

**Krylova A.V. and Mikhailichenko A.I.**

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

Миусская пл., 9, Москва 125190, Россия

Факс: (095) 9788600; E-mail: mikhayl@muctr.edu.ru

Co-precipitated and alumina-supported oxide catalysts (Fe-Ce, Co-Ce, Mn-Ce, and Cu-Ce), as well as supported Cr-Ce catalysts, reveal the activity synergism in oxidation of CO at some component ratios. The activity synergism is accompanied by that in specific area values for co-precipitated catalysts, in CO chemisorption, and in a decrease in the oxidation activation energy. According to XRD data, samples revealing the synergism are characterized by strong dispersion of both oxides (weak interaction of oxides), whereas the formation of solid solutions in samples, which do not display the synergism, occurs (strong interaction of oxides). The mechanism of the synergism is discussed.

CeO<sub>2</sub>-содержащие катализаторы начали привлекать пристальное внимание исследователей после внедрения в промышленность каталитического процесса нейтрализации выхлопных газов автомобилей на трехфункциональном катализаторе (TWC), эффективность которого разительным образом повысило введение в его состав CeO<sub>2</sub> [1]. CeO<sub>2</sub> широко исследуется и применяется в промышленности в реакциях различного типа как собственно активная фаза, в составе сложных металлических и оксидных катализаторов, как носитель и компонент сложных носителей [2-5]. Ежегодное число статей и патентов по CeO<sub>2</sub>-содержащим катализаторам возросло от нескольких десятков в 80-х годах до почти 1000 в 1997 г. [1], что свидетельствует о «церийоксидном буме» в катализе.

CeO<sub>2</sub> характеризуется комплексом необычных свойств и способностью в составе сложных катализаторов к проявлению эффектов синергизма активности, механизм которых, несмотря на огромное число исследований с применением широчайшего круга современных методов изучения поверхности и объема, остается гипотетичным [6].

В настоящей работе обсуждается фактический материал и складывающиеся представления о природе синергизма активности в окислении CO [4, 7-9] оксидных CeO<sub>2</sub>-содержащих катализаторов, иногда превосходящих по активности, ядо- и термоустойчивости традиционные катализаторы на основе Pt или Pd [4, 7-8]. Такие

## **PP-101**

катализаторы могут стать альтернативой традиционным на основе благородных металлов.

Соосажденные и нанесенные на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  бинарные (и тройные) смеси  $\text{CeO}_2$  и оксидов Fe, Co, Ni, Cu, Mn или Cr обнаруживают синергизм активности в окислении CO при определенных составах смесей, содержащих избыток  $\text{CeO}_2$  для Ce-Cu и, наоборот, избыток оксида 3d-металла для Fe-Ce, Co-Ce и Mn-Ce, независимо от присутствия носителя. Это указывает на определяющую роль в синергизме взаимодействия активных оксидов. Измерение активности проводилось импульсным и проточным методами в интервале температур 20-600°C при объемных скоростях до 60000 ч<sup>-1</sup>.

Данные рентгеновской дифракции для образцов, обнаружающих синергизм, свидетельствовали о высокодисперсном состоянии обоих оксидов, но не показывали образования новых фаз (слабое взаимодействие оксидов). При слабом взаимодействии может наблюдаться симбатная зависимость активности и величин удельной поверхности (Sуд.) от состава соосажденных оксидов (синергизм Sуд), синергизм в хемосорбции CO и понижение энергии активации окисления CO. В Cr-Ce-системах, где имеет место образование твердых растворов (сильное взаимодействие оксидов), синергизм не обнаруживается. Ослабление взаимодействия оксидов Cr и Ce путем нанесения систем на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  приводит к появлению синергизма. В тройных системах (Mn-Cu-Ce, Cr-Cu-Ce) синергизм определяется слабым взаимодействием  $\text{CeO}_2$  с одним из оксидов.

На основании полученных и литературных данных обсуждается природа слабого взаимодействия оксидов и механизм синергизма активности.

### **Литература**

- [1] A.Trovarelli, C.de Leitenburg, M.Boaro, and G.Dolcetti, Catal.Today, 50 (1999) 353.
- [2] A.Trovarelli, Catal. Rev .Sci. Eng., 38 (1996) 439.
- [3] А.В.Крылова, А.И.Михайличенко, Хим. технология, № 9 (2000) 2.
- [4] А.В.Крылова, А.И.Михайличенко, Хим. технология, №10 (2000) 8.
- [5] А.В.Крылова, А.И.Михайличенко, Хим. технология, №12 (2000) 19.
- [6] А.В.Крылова, А.И.Михайличенко, Катализ в промышленности, № 3 (2001) 63.
- [7] Т.В.Симон, Дисс. канд. техн наук, РХТУ им. Д.И.Менделеева, Москва, 1994.
- [8] W.Liu and M. Flytzani-Stephanopoulos, J. Catal., 153 (1995) 304.
- [9] Чжоу Яфень, Дисс.канд. техн наук, РХТУ им.Д.И.Менделеева, Москва, 1996.

**СТРУКТУРА И СВОЙСТВА ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА  
УГЛЕРОДНЫХ ПОДЛОЖКАХ НОВОГО ТИПА ИЗ МОДИФИЦИРОВАННОГО  
ПРИРОДНОГО ГРАФИТА**

**STRUCTURE AND PROPERTIES OF PALLADIUM CATALYSTS ON NEW TYPE  
CARBON SUPPORTS OBTAINED FROM MODIFIED NATURAL GRAPHITE**

**Кузнецов Б.Н., Чесноков Н.В., Микова Н.М., Щипко М.Л., Савосъкин М.В.\*,  
Любчик С.Б.\*, Шендрик Т.Г.\* и Ярошенко А.М.\***

**Kuznetsov B.N., Chesnokov N.V., Mikova N.M., Shchipko M.L., Savos'kin M.V.\*,  
Lyubchik S.V.\*, Shendrik T.G.\*, Yaroshenko A.M.\***

Институт химии и химической технологии СО РАН  
К. Маркса, 42, Красноярск, 660049, Россия  
Факс: (3912)439342; E-mail: bnk@krsk.infotel.ru

\*Институт физико-органической химии и углехимии НАНУ  
Р. Люксембург, 70, Донецк, 83114, Украина

Some data are presented concerning the synthesis and properties of Pd-catalysts on new type of carbon supports obtained by intercalation and following exfoliation of natural graphite. Unique carbon support obtained have very low density (up to  $0.005 \text{ g/cm}^3$ ) and high sorption ability to non-polar compounds. Strategy of synthesis of graphitic sorbents was optimized keeping in mind their application for adsorption of different palladium compounds. Various methods of palladium supporting on graphitic sorbents were applied and the dispersion and state of palladium were studied. The correlation between structure of Pd-catalysts on new carbon supports and their catalytic properties in liquid-phase hydrogenation reactions was established.

Палладиевые катализаторы на углеродных носителях применяются в промышленно важных процессах жидкофазного гидрирования органических соединений. Выбор углеродных носителей для катализаторов этих процессов ограничен из-за их низкой механической прочности. Этим недостатком обладают многие дешевые углеродные подложки, полученные из такого природного сырья, как древесина, бурый уголь, торф.

В работе приведены и обсуждены данные по изучению структуры и свойств новых типов углеродных материалов, получаемых на основе природного графита. Предварительно обеззоленный крупночешуйчатый природный графит обрабатывается окислителями и кислотами по специально разработанным методикам с получением интеркалированного материала. Полученный интеркалированный графит обладает способностью к значительному расширению (вспениванию) при скоростном нагреве до температур  $600\text{-}900^\circ\text{C}$ . При этом образуется уникальный углеродный материал с плотностью до  $0.01\text{-}0.005 \text{ cm}^3/\text{г}$ , способный адсорбировать до нескольких десятков грамм неполярных соединений на грамм сорбента. Из одного грамма

## РР-102

интеркалированного материала образуется до 100 см<sup>3</sup> вспененного графита. Путем вариации продолжительности и температуры обработки, а также природы химических реагентов, используемых на стадии интеркалирования, можно регулировать пористую структуру материала, поверхность и ее реакционную способность в процессах адсорбции. Получаемый уникальный материал использовался в качестве носителя для приготовления нанесенных катализаторов жидкофазных каталитических реакций гидрирования.

Стратегия синтеза пористых графитизированных материалов была оптимизирована с учетом их дальнейшего использования в качестве подложки для нанесения палладия. При исследовании адсорбции соединений палладия на этих подложках преследовалась цель выявления преобладающего механизма связывания ионов палладия: адсорбции на базальных гранях с образованием π-комплексов с полисопряженными участками углеродной матрицы, или химического связывания с кислородсодержащими функциональными группами углеродной поверхности.

Сведения о текстурных характеристиках образцов получены из анализа изотерм адсорбции азота и аргона, а также методом сканирующей электронной микроскопии. Информация о размере частиц нанесенного палладия и их распределении в восстановленных катализаторах получена методом электронной микроскопии высокого разрешения. О составе поверхностных кислородсодержащих функциональных групп судили по ИК-спектрам диффузного отражения (DRIFT).

В работе приведены результаты физико-химического исследования структурных характеристик и состояния нанесенных палладиевых катализаторов на различных стадиях их приготовления. Каталитические свойства изучались в реакциях жидкофазного гидрирования циклогексена и фурфурола. В работе обсуждается взаимосвязь между структурой катализаторов и их свойствами в указанных реакциях гидрирования.

Авторы выражают благодарность за финансовую поддержку выполняемых исследований в рамках программы ИНТАС (грант ИНТАС 00-750).

**МЕХАНИЗМ ОКИСЛЕНИЯ КСАНТОГЕНАТА ДО ДИКСАНТОГЕНИДА В  
УСЛОВИЯХ ПОЛНОГО ТОРМОЖЕНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА  
ПРОДУКТОМ РЕАКЦИИ В ПРИСУТСТВИИ МЕДЬ(II)-СОДЕРЖАЩЕГО  
ПОЛИАКРИЛАМИДНОГО ГИДРОГЕЛЯ**

**MECHANISM OF THE OXIDATION OF XANTHOGENATE TO DIXANTOGENIDE  
UNDER TOTAL INHIBITION OF THE CATALYTIC PROCESS WITH THE  
REACTION PRODUCT IN THE PRESENCE OF COPPER-CONTAINING  
POLYACRYLAMYDE HYDROGEL**

**Кузнецова И.Н., Жиленко М.П.\*, Руденко А.П.\* и Вигдергауз В.Е.**

**Kuznetsova I.N., Zhilenko M.P.\*, Rudenko A.P.\* and Vigdergauz V.E. \***

Институт проблем комплексного освоения недр РАН,

Крюковский туп., д.4, Москва 111020, Россия

Факс: 360 89 60; E-mail: iren-kuznetsova@mail.ru

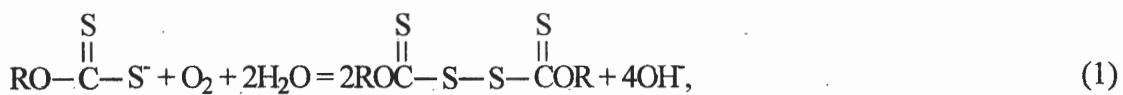
\*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,

Ленинские горы, д.1, стр.3, Москва 119992, Россия

Факс: 07(095) 932 88 46; E-mail: Zhilenko@petrol.chem.msu.ru

It has been shown two processes took place in the oxidation of xanthogenate to dixantogenide under inhibition of this reaction by its product within catalyst solid phase. On the one hand it was catalytic oxidation of xanthogenate with oxygen resulting in tetraelectronic mechanism and on the other hand it was the disproportionation process of Cu(II)-xanthogenate complex to Cu(I)-xanthogenate and dixantogenide. It has been observed that catalytic centers are only Cu(II)-xanthogenate dimers, and Cu(I)-xanthogenate have no catalytic activity. Based on obtained data the general reaction mechanism is suggested.

В работе исследован процесс окисления ксантогената (О-бутилдитиокарбонат калия) (Кс) в диксантогенид (Дс) дикислородом

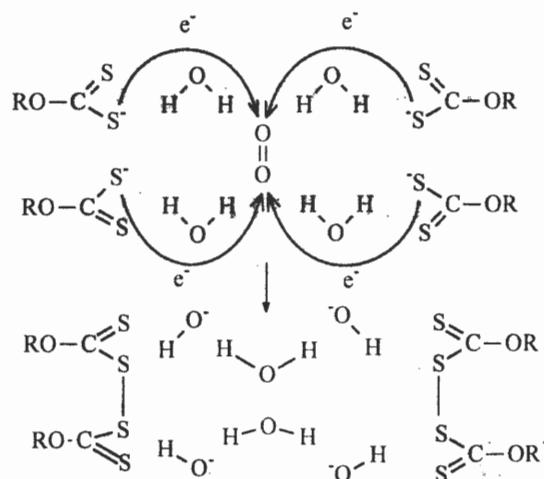


в твердофазных условиях, когда все молекулы реагирующего вещества - Кс связаны с катализатором Cu(II)/ПААГ (комплексом Cu(II) с ксантогенатом с полиакриламидным гидрогелем) и все молекулы продукта Дс остаются на катализаторе и тормозят процесс (1).

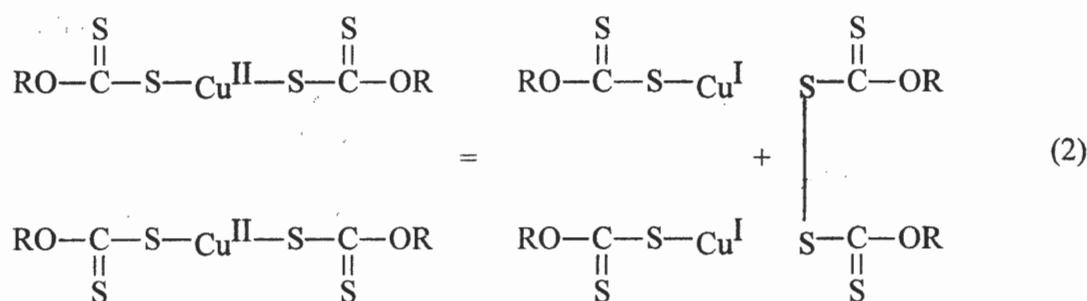
В этих условиях возможен стехиометрический учет всех веществ при осуществлении одного каталитического акта и описание молекулярного механизма. Показано, что на первой стадии окисления Кс в Дс происходит быстрое образование комплекса двухвалентной меди с ксантогенатом ( $\text{CuKs}_2/\text{ПААГ}$ ), при этом образуются также димеры этого комплекса, являющиеся центрами катализа (ЦК) процесса (1). Процесс (1) осуществляется медленно (1 акт/ЦК в мин) при образовании

### PP-103

неравновесного комплекса  $[(\text{Cu(II)}\text{Kc})_2 \cdot \{ 4\text{Kc} + \text{O}_2 + 4\text{H}_2\text{O} \}]$  с синхронным 4-х электронным переносом с сульфгидрильных атомов серы на  $\text{O}_2$ .



Независимо от процесса (1), под слоем адсорбированного на катализаторе  $\text{Дс}$ , очень медленно (0,7 акта/ЦК в сутки) происходит процесс диспропорционирования центра катализа  $\{\text{Cu(II)}\text{Kc}_2\}_2$



Возможность замыкания катализитического цикла процесса (1) доказана восстановлением катализитической активности  $\text{A}_2$  после удаления  $\text{Дс}$  экстракцией гексаном, причем активность с каждым разом теряется в 8 раз за счет того, что комплекс ксантогенат  $\text{Cu(I)}$  неактивен.

**MECHANISM OF SELECTIVE CATALYTIC NO REDUCTION WITH PROPENE  
OVER Pt, Cu AND Pt+Cu PROMOTED ZIRCONIA PILLARED CLAYS**

**МЕХАНИЗМ СЕЛЕКТИВНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДА АЗОТА  
ПРОПИЛЕНОМ НА НАНОЧАСТИЦАХ ZrO<sub>2</sub> В СОСТАВЕ  
ПИЛЛАРИРОВАННЫХ ГЛИН, ПРОМОТИРОВАННЫХ Pt, Cu и Pt+Cu**

**Kuznetsova T.G., Sadykov V.A., Paukshtis E.A., Matyshak V.A., Konin G.A. \*,  
Rogov V.F., Doronin V.P., Sorokina T.P. and Ross J.R. H.\*\***

**Кузнецова Т.Г., Садыков В.А., Паукштис Е.А., Матышак В.А.\*, Конин Г.А. \*,  
Рогов В.А., Доронин В.П., Сорокина Т.П. и Росс Д.\*\***

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

Fax: 8 (383) 34 30 56; E-mail: Tania.Kuznetsova@catalysis.nsk.su

\*Semenov Institute of Chemical Physics RAS, Moscow, Russia

\*\*The Limerick University, Limerick, Ireland

Pt-and Pt+Cu supported zirconia-pillared clays possess rather good activity in the reaction of NO<sub>x</sub> selective reduction by propene in the excess of oxygen at 150-400 °C. Up to 300 °C the surface coverage of those catalysts by strongly bound C,N-containing intermediates is rather high due to relatively low rate of those species transformation under action of gas-phase components. Pt clusters (0.2 wt.%) juxtaposed at pillars strongly interact with CuOx clusters (1-2 wt.%), that is reflected in the non-additive increase of the amount of reactive oxygen species and surface coverage by nitrate complexes. The rate of hydrocarbons activation in the presence of NO and oxygen in the feed is also increased as compared with that for both pure active components. Acrolein was found as a product of the initial propene activation. The fast interaction of acrolein with the ad-NO<sub>x</sub> species appears to produce organic nitrocompounds, which can be further transformed into the molecular nitrogen and deep oxidation products through the sequence of parallel and consecutive steps.

Zirconia pillared clays promoted by noble metals and/or transition metal oxides are promising low-temperature catalysts for SCR NO<sub>x</sub> by hydrocarbons (propene, propane, and decane) in the oxygen excess, which possess a good hydrothermal and sulfur poisoning stability as well [1-2].

In this work the effects of interaction between Pt clusters and copper cations fixed at zirconia nanoparticles propping the aluminosilicate layers in zirconia-pillared clays were elucidated as related to their catalytic properties and reactivity of adsorbed species by using such methods as pulse titration of adspecies, *in situ* FTIRS DRIFT studies and TPR-H<sub>2</sub>. The surface features were characterized by FTIRS of adsorbed CO and TPD of NO<sub>x</sub>.

Pt-and Pt+Cu supported zirconia-pillared clays possess rather good activity in the reaction of NO<sub>x</sub> selective reduction by propene in the excess of oxygen at 150-400 °C with NO<sub>x</sub> conversion up to 60 % and low nitrous oxide selectivity. The interaction between

## **PP-104**

supported Pt and copper oxidic species helps to enhance the low-temperature performance of supported Pt in this reaction. Detectable amount of N<sub>2</sub>O (selectivity 20-30% in dry feed) for Pt-containing catalysts was detected only in a narrow (275-300 °C) temperature range. At temperatures below 300 °C, initial activities are higher than the steady-state ones due to a partial surface blocking by strongly adsorbed C, N-containing intermediates. For Pt-containing samples, generation of molecular nitrogen was found to proceed along two routes - one including interaction of relatively strongly bound ad-NO<sub>x</sub> nitrite-nitrate species with propene or products of its activation (dominates at lower temperatures) and the other one proceeding through interaction of NO with the reduced Pt surface precovered by propene and products of its transformation (operates at temperatures ~300 °C). For supported Cu sample, the first route appears to be dominating in all the temperature range studied. Interaction between supported Pt and CuO<sub>x</sub> species helps to increase performance through decreasing the bonding strength of ad-NO<sub>x</sub> species and increasing Pt oxidation degree (amount of adsorbed weakly bound oxygen species). The first factor helps to increase the reactivity of ad-NO<sub>x</sub> species, while the latter prevents surface blocking by polymerized products of propylene transformation.

### **Acknowledgments**

This work is in part supported by INTAS grant 97-11720

### **References**

- [1] R.T. Yang, N. Tharappiwattananon, R.Q. Long, *Appl. Catal. B* 19 (1998) 289.
- [2] V.A. Sadykov, T.G. Kuznetsova, G.M. Alikina, V.P. Doronin, T.P. Sorokina, R.V. Bunina, D.I. Kochubey, B.N. Novgorodov, E.A. Paukshtis, V.B. Fenelonov, A.Yu. Derevyankin, V.I. Zaikovskii, , S.A. Beloshapkin, V.N. Kolomiichuk, V.F. Anufrienko, N.T. Vasenin, A.Ya. Rozovskii, V.F. Tretyakov, T.N. Burdeynaya, M.N. Davydova, V.A. Matyshak, G.A. Konin, J.R.H. Ross, J. . Breen, EUROCAT-5, 01, Limerick, 2001.

**МЕХАНИЗМ МОДИФИЦИРОВАНИЯ АЛЮМОПЛАТИНОВЫХ  
КАЛИЗАТОРОВ ПРЕВРАЩЕНИЯ Н-ГЕКСАНА**

**MECHANISM OF TREATMENT OF PLATINUM-ALUMINA CATALYSTS FOR  
N-HEXANE CONVERSION**

**Кузьмина Р.И., Догадина Н. В., Карякин В.А. и Севостьянов В.П.**

**Kuzmina R.I., Dogadina N.V., Karyakin V.A. and Sevostyanov V.P.**

Саратовский государственный университет  
Астраханская, 83, Саратов 410026, Россия  
E-mail: kuzminaraisa@mail.ru

Influence of rare earth elements on properties of platinum-alumina catalyst of n-hexane conversion is investigated. For the first time, high-active catalyst containing gadolinium deposited from complex compound (gadolinium metanilate) is developed. The catalyst demonstrates high activity and selectivity in aromatization reaction during n-paraffins conversion.

Алюмоплатиновые и алюмородиевые катализаторы, долгие годы являющиеся основными катализаторами ароматизации углеводородов, уступают место каталитическим системам с малым содержанием платины, в которые для модификации их свойств вводят соединения других металлов (би- и полиметаллические катализаторы) [1,2].

Введение модифицирующих добавок в состав платиновых и рениевых катализаторов может оказывать влияние как на свойства самого активного металла, так и на свойства носителя.

С целью изучения влияния РЭ на свойства алюмоплатинового катализатора и разработки высокоактивного контакта с малым содержанием платины исследована серия катализаторов с содержанием платины 0,25 мас. %, включающих самарий, европий, гадолиний, иттербий или иттрий в количестве 0,1-0,4 мас. %. Активность изученных катализаторов оценивали по реакциям ароматизации и гидрокрекинга.

По  $C_5$ -дегидроциклизующей активности модифицирующие элементы располагаются в ряд  $Yb > Eu > Sm > Y > Gd$ . Наиболее активные в реакции ароматизации катализаторы отличаются и большей селективностью.

Различие в каталитическом влиянии модифицирующего компонента сказывается на свойствах носителя. Модификация алюмоплатинового катализатора РЭ приводит к подавлению кислотной функции носителя, что сопровождается снижением его роли в реакциях гидрокрекинга и  $C_5$ -дегидроциклизации и приводит к перераспределению направления ароматизации н-гексана в пользу образования бензола в результате последовательного дегидрирования. Данный факт подтверждается результатами ИК-спектроскопических исследований бренстедовских и льюисовских кислотных центров оксида алюминия, модифицированного оксидами РЭ.

## РР-105

Несмотря на то, что алюмоплатиногадолиниевые катализаторы обладают и повышенной гидрокрекирующей активностью, отношение концентрации бензола к суммарной концентрации углеводородов  $C_1-C_5$  на алюмоплатиногадолиниевых катализаторах выше, чем на алюмоплатиновом катализаторе, что свидетельствует о более высокой селективности в реакции ароматизации Pt, Gd/ $Al_2O_3$ -катализаторов.

Наибольшую активность и селективность в реакции ароматизации проявил катализатор, содержащий 0,25 мас. % Pt и 0,25 мас. % Gd. Выход целевого продукта на данном катализаторе при  $540^{\circ}C$  и времени контакта 0,6 с достигает 72,5 мас. %. Селективность по реакции ароматизации при  $T=500-540^{\circ}C$  составляет 3,2. С увеличением соотношения Pt:Gd до 1:1 растёт выход бензола при незначительном возрастании продуктов  $C_1-C_5$ . Оптимальным из всех исследованных катализаторов является образец, содержащий 0,25 мас. % Pt и 0,25 мас. % Gd.

Обработка экспериментальных данных проводилась по уравнению Бассета-Хабгуда для гетерогенно-катализитических реакций I порядка, протекающих в импульсном режиме в отсутствии торможения продуктами реакции.

По аррениусовой зависимости величины  $\lg \frac{1}{m} \ln \frac{1}{1-x}$  рассчитана величина  $E_{\text{набл}}$  ароматизации н-гексана. Ароматизация н-гексана на промышленном алюмоплатиновом катализаторе протекает в основном через  $C_5$ -ДГЦ с последующей дегидроизомеризацией метилцикlopентана. Величина наблюдаемой энергии ароматизации н-гексана составляет при этом 134 кДж/моль. На "зашелоченном" промышленном алюмоплатиновом катализаторе, когда подавляется дегидроизомеризация метилцикlopентана, вследствие блокировки кислотных центров ароматизация н-гексана протекает через  $C_6$ -ДГЦ. Наблюдаемая энергия ароматизации н-гексана в этом случае равна 164 кДж/моль.

Величина наблюдаемой энергии ароматизации н-гексана на алюмоплатиногадолиниевом катализаторе составляет 163 кДж/моль, т.е. совпадает с величиной  $E_{\text{набл}}$  ароматизации н-гексана на "щелочном" алюмоплатиновом катализаторе. Следовательно, модифицирование оксида алюминия соединениями гадолиния сопровождается блокировкой активных центров, ответственных за изомеризацию на стадии дегидроизомеризации метилцикlopентана, что и приводит к протеканию ароматизации через  $C_6$ -ДГЦ.

### Литература

- [1] Белых А. С., Луговский А. И. Новые катализаторы риформинга// Химическая промышленность. – 1996. – №3. – С.179.
- [2] Каменский А.А., Усманов Р.М., Кузьмина В.А. и др. Новые алюмоплатиновые катализаторы для процессов гидрооблагораживания бензинов и каталитического риформинга// Нефтепереработка и нефтехимия: НТИС. - М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1992, – № 1, – С.7-12.

**МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ КАТАЛИЗАТОРА ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ  
ЭЛЕКТРОГИДРАУЛИЧЕСКОГО УДАРА**

**MECHANISM OF CATALYST FORMATION IN THE CONDITIONS  
OF ELECTROHYDRAULIC TREATMENT**

**Кузьмина Р.И., Догадина Н.В., Севостьянов В.П. и Калякин В.А.**

**Kuzmina R.I., Dogadina N.V., Sevostyanov V.P. and Karyakin V.A.**

Саратовский государственный университет,  
Астраханская, 83, Саратов 410026, Россия  
E-mail:kuzminaraisa@mail.ru

For the first time, influence of electrohydraulic blow on properties of platinum-alumina catalyst for n-hexane aromatization is studied. It is found that under electrohydraulic treatment platinum hydrochloric acid reduces and forms surface centers active in n-hexane dehydrocyclization. The above effect significantly increases aromatic hydrocarbon yield.

С целью повышения катализитической активности в процессе приготовления катализатора используют различные методы изменения структуры поверхности и ее состава. Нами установлено воздействие электрогидравлического эффекта, открытого Юткиным [1], или, как его называют в прикладном плане, электрогидравлического удара (ЭГУ) на формирование медьсодержащих гетерогенных катализитических систем, отличающихся высокой активностью в процессе риформинга н-гексана [2].

Суть эффекта заключается в воздействии в замкнутом объеме на материалы короткоимпульсным (в течение 1-2 мс) высоковольтным (до 30 кВ) специально сформированным электрическим импульсом.

Влияние гидравлического эффекта на активность алюмоплатиномедного катализатора ( $2,5\% \text{ Cu} + 0,1\% \text{ Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ) исследовано при нанесении платины методом пропитки из раствора платинохлористоводородной кислоты. Электрогидравлическому удару подвергалась гетерогенная система, включающая  $2,5\% \text{ Cu}/\text{Al}_2\text{O}_3$  и водный раствор  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  на установке.

Обработка системы осуществлялась при варировании межэлектродных промежутков от 1 до 30 мм при рабочем напряжении 25-30 кВ. Эффективное время воздействия – 1-2 мс. Как было сказано выше, в процессе обработки раствор подвергался комплексному воздействию целого ряда факторов, сопровождающих гидроудар: ультразвука, кавитационных и ударных волн, магнитному и электрическому воздействию.

## PP-106

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

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

T, °C	V <sub>об.</sub> , ч <sup>-1</sup>	Состав продуктов превращения, мас.%				
		ΣC <sub>1</sub> -C <sub>2</sub>	ΣC <sub>1</sub> -C <sub>5</sub>	i-C <sub>7</sub>	C <sub>5</sub> -ДГЦ	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
450	2.1	1.4 / 0.1	6.8 / 0.2	9.9 / -	23.9 / 0.3	22.4 / 36.3
500	2.4	3.3 / 0.2	10.7 / 0.4	9.5 / -	22.8 / 0.5	23.9 / 50.1
550	2.2	6.0 / 1.2	18.1 / 4.0	4.7 / -	13.4 / 0,9	30.8 / 64.1
						27.0 / 29.8

Следует отметить изменение механизма образования бензола из н-гексана в присутствии алюмоплатиномедного катализатора, полученного под действием ЭГУ. В катализате практически отсутствуют продукты C<sub>5</sub>-дегидроциклизации (C<sub>5</sub>-ДГЦ), в то время как на Kt традиционного изготовления в аналогичных условиях (T=550°C) их выход составляет 20 мас. % и выше. Этот факт указывает на образование ароматических углеводородов из н-парафинов в присутствии разработанного Kt путем прямой C<sub>6</sub>-дегидроциклизации, минуя промежуточные стадии C<sub>5</sub>-ДГЦ и изомеризации.

Особенностью полученного катализатора является снижение реакции гидрокрекинга, что также увеличивает селективность процесса риформинга н-гексана по реакции ароматизации.

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

### Литература

- [1] Севостьянов В.П., Ракитин С.А. Экстремальные физические воздействия в технологии производства изделий знакосинтезирующей электроники. — Саратов: СГАП, 1999. — 228 с.
- [2] Зубанова Л.Г., Кузьмина Р.И., Катализатор ароматизации н-гексана // Заявл. 10.11.86. — Опубл. 12.03.2000. — Бюлл. изобрет. 2000. — №6. — С.141.

**ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА ОКИСЛИТЕЛЬНО-  
ВОССТАНОВИТЕЛЬНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ ОКСИДОВ АЗОТА И УГЛЕРОДА**

**STUDY OF MECHANISM OF CARBON AND NITROGEN  
OXIDES REDOX CONVERSION**

**Кузьмина Р.И., Иванова Ю.В., Севостьянов В.П. и Мухина Л.П.**

**Kuzmina R.I., Ivanova U.W., Sevostyanov W.P. and Mukhina L.P.**

Саратовский государственный университет,  
Астраханская, 83, Саратов 410026, Россия  
E-mail: kuzminaraisa@mail.ru

Pure metallic composition formed on the smooth metallic substrate with active structure prepared by four-stage treatment of porous material FNS-5 is investigated as a catalyst of CO and NO<sub>x</sub> removal from exhaust gases. X-ray analysis of catalyst samples reveals presence of intermetallic compounds FeNi, AlNi, AlFe, CuAl on the catalyst surface.

В качестве подложки катализатора комплексной очистки газовых выбросов процессов горения использована нержавеющая крупнопористая сталь ФНС-5, отличающаяся высокой газопроницаемостью.

Диффузионное нанесение алюминия на подложку при температуре 800-900°C формирует на поверхности металла прочный сплавной слой алюминия, а восстановительный отжиг в токе водорода при температуре 350°C способствует закреплению активного никеля на поверхности металла-основы.

Полученный катализатор обладает удельной поверхностью ( $S_{уд}$ ) - 2,2 м<sup>2</sup>/г, теплопроводностью - 2,4 Вт/м·К, пористостью - 32-37 %. Степень превращения оксидов азота и углерода (II) увеличивается с ростом температуры и достигает 90 % при T=550°C. Катализаторы Cu, Ni/ФНС-5 проявляют активность в процессе комплексной очистки газов от CO и NO<sub>x</sub>.

Установлено, что обработка контактов в окислительной среде при T=600°C приводит к резкому увеличению их активности. Степень превращения CO и NO<sub>x</sub> возрастает на 50 и 30 % соответственно. Полученный достаточно высокий положительный эффект окислительного отжига связан с образованием на поверхности катализатора соединений шпинельной структуры (NiAlO<sub>x</sub>, CuAlO<sub>x</sub>, FeAlO<sub>x</sub>) активных в окислительно-восстановительном превращении CO+NO<sub>x</sub>.

Таким образом, чистометаллические никель- и медьсодержащие катализаторы, отличающиеся высокой активностью в процессе комплексной очистки газовых выбросов от оксидов азота, углерода и метана, могут быть использованы в качестве конструкционного материала и насадки нейтрализаторов отходящих газов двигателей внутреннего сгорания.

**ИССЛЕДОВАНИЕ Cu,Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ЭГУ)-КАТАЛИЗАТОРОВ МЕТОДОМ  
ТЕМПЕРАТУРНО-ПРОГРАММИРОВАННОЙ ДЕСОРБЦИИ**

**STUDY OF ELECTROHYDRAULICALLY TREATED Cu,Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CATALYSTS BY  
TEMPERATURE-PROGRAMMED DESORPTION METHOD**

**Кузьмина Р.И., Иванова Ю.В., Севостьянов В.П., Панина Т.Г. и Ракитин С.А.**

**Kuzmina R.I., Ivanova U.W., Sevostyanov W.P., Panina T.G. and Rakitin S.A.**

Саратовский государственный университет,  
Астраханская, 83, Саратов 410026, Россия  
E-mail: kuzminaraisa@mail.ru

High-performance catalyst (5 % Cu, 5 % Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> content), providing 100 % conversion of CO and NO in exhaust gas at 200 °C, is developed. Influence of electrohydraulic blow (EHB) on the process of Cu,Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-catalyst formation is investigated. Energy estimation of the electrohydraulically treated Cu,Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-catalyst surface under adsorption of nitrogen and carbon oxides is carried out by method of temperature-programmed desorption (TPD). Character of reagents adsorption (CO, NO, CO+NO) on the catalyst surface is determined. It is caused by multi-phase composition of the catalyst and diversity of the structures on its surface.

Высокоэффективными катализитическими системами комплексной очистки газов от оксидов азота, углерода и углеводородов являются катализаторы Cu, Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Известно, воздействие механической обработки и физических факторов, повышающих активность полиметаллических катализаторов.

Нами изучено влияние импульсного высоковольтного разряда на механизм формирования алюминиево-никелевого катализатора комплексной очистки газовых выбросов. В процессе обработки электрогидравлическим ударом системы подвергаются комплексному воздействию целого ряда факторов, сопровождающих электрогидравлический удар (ЭГУ) – ультразвука, кавитационных и ударных волн и электронного удара. С целью изучения роли ЭГУ при формировании катализатора и влияния состояния поверхности системы на процесс окислительно-восстановительного обезвреживания оксидов азота и углерода проведены физико-химические исследования катализаторов и адсорбированных на его поверхности молекул CO, NO<sub>x</sub> и NO<sub>x</sub>+CO.

Методом термопрограммированной десорбции реагентов и продуктов их взаимодействия с поверхности образца Cu,Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ЭГУ) в интервале T=15-550°C установлено, что формирование катализатора под воздействием ЭГУ приводит к образованию активных центров слабосвязанной адсорбции молекул CO, NO. Образование слабо адсорбированных форм токсичных компонентов очищаемого газа, десорбирующегося при T<100°C, приводит к повышению активности катализатора в области низких температур (100 - 200°C).

**СИНТЕЗ И СТРОЕНИЕ  
 $\pi$ -КОМПЛЕКСОВ *n*-БЕНЗОХИНОНА С Pd(0) – ИНТЕРМЕДИАТОВ В  
 ОКИСЛИТЕЛЬНОМ КАРБОНИЛИРОВАНИИ АЛКИНОВ**

**SYNTHESIS AND STRUCTURE OF THE *P*-BENZOQUINONE  $\pi$ -COMPLEXES WITH  
 Pd(0) - INTERMEDIATES IN THE OXIDATIVE CARBOXYLATION OF ALKYNES**

**Кулик А.В., Брук Л.Г., Темкин О.Н., Хабибулин В.Р.,  
 В.К. Бельский\* и В.Е. Заводник\***

**Kulik A.V., Bruk L.G., Temkin O.N., Khabibulin V.R.,  
 Belsky V.K.\* and Zavodnik V.E.\***

Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова,  
 пр. Вернадского 86, Москва, 11757, Россия

E-mail: lbruk@cityline.ru

\*ГНЦ «Физико-химический институт им. Л.Я. Карпова», Москва, 103064, Россия

The complexes  $[Pd(\eta^2-Q)(PPh_3)_2]_2H_2Q$ ,  $Pd_2(\mu-\eta^2,\eta^2-Q)_2(PPh_3)_2$  and  $[Pd(\eta^2-Q)(PPh_3)_2](H_2Q)_2$  (where Q and H<sub>2</sub>Q are p-benzoquinone and hydroquinone, respectively) were synthesised and structurally characterised. The catalytic activity of these complexes in the oxidative carbonylation of phenylacetylene to methyl phenylpropionate was examined.

При изучении механизма окислительного карбонилирования алкинов по C-H связи (реакция 1) в системе Pd(OAc)<sub>2</sub>-PPh<sub>3</sub>-Q-MeOH



рассматривали ряд гипотез [1], одна из которых предполагает образование активного в процессе карбонилирования комплекса Pd(0) с Q.

Нами синтезированы и охарактеризованы PCA новые комплексы Pd(0) с *n*-бензохиноном и трифенилfosфином в качестве лигандов (Рис.1-3), рассматривающиеся как потенциальные интермедиаты реакции 1.

При взаимодействии *n*-гидрохинона и Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> в MeOH в атмосфере воздуха получено соединение I состава  $[Pd(PPh_3)_2Q]_2H_2Q^*CH_3OH$  (Рис.1).

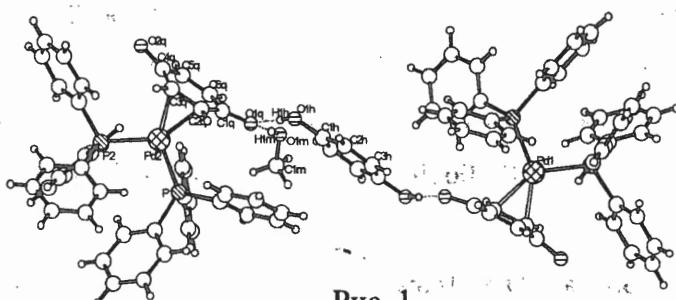


Рис. 1.

В комплекс I входят две группы  $Pd(PPh_3)_2Q$ , связанные водородными связями с молекулой гидрохинона. Комплекс I сольватирован молекулой метанола, соединенной

## PP-109

водородной связью с одним из хинонов. Комплекс I, содержащий гидрохинон в виде мостика между двумя молекулами хиона, является первым соединением такого типа.

После растворения комплекса I в ацетоне образуется соединение II состава  $[Pd(PPh_3)_2Q]_2 \cdot 1.5CH_3OH$ , (Рис.2), представляющее собой димер, содержащий два фрагмента  $Pd(PPh_3)$ , соединенные двумя мостиками в виде молекул Q. Расстояние между атомами палладия 2,975 Å.

При взаимодействии  $Pd(PPh_3)_2Cl_2$  со спиртовым раствором NaOH в толуоле в присутствии избытка *n*-бензохинона был получен комплекс  $[Pd(PPh_3)_2Q](H_2Q)_2$  III (Рис.3).

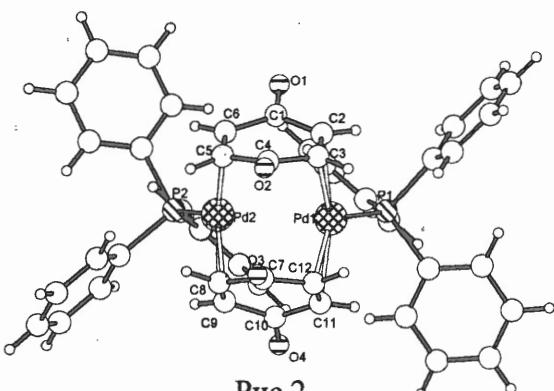


Рис.2.

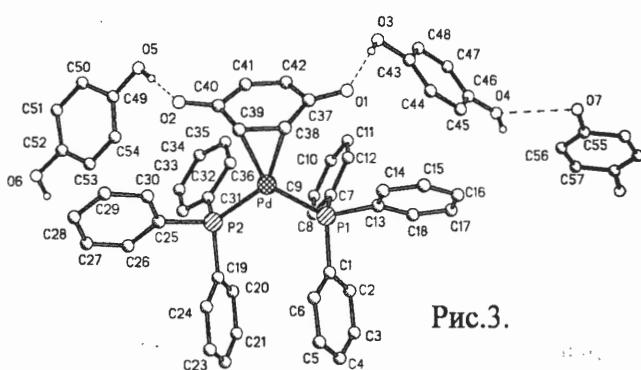


Рис.3.

Структура III представляет из себя группу  $Pd(PPh_3)_2$  координированную по двойной связи *n*-бензохинона, включенного в супрамолекулярную цепь  $H_2Q - Q - H_2Q - Q - H_2Q$  при помощи водородных связей.

Сравнение катализитической активности комплексов палладия,

образующихся *in situ* из  $Pd(OAc)_2$  и  $Pd(PPh_3)_4$  в реакции окислительного карбонилирования фенилацетилена (1), с активностью полученных комплексов показало, что все использованные соединения  $Pd(0)$  обладают соизмеримой катализитической активностью. Полученные результаты согласуются с гипотезой об активности комплексов  $Pd(0)$  с Q в реакции (1).

Авторы выражают глубокую благодарность РФФИ за поддержку, гранты: 98-03-32108, 02-03-06199, 01-03-32883 и 00-03-32578.

[1] L.G. Bruk and O.N. Temkin, Inorg. Chim. Acta, 1998, 280, 202.

**МЕХАНИЗМЫ ФОРМИРОВАНИЯ КОЛЕБАНИЙ СКОРОСТИ  
КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ СО**

**MECHANISMS FOR OSCILLATIONS IN THE RATE OF CATALYTIC CO  
OXIDATION**

**Куркина Е.С. и Семендеяева Н.Л.**

**Kurkina E.S. and Semendyaeva N.L.**

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, факультет ВМиК,  
Москва, Россия  
E-mail: NatalyS@cs.msu.su

Проведено теоретическое исследование колебательной динамики реакции  $\text{CO} + \text{O}_2$ , протекающей на металлах платиновой группы по механизму окисления и восстановления каталитической поверхности (механизм TSM [1]). На основе единой кинетической схемы разработаны согласованные математические модели реакции окисления CO микро- и макроуровня, представляющие собой, соответственно, динамический метод Монте-Карло и систему обыкновенных дифференциальных уравнений, полученную в приближении идеального адсорбционного слоя.

Методом Монте-Карло численно реализованы три различных механизма колебаний скорости реакции окисления CO. Их теоретическое исследование и классификация проведены с использованием методов качественного анализа решений систем ОДУ, примененных к детерминистической модели макроуровня.

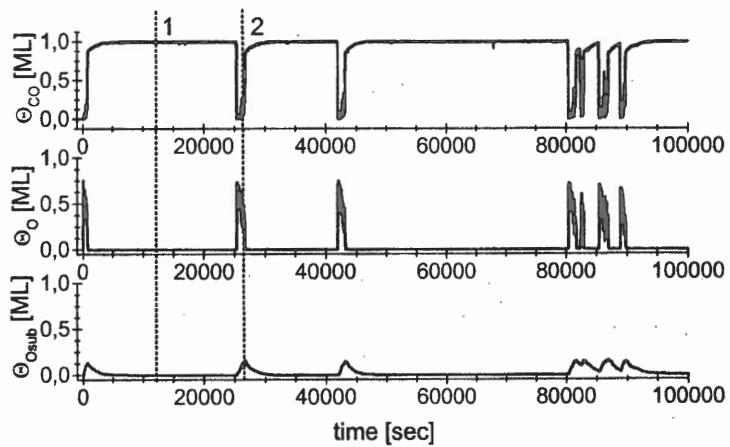


Рис. 1. Зависимость концентраций CO, поверхностного и подповерхностного кислорода от времени, результаты моделирования методом Монте-Карло

В неподвижном или малоподвижном адсорбционном слое в широком диапазоне изменения парциального давления CO на микроуровне наблюдаются нерегулярные колебания скорости реакции  $\text{CO} + \text{O}_2$  и концентраций невзаимодействующих частиц адсорбатов (рис. 1). В макромодели при аналогичных значениях параметров существует область бистабильности. Эволюция реакционной системы на микроуровне представляет собой случайные переходы из одного устойчивого стационарного состояния макромодели в другое устойчивое состояние.

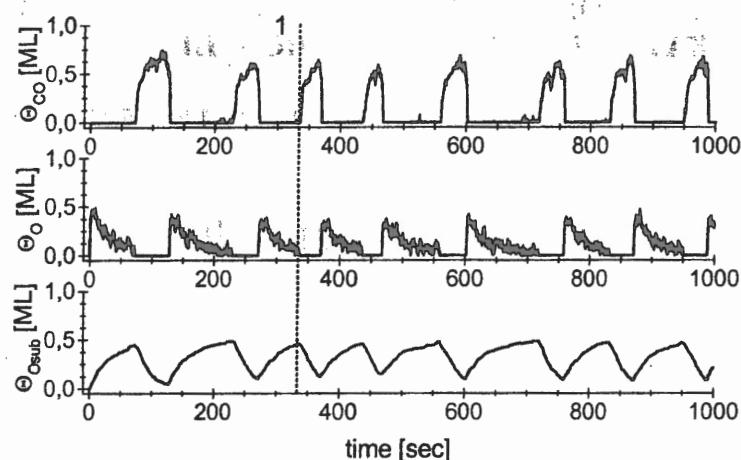


Рис. 2. Результаты моделирования методом Монте-Карло

В подвижном адсорбционном слое колебания скорости исследуемой реакции на микроуровне наблюдаются в тех областях параметрического пространства, в которых макромодель имеет единственное устойчивое состояние равновесия (рис. 2). Необходимыми условиями формирования колебательной динамики на микроуровне в данном случае являются флуктуации концентраций адсорбированных частиц, свойственные стохастическим моделям систем малого объема, и особое расположение траекторий на фазовой плоскости, определяющее чувствительность к малым возмущениям, или возбудимость среды.

Наконец, колебания скорости реакции  $\text{CO} + \text{O}_2$  в высокоподвижном адсорбционном слое на микроуровне представляют собой траектории, расположенные вблизи предельного цикла на соответствующем фазовом портрете макромодели. Высокая подвижность адсорбированных частиц обеспечивает синхронизацию колебаний на отдельных подобластях поверхности, выступающих в роли локальных осцилляторов (рис. 3).

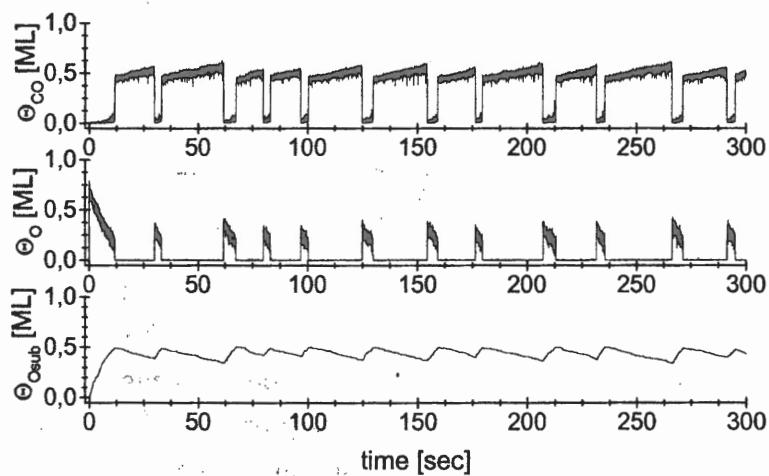


Рис. 3. Результаты моделирования методом Монте-Карло

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 00-01-000587).

[1] J. E. Turner, B. C. Sales, M. B. Maple // Surf. Sci., 103, 54 (1981); 109, 591 (1981).

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ СОЛЕВЫХ НАНЕСЕННЫХ  
КАТАЛИЗТОРОВ МЕТОДАМИ МУРР И СЭМ**

**SAXS AND SEM STUDIES OF STRUCTURE IN SALT SUPPORTED CATALYSTS**

**Курляндская И.И., Глазунова Е.Д., Темкин О.Н.,\* Хоанг К.Б.,\* Плавник Г.М.\*\* и  
Оболонкова Е.С.\*\*\***

**Kurlyandskaya I.I., Glazunova E.D., Temkin O.N.,\* Hoang K.B.,\* Plavnik G.M.\*\* and  
Obolonkova E.S.\*\*\***

Федеральное Государственное унитарное предприятие .

Научно-исследовательский институт "Синтез" с КБ

ул. Угрешская, 2, а/я 56, Москва, 109088, Россия

Fax: (+7-095) 279-4684; E-mail: aglazunov@mtu-net.ru

\*Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова  
Проспект Вернадского, 86, Москва, 117851, Россия

\*\*Институт физической химии РАН

Ленинский проспект, 31, Москва, 117312, Россия

\*\*\*Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколова РАН  
ул. Профсоюзная, 70, Москва, 117393, Россия

SAXS and SEM methods provide unique potentials for the determination of the formerly unknown peculiarities of distribution, dispersion and crystal structure of salt component (SC) in salt supported catalysts. By application of the above mentioned methods it is shown that the nanostructure of SC includes both salt clusters within the wide size range and highly dispersed formations located in micropores (molecular dispersion). Immobilization of SC on the surface of the support results in appearance of different disordered and nonstoichiometric states of SC. Prevalence of one of these forms against the other depends on the catalysts formation conditions.

Представления о структуре поверхности солевого нанесенного катализатора и ее изменениях в реакции являются основополагающими при создании катализатора с хорошо диспергированным иммобилизованным на поверхности носителя солевым компонентом (СК).

Методы малоуглового рассеяния рентгеновского излучения (МУРР) и сканирующей электронной микроскопии с рентгеновским микроанализатором (СЭМ) позволили получить взаимосвязанные и дополняющие друг друга данные об особенностях распределения, дисперсности и кристаллической структуры СК катализаторов  $Zn(CH_3COO)_2$ /активный уголь (синтез винилацетата из  $C_2H_2$  и  $CH_3COOH$ ) и  $HgCl_2$ /активный уголь (синтез винилхлорида из  $C_2H_2$  и  $HCl$ ). Катализаторы получены в различных условиях формирования – прямым контактом СК и носителя в отсутствие растворителя [1] и с циркуляцией раствора СК через псевдоожженный слой носителя [2].

## **PP-111**

Показано, что иммобилизация СК на поверхности активных углей приводит к появлению неупорядоченных нестехиометрических состояний СК и к внедрению части СК в межслоевое пространство гексагональной графитоподобной решетки активных углей [3]. Наноструктура СК включает как солевые кластеры с широким распределением по размерам (2-10 нм для ацетата цинка и 0,5-2 нм для хлорида ртути), так и локализованные в микропорах высокодисперсные образования (молекулярное диспергирование). Преобладание того или иного из указанных состояний СК, а также однородность их распределения и степень дисперсности СК зависят от условий формирования каталитической системы. Равномерная начальная локализация СК может меняться в результате перераспределения СК при термообработке. В отсутствие растворителя подобное перераспределение не наблюдается, и сохраняется однородное микро- и макрораспределение СК при его высокой дисперсности.

В условиях реакции солевые кластеры становятся мобильными, что проявляется в изменении распределения объемов кластеров по размерам, причем наблюдается укрупнение кластеров в 1,5-2 раза. Рост солевых кластеров, по аналогии с металлокластерами, может происходить путем захвата кластерами одиночных молекул, мигрирующих по поверхности, и коалесценции кластеров малых размеров [4]. В катализаторах, характеризующихся преимущественным содержанием молекулярно диспергированной фазы в объеме микропор, распределение объемов солевых кластеров по размерам меняется несущественно.

Полученные результаты позволяют эффективно влиять на формирование оптимальной структуры каталитических систем синтеза винилхлорида и винилацетата.

### **Литература**

- [1] И.И. Курляндская, И.Г. Соломоник, Е.Д. Глазунова, Ю.А. Трегер, М.Р. Флид. Кин. и кат., 2001, т. 42, №3, с. 422-431
- [2] Хоанг Ким Бонг, Й.А. Чавез, А.Н. Ныркова, Г.К. Шестаков, О.Н. Темкин. ЖПХ, 1998, т. 1, №1, с. 92-98
- [3] А.С. Фиалков. Углерод. Межслоевые соединения и композиты на его основе. Аспект Пресс, Москва, 1997, с. 252
- [4] А.В. Немухин. Росс. Хим. Журнал, 1996, т. 40, №3, с. 48-56

**ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О МЕХАНИЗМЕ АЛКИЛИРОВАНИЯ ИЗОБУТАНА  
БУТЕНАМИ НА ЦИРКОНИЙСУЛЬФАТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

**ALKYLATION OF ISOBUTANE WITH BUTENES OVER SULFATED ZIRCONIA  
CATALYSTS: MECHANISTIC APPROACH**

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

**Lavrenov A.V.\*, Paukshtis E.A., Duplyakin V.K.\* and Bal'zhinimaev B.S.**

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

Пр. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090, Россия

\*Омский филиал Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

Ул. Нефте заводская, 54, 644040, Россия

Тел. 7(3812)664314; E-mail: lavr@incat.okno.ru

In the present paper we report on the mechanism of isobutane alkylation using three types of well defined catalysts. The first type catalysts are composed heteropolyacids supported on a carbon support. The second type catalysts are represented by sulfated zirconia supported on silica. The third type catalysts were prepared with molecular design using alkyl zirconium complexes. Three series of prepared catalysts differ by the nature and strength of acid sites. Zirconium cations in coordinatively unsaturated state are shown to be responsible for alkylation. Reaction mechanism is suggested, involving carbenium ions and zirconium hydrides generation from isobutane.

Общепринятый в настоящее время механизм алкилирования изобутана бутенами впервые был предложен Шмерлингом в 1944 году и распространялся на реакцию, протекающую в присутствии серной или фтористоводородной кислот. Согласно Шмерлингу алкилирование представляет собой цепную реакцию, начинающуюся с присоединения протона по двойной связи молекулы олефина, ключевым элементом которой является постоянное возобновление трет-бутильного катиона за счет переноса гидрид-иона от молекулы изобутана.

Роль катализатора, обладающего бренстедовской кислотностью, в рамках данного механизма вполне понятна на стадии протонирования бутенов, но остается совершенно не ясной для стадий гидридного переноса. Тем не менее, авторы большинства работ, посвященных исследованию алкилирования, придерживаются мнения о ключевой роли бренстедовских кислотных центров (БКЦ) в протекании этой реакции. Хотя в случае твердых кислотных систем вполне естественно предполагать, что протекание гидридного переноса может определяться присутствием льюисовских кислотных центров (ЛКЦ), как электронных акцепторов.

Для проверки того, что определяющей стадией реакции алкилирования на твердых катализаторах может являться взаимодействие изобутана с льюисовскими кислотными

## PP-112

центрами, были синтезированы три серии модельных катализитических систем: нанесенные на сибунит гетерополикислоты (ГПК)  $H_3PW_{12}O_{40}$ ,  $H_3PTiW_{11}O_{39}$ , обладающие только сильной бренстедовской кислотностью (в шкале значений сродства к протону РА = 1120 кДж/моль); нанесенный цирконийсульфатный комплекс  $ZrSO_4/SiO_2$ , и образцы нанесенного на силикагель сульфированного диоксида циркония ( $SZ/SiO_2$ ) с различным соотношением как бренстедовской, так и льюисовской кислотности.

Превращение изобутан-бутенового сырья в присутствии нанесенных образцов ГПК сопровождалось исключительно олигомеризацией бутенов. Для активных в алкилировании  $SZ/SiO_2$  систем была получена корреляция каталитических свойств с силой ЛКЦ. При этом наблюдаемый максимум активности пришелся на образец на поверхности которого были обнаружены наиболее сильные ЛКЦ, характеризующиеся полосой поглощения адсорбированного CO в районе  $2200\text{ cm}^{-1}$ .

Спектральное изучение адсорбции изобутана на модельной системе  $ZrSO_4/SiO_2$  показало, что уже при комнатной температуре происходит взаимодействие изопарафина с координационно-ненасыщенным ЛКЦ  $Zr^{4+}$  с формированием поверхностных гидридных комплексов Zr-H, характеризующихся ИК поглощением при  $1580\text{ cm}^{-1}$ .

На основании проведенных исследований сделан вывод, что эффективные твердые катализаторы алкилирования должны характеризоваться наличием ЛКЦ определенной силы. Для цирконийсульфатных катализаторов показано, что ключевой стадией реакции алкилирования изобутана бутенами действительно может являться диссоциация изобутана на льюисовских центрах  $Zr^{4+}$  с образованием гидрида циркония. Сила ЛКЦ, определяющих максимальную активность катализатора, характеризуется полосой поглощения адсорбированного CO  $2200\text{ cm}^{-1}$ . Это дает основания для более простой механистической трактовки протекания целевой реакции алкилирования: при возможности прямой генерации трет-бутильного катиона из молекулы изобутана процесс вовсе не должен носить цепной характер, а состоять из трех последовательных стадий - отрыв гидрид-иона от изобутана на ЛКЦ, взаимодействие трет-бутильного катиона с молекулой бутена и образованием изооктильного катиона, возврат гидрид-иона с ЛКЦ с превращением изооктильного катиона в изопарафин  $C_8$ .

**ТЕКСТУРА ПРОМЫШЛЕННЫХ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ  
ГИДРОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ**

**THE TEXTURE OF INDIVIDUAL INDUSTRIAL ALUMINIUM HYDROXIDES**

Ламберов А.А., Левин О.В.\*, Егорова С.Р., Трифонов С.В. и Гильманов Х.Х.

Lamberov A.A., Levin O.V.\*, Egorova S.R., Trifonov S.V. and Gil'manov H.H.

Казанский государственный технологический университет  
ул. К. Маркса, 68, Казань, 4200015, Россия

E-mail: Segorova@rambler.ru

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

Methods of low-temperature nitrogen adsorption and X-ray analysis were used to investigate structural characteristics of aluminium hydroxide synthesized in industrial conditions. The texture of low-temperature aluminium hydroxide is caused by pores 25, 36 and 42-60 Å, they are formed by not coherent coordination of gelatinous pseudoboehmite microcrystallines along crystallographic axis  $\vec{b}$ . The texture of high-temperature aluminium hydroxide is caused by not directed coordination of lamellar particles of microcrystalline pseudoboehmite. The mechanism of formation of aluminium hydroxide porous structure is suggested.

Активный оксид алюминия (АОА) находит широкое применение в производстве адсорбентов, носителей и катализаторов и является многотоннажным продуктом промышленной химии.

Эксплуатационные характеристики АОА в значительной степени определяются его текстурными свойствами, которые формируется в процессе синтеза предшественника – гидроксида алюминия (ГОА). Известно, что каждому конкретному типу сырья должен соответствовать оптимальный размер пор катализатора.

Несмотря на то, что в настоящее время накоплены достаточно обширные сведения по влиянию методов синтеза на строение и генезис гидроксидов и оксидов алюминия различной морфологии, данные по влиянию промышленных технологических приемов на текстуру оксида алюминия, полученного по технологии переосаждения, очень ограничены.

В связи с этим установление механизма формирования текстуры АОА в процессе промышленного синтеза является актуальной задачей. Нами проведено исследование влияния традиционных технологических приемов синтеза на пористую структуру и морфологию промышленных гидроксидов алюминия.

## PP-113

Текстурные характеристики определяли на универсальном анализаторе площадей поверхности и пористости ASAP 2010 Micromeritics. Измерения изотерм адсорбции азота проводили при 77 К, дегазацию при 773 К до остаточного вакуума 30 мм рт.ст. Рентгенографическое исследование проводилось на дифрактометре ДРОН-2. Использовалось длинноволновое излучение FeK<sub>α</sub> с β-фильтром. Диапазон углов записи 2θ от 0 до 100 град.

Промышленные гидроксиды холодного осаждения ( $T_{oc} \leq 50^{\circ}\text{C}$ ) представляют собой гелеобразные псевдобемиты, характеризуются низким порометрическим объемом (до 0.4 см<sup>3</sup>/г), обусловленным порами диаметром 25 и 36 Å. Их пористая структура обусловлена фибрillоподобными фрагментами псевдобемита, содержащими поры преимущественно в области диаметров 36-37 Å. Стабилизация гидроксидов холодного осаждения приводит к формированию бутылкообразных пор в результате гидротермального синтеза внутри фибрillоподобных структур с появлением максимумов распределения в области 40-60 Å. Величина удельной поверхности и порометрического объема при стабилизации практически не изменяется.

Гидроксиды горячего осаждения ( $T_{oc}>50^{\circ}\text{C}$ ) представляют собой мелкокристаллический псевдобемит с щелеобразными порами, открытыми со всех сторон. Пористая структура обусловлена ненаправленной взаимной координацией пластинчатых частиц с образованием кристаллических контактов между ними. Гидроксиды имеют высокое значение порометрического объема (> 0.6 см<sup>3</sup>/г) без четко выраженного максимума распределения пор.

Условное деление гидроксидов на микрокристаллический и гелеобразный предложено проводить по величине элементарной ячейки псевдобемита вдоль оси  $\vec{b}$ . Для гелеобразного псевдобемита размер элементарной ячейки  $\geq 12.5$  Å, а для микрокристаллического псевдобемит  $\leq 12.5$  Å.

Морфология гидроксидов определяется условиями их синтеза и температурой стабилизации. Увеличение температуры осаждения и стабилизации и уменьшение pH стабилизации способствует образованию ГОА псевдобемитной морфологии. Тригидроксиды (байерит и гиббсит) не принимают участия в формировании текстуры осадка.

На основании полученных результатов предложена модель формирования текстуры ГОА, исходя из которой, рассчитаны значения максимумов распределения пор. Расчетные и реальные максимумов распределения имеют близкие значения.

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ, АКТИВНОСТИ И ПРИЧИН ДЕЗАКТИВАЦИИ  
КАТАЛИЗАТОРОВ ГИДРИРОВАНИЯ ДИЕНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В  
ФРАКЦИИ C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub>**

**THE INVESTIGATION OF STRUCTURE, ACTIVITY AND REASONS OF  
DEACTIVATION FOR CATALYSTS OF HYDROGENATION OF DIENE  
HYDROCARBONS IN FRACTION C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub>**

Ламберов А.А., Романова Р.Г., Ситникова Е.Ю., Егорова С.Р. и Гильманов Х.Х.\*

Lamberov A.A., Romanova R.G., Sitnikova E.Yu. and Gil'manov Kh.Kh.\*

Казанский государственный технологический университет

К. Маркса, Казань 68420015, Россия

E-mail: rrg@kstu.ru

\*ООО «Нижнекамскнефтехим», Казань, Россия

The results of investigation of composition, structural characteristics and catalytic activity for a number of industrial and experimental standards of catalysts of hydrogenation of diene compounds in fraction C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub> are demonstrated. The systematic investigations of changes of composition, structure and catalytic activity of catalyst in the process of deactivation are carried out.

В настоящее время наиболее эффективными катализаторами для процесса селективного гидрирования примесей диеновых углеводородов в нефтепродуктах являются нанесенные палладиевые катализаторы. В силу того, что эти катализаторы имеют ряд недостатков: невысокую селективность и протекание побочных процессов смолообразования, разработка научных основ получения эффективных катализаторов гидрирования диеновых соединений остается весьма актуальной задачей. В рамках настоящего исследования с использованием комплекса физико-химических методов, таких как термодесорбция азота, дифрактометрия, рентгенофлуоресцентный анализ, пламенная, атомно-абсорбционная фотометрия, проведено исследование состава, поверхностных и структурных характеристик ряда промышленных и опытных образцов катализаторов селективного гидрирования диеновых углеводородов в фракции C<sub>5</sub>-C<sub>9</sub>.

Полученные результаты показали, что взятый для исследования ряд катализаторов обладает широким спектром вариаций по распределению и количеству палладия, фазовому составу и пористой структуре алюмооксидного носителя. Проведенные испытания каталитической активности промышленных и опытных образцов катализаторов и анализ структурных характеристик показали, что процесс гидрирования диеновых углеводородов лучше всего протекает на катализаторах,

## **РР-114**

имеющих корочковое распределение активного компонента на носителе -  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  тетрагональной симметрии.

С целью изучения причин дезактивации катализатора в процессе работы, были проведены систематические исследования изменений состава, структуры и каталитической активности палладиевого катализатора, проработавшего различные сроки и в разных слоях реактора. Установлено, что по ходу реактора сверху вниз, а также с возрастанием срока службы катализатора происходит существенное изменение его пористой структуры и каталитической активности, происходящее, вероятно, вследствие протекания побочных реакций полимеризации.

КАРБОНИЛИРОВАНИЕ  $\alpha$ -ГАЛОГЕНКЕТОНОВCARBONYLATION OF  $\alpha$ -HALOKETONESЛапидус А.Л., Елисеев О.Л., Сизан О.Е. и Белецкая И.П.\*Lapidus A.L., Eliseev O.L., Sizan O.E., and Beletskaya I.P.\*

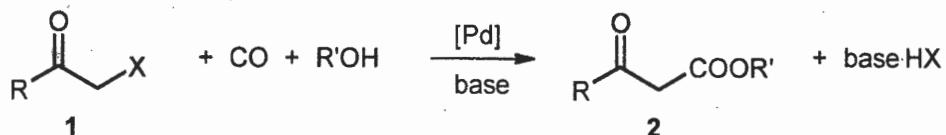
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва, Россия

E-mail: albert@ioc.ac.ru

\*Московский государственный университет им. М.И. Ломоносова,  
химический факультет, Москва, Россия

Carbonylation of  $\alpha$ -haloketones have been systematically studied in the presence of Pd catalysts. Chlorides was found to form  $\beta$ -ketoesters selectively. On the contrary, considerable amount of acetophenone was formed in bromoacetophenone carbonylation.

Мы систематически исследовали реакцию карбонилирования  $\alpha$ -галогенкетонов в присутствии Pd катализаторов и основания, приводящую к образованию  $\beta$ -кетоэфиров:



X = Cl, Br; R = Ph, Ar; R' = Me, Et, n-Bu

Изучено влияние природы катализатора, спирта-нуклеофила, основания, а также температуры и давления на выход продукта. Показано, что хлориды реагируют селективно с образованием целевых  $\beta$ -кетоэфиров. Напротив, реакция бромацетофенона осложнялась значительным образованием ацетофенона вследствие частичного восстановления субстрата (выход кетоэфира и кетона составил 53 и 33%, соответственно). Показано, что восстанавливающим агентом могут являться CO, спирт или третичный амин, если он использован в качестве основания.

Для карбонилирования бензилгалогенидов также наблюдалось частичное восстановление субстрата [1, 2]. Нами предложен механизм, отличный от высказанного авторами этих работ.

## Литература

- [1] L. Cassar, M. Foà, A. Gardano, J. Organomet. Chem. 1976, 121, C55.  
 [2] H. Alper, K. Hashem, J. Heveling, Organometallics 1982, 1, 775.

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИ РАВНОВЕСНЫЕ КОНВЕРСИИ ПРИ  
ОКИСЛИТЕЛЬНОМ ДЕГИДРИРОВАНИИ ЭТАНА И ПРОПАНА В  
ПРИСУТСТВИИ ДИОКСИДА УГЛЕРОДА**

**THERMODYNAMIC EQUILIBRIUM CONVERSIONS AT OXIDATIVE  
DEHYDROGENATION OF ETHANE AND PROPANE IN PRESENCE  
OF CARBON DIOXIDE**

**Лапидус А.Л., Соломоник И.Г. и Гоголь О.В.**

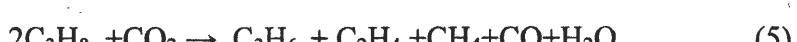
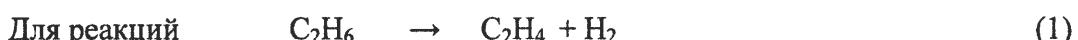
**Lapidus A.L., Solomonik I.G. and Gogol O.V.**

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского, Москва, Россия

Fax: (8-095) 1355328; E-mail: albert@ioc.ac.ru

Equilibrium constants for oxidative dehydrogenation of ethane and propane in presence of CO<sub>2</sub> were calculated from thermodynamic data (for 300-1000 K) and compared with the catalysis.

Возможность использования углекислого газа в процессах дегидрирования начали исследовать относительно недавно. Применение диоксида углерода обусловлено как недостаточно высокой селективностью окислительного дегидрирования кислородом, так и проблемами тепловыделения и взрывоопасности при его употреблении. Экономическая целесообразность процесса достаточно очевидна.



рассчитаны из термодинамических данных (для 300-1000 K) константы равновесия с использованием пакета математических программ Maple V. Получены равновесные степени превращения для ряда соотношений реагентов, в присутствии или отсутствии инерта. Это позволило выбрать температурный диапазон проведения реакции с минимизированным вкладом чисто термического некатализитического процесса и оценивать катализитические свойства образцов исходя из максимально возможной (термодинамически равновесной) конверсии при заданном составе газа.

Таблица 1. Конверсии этана в этилен при термодинамическом равновесии

Реакция	Соотношение реагентов						
	1		2		3		
	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> :He		C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> :O <sub>2</sub>		C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> :CO <sub>2</sub> :He		
t, °C	1:0	1:9	2:1	1:1:0	1:2:0	1:1,1:7,9	1:5,4:3,6
27	0	0	100	0	0	0	0
227	0,01	0,03	100	0	0,08	0	0
327	0,2	0,6	100	0,7	0,9	2	1
427	1,5	4,5	100	3,5	5,1	6,5	10
527	6,7	19,3	100	12,3	17,5	20	34
627	21,9	50,9	100	29,7	41,8	44,5	71,2
727	50,6	81,9	100	52,4	70,7	69,4	93,9

Таблица 2. Конверсии пропана при термодинамическом равновесии

Реакция	Соотношение реагентов									
	4					5				
	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> :CO <sub>2</sub> :He									
t, °C	1:1:0	1:2:0	1:1:8	1:2:7	1:1:0	1:1:1	1:1:3	1:1:8	1:2:0	1:2:7
27	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
227	0,2	0,3	0,4	0,6	2,3	2,6	3,0	3,8	3,0	4,4
327	1,9	2,8	3,4	5,2	16,0	17,6	20,2	24,7	20,5	28,6
427	9,2	13,2	15,5	25,7	51,5	52,6	59,0	65,5	63,1	73,9
527	26,8	37,9	41,5	86,9	83,2	98,7	86,3	86,2	93,0	93,2
627	52,5	70,8	66,8	100,0	94,8	100,0	86,6	88,2	98,9	100,0
727	74,5	92,0	84,5		98,2		91,8	84,5	99,8	

Нами также изучено дегидрирование этана в присутствии CO<sub>2</sub> (проточный трубчатый реактор). В зависимости от соотношения C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>:CO<sub>2</sub> оно протекает либо как окислительное, либо как обычное дегидрирование. Конверсии этана в этилен остаются ниже термодинамически возможных и существенно зависят от объёмной скорости газовой смеси. Однако, в отличие от расчётных равновесных величин, на них практически не влияет изменение соотношения C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>:CO<sub>2</sub>. По-видимому, этот эффект обусловлен сильным воздействием на инициирование некатализитического дегидрирования примесного кислорода, количество которого было постоянным для использованных в эксперименте составов газов.

**MECHANISM OF CATALYTIC SYNTHESIS OF PROPIONITRILE AND  
ACRYLONITRILE FROM ACETONITRILE AND METHANOL**

**МЕХАНИЗМ КАТАЛИТИЧЕСКОГО СИНТЕЗА ПРОПИОНИТРИЛА И  
АКРИЛОНИТРИЛА ИЗ АЦЕТОНИТРИЛА И МЕТАНОЛА**

**Lapidus A.L., Solomonik I.G., Tsapkina M.V. and Kravtsova Ye.A.**

**Лапидус А.Л., Соломоник И.Г., Цапкина М.В. и Кравцова Е.А.**

Zelinsky Institute of Organic Chemistry, RAS  
Leninsky prospect, 47, Moscow 117913, Russia  
Fax: (8-095) 1355328; E-mail: albert@ioc.ac.ru

The interaction of acetonitrile with methanol or formaldehyde over oxide catalysts originates propionitrile and acrylonitrile. The catalytic system comprises metal oxides supported on a support with basic sites. In our work, the formation of acrylonitrile and propionitrile as well as catalyst surface properties have been studied using the catalysts (the numbers in designations indicate the content of a component, wt.%) MgO, 10K/MgO, 5Cr/MgO, 1K5Cr/MgO at temperatures 400-500°C, atmospheric pressure, space velocity of 0.5 hr<sup>-1</sup>, CH<sub>3</sub>CN/CH<sub>3</sub>OH molar ratio of 1:2. Adsorption of methanol pulses and desorption of products were investigated in thermodesorption unit of chromatograph type.

Decomposition of surface formiates (mostly into CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O) formed over basic sites of original or modified MgO as well as disintegration of surface formate of potassium with hydrogen evolution are reflected in TPD peaks in temperature range 400-600°C. On chromium-containing catalysts and the systems without chromium, hydrogen is generated also under reoxidation of methanol-reduced low-valency chromium ions by oxygen-containing ligands and due to methanol dehydrogenation, respectively. The curves of acrylonitrile formation are similar to those of gas evolution under decomposition of surface formiates. The maximum of TPD peak had shifted only slightly from the temperature corresponding to the highest yield of acrylonitrile in the conditions of the test.

It is known that acetonitrile is adsorbed over Lewis acidic sites (LAS). Probably, the poor yield of acrylonitrile on MgO and 10K/MgO results from low content of LAS. From the data obtained, we can suppose that acrylonitrile is formed under interaction between acetonitrile adsorbed and formate complex. The yield of C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>CN increases over the range from 400 to 450-470°C, *i.e.* up to the temperature corresponding to the maximum of TPD peak, and then declines at 500°C in connection with decrease in amount of the formate existing over the surface. The yield of propionitrile rises with temperature, but the curve at a temperature of

about 450°C has inflection point that indicates distinctions in the process of C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CN formation. At the same time, the plot of propionitrile yield for 1K5Cr/MgO sample has a sharp maximum at the same temperature at which the maximum hydrogen evolution occurs under decomposition of potassium surface formiate. Thus, as the amount of hydrogen being generated by potassium formate increases or declines, the yield of propionitrile rises or decreases, correspondingly. The larger amount of hydrogen evolved by 1K5Cr/MgO system as compared to the other ones corresponds to the lower ratio of acrylonitrile to propionitrile at a temperature of 400-450°C. At 500°C, these ratios for the catalysts studied are very close. Probably, this arises from the close amount of hydrogen available for hydrogenation.

We think that acrylonitrile is selectively formed from surface formate structures and then hydrogenated into propionitrile.

**МЕХАНИЗМ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ХЛОРИРОВАНИЯ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ  
СОЕДИНЕНИЙ**

**THE MECHANISM OF CATALYTIC CHLORINATION OF UNSATURATED  
COMPOUNDS**

**Леванова С.В., Стрижакова Ю.А., Асеев Е.В. и Лапидус А.Л.**

**Levanova S.V., Strizhakova J.A., Aseev E.V. and Lapidus A.L.**

Самарский государственный технический университет,  
оф.10, ул. Куйбышева 153, Самара 443010, Россия

Тел./Факс: (8462) 33-52-55; E-mail: kinterm@sstu.edu.ru

Российский государственный университет нефти и газа им. И.М. Губкина  
Ленинский проспект 65, Москва 117991, Россия

Тел./Факс: 135-88-56; 135-53-03

The liquid phase chlorination reactions of unsaturated compounds was investigated at low temperature in the presence of ionic catalysts. The possibility of increasing of addition products formation in consequence of intensification of ionic chlorination was shown.

В соответствии с современными концепциями механизм хлорирования олефинов в конденсированной фазе включает три возможные пути превращений: молекулярное, свободнорадикальное и ионное направления. Поэтому состав получающихся продуктов практически невозможно предсказать. В результате реакции образуется сложная смесь продуктов присоединения (ППр) и продуктов замещения (ПЗ).

Введением катализаторов и изменением условий хлорирования олефинов и их замещенных нормального и изостроения при низких температурах, можно регулировать соотношение этих направлений, а, следовательно, и механизм реакции.

Нами изучены реакции хлорирования 2-хлорпропена, метилметакрилата и 2,3-дихлорпропена-1 при температуре 10°C. Соотношение ПЗ/ППр составило соответственно 4.3, 1.2 и 0.06. Введение в систему хлорирования катализаторов: AlCl<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub> в количестве 1% масс. на субстрат привело к увеличению суммарной скорости хлорирования в 2-6 раз. Количество продуктов присоединения для 2-хлорпропена возросло в 2.5 раза, а для 2,3-дихлорпропена-1 и метилметакрилата количество продуктов присоединения составило 100%.

Полученные результаты показывают, что введение катализаторов увеличивает селективность по продуктам присоединения в реакциях конкурентного хлорирования олефинов за счет усиления вклада ионного направления.

Полученные результаты создают предпосылки для создания принципиально новых технологий получения хлороганических продуктов, обеспечивающих уменьшение выходов побочных продуктов.

**ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ  $O_2$ ,  $NO$ ,  $N_2O$  С ФОТОАКТИВИРОВАННОЙ  
ПОВЕРХНОСТЬЮ ДИСПЕРСНОГО  $TiO_2$**

**THE INTERACTION OF  $O_2$ ,  $NO$ ,  $N_2O$  WITH PHOTOACTIVATED  
SURFACE OF DISPERSED  $TiO_2$**

**Лисаченко А.А., Кузнецов В.Н., Захаров М.Н. и Михайлов Р.В.**

**Lisachenko A.A., Kuznetsov V.N., Zakharov M.N. and Mikhailov R.V.**

Научно-исследовательский институт физики им. В.А. Фока,  
Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург 198504, Россия  
Fax: +7 (812) 428 72 40; E-mail: lisachen@photonics.phys.spbu.ru

The experimental investigation of interrelated processes in electronic and atomic subsystems on UV-VIS illuminated  $TiO_2$  (P25 Degussa) are presented. The variety of complementary experimental methods such as the mass-spectrometry, the optical, UV-photoelectron and TD spectroscopies have been used to carry out *in situ* investigations in three phases: gas-adsorbate-solid. The photoadsorption and photodesorption of  $O_2$ ,  $NO$ ,  $N_2O$  were studied as well as the reactions of photodecomposition of  $NO$  and  $N_2O$ . The correlations between kinetic parameters of reaction and electrophysical parameters of  $TiO_2$  ( $\phi_T$ ,  $\phi_{ph}$ , band bending and density of electron occupied states in forbidden gap) are discussed.

Исследованы молекулярные процессы на поверхности  $TiO_2$  (Degussa P25), фотоактивируемые в УФ и видимой областях спектра: фотоадсорбция (ФА) и фотодесорбция (ФД)  $O_2$ ,  $NO$  и  $N_2O$ , фоторазложение  $NO$  и  $N_2O$ . Проведены исследования в трех фазах: газовой ( $P=10^{-1}-10^{-3}$  Торр), адсорбированной и в твердом теле. Использованы взаимодополняющие методы: масс-спектрометрия, ТД-спектроскопия, оптическая (UV-VIS-NIR) и УФ фотозелектронная (ФЭ) спектроскопии. Выявлена зависимость знака эффектов (ФА или ФД) и скоростей реакций разложения  $NO$  и  $N_2O$  от давления в газовой фазе и параметров электронного спектра  $TiO_2$ : величин термо- и фотозелектронной работ выхода, поверхностного загиба зон, спектра поверхностных состояний в запрещенной зоне. В ТД-спектрах обнаружены специфические формы фотоактивированного кислорода, промежуточные и туниковые формы  $NO$  и  $N_2O$ .

Методом оптической спектроскопии диффузного отражения исследовано образование центров окраски при восстановлении  $TiO_2$  и их взаимодействие с  $O_2$ ,  $NO$ ,  $N_2O$ . Выявлены корреляции оптических полос поглощения с пиками ФЭ спектра. Это позволило сопоставить центрам окраски электронные уровни в запрещенной зоне  $TiO_2$ .

Работа поддержана ФЦНТП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития науки на 2002-2006 г., раздел: “Конденсированные среды”» и КЦФЕ Минобразования (грант Е00-3.4-556).

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АЛЕКСАНДРИЙСКОГО  
БУРОГО УГЛЯ С МЕТАНОЛОМ -  $^{14}\text{C}$

INVESTIGATION OF THE INTERACTION MECHANISM OF BROWN COAL  
FROM THE ALEXANDRIYSKOE DEPOSITS WITH METHANOL -  $^{14}\text{C}$

Лозбин В.И., Жеребцов С.И. и Полубенцева М.Ф.

Lozbin W.I., Zherebtsov S.I. and Polubentseva M.F.

Институт угля и углехимии СО РАН

Проспект Советский, 18, Кемерово 650099, Россия

Институт нефте- и углехимического синтеза при ИГУ

Ул. Лермонтова, 126, Иркутск 664033, Россия

Факс: (3952) 46 22 00; E-mail: Pikersky@mail.ru

The mechanism of the interaction of brown coal from the Alexandriyskoe deposits with methanol-  $^{14}\text{C}$  was investigated. Distribution of radiocarbon in oils, wax and bitumen obtained from bituminous coals on extraction with methanol-  $^{14}\text{C}$  in a presence of benzene sulphonic acid was demonstrated. Calculation of the methanol amount interacted with coal substance was carried out.

Одним из методов решения давно назревшей в России задачи получения воска на базе отечественных битуминозных бурых углей является модифицирование угольного вещества взаимодействием его со спиртами в условиях кислотного катализа.

При разработке научных основ новых и усовершенствований традиционных технологий переработки углей с целью получения восковой фракции впервые количественно установлено распределение углерода -  $^{14}\text{C}$  в продуктах взаимодействия Александрийского бурого угля с  $^{14}\text{CH}_3\text{OH}$  в присутствии бензолсульфокислоты (БСК). Реакцию проводили 3 часа при атмосферном давлении и 65 °C, при массовом соотношении реагентов уголь : катализатор : метанол, равном 5:2:39.55. Продукты реакции подвергали экстракционной обработке по Грефе последовательно гексаном и спиртобензолом. В качестве спиртового экстракта учитывали продукт, освобожденный после реакции от катализатора. Для сравнения проведены эксперименты в идентичных условиях без бензолсульфокислоты: общий выход продуктов реакции был в два раза ниже, чем в опытах с БСК.

О взаимодействии угля с метанолом судили по увеличению массы образца и по наличию радиоактивности в продуктах экстракции. Под действием бензолсульфокислоты идет процесс деполимеризации угля, позволяющий метильным радикалам присоединяться в различные положения образующихся фрагментов. При этом протекает комплекс разнообразных реакций, связанных между собой, конечным результатом которых является образование масел, восков, битумов и твердого остатка.

**PP-120**

По результатам опытов проведен расчет расходования метанола  $^{14}\text{C}$  при его взаимодействии с навеской угля в присутствии бензолсульфокислоты.

**Результаты взаимодействия угля с метанолом –  $^{14}\text{C}$**

Продукты реакции	Количество присоединенного углерода				Количество прореагированного метанола			
	Абсолютное, мг		% к С		Абсолютное, мг		мг $\text{CH}_3\text{OH}/\text{г}$ продукта	
	Опыт 1	Опыт 2	Опыт 1	Опыт 2	Опыт 1	Опыт 2	Опыт 1	Опыт 2
Масла	2,08	2,21	1,56	1,42	5,55	5,90	25,2	23,0
Воск	1,28	1,55	1,32	1,37	3,42	4,14	28,5	29,6
Битум	4,18	4,31	1,31	1,32	11,16	11,51	21,3	21,5
Твердый остаток	30,47	38,65	1,40	1,80	81,36	103,20	24,9	32,3

Количество метанола, вступившего во взаимодействие с угольным веществом, равняется примерно 100 мг на навеску угля. Распределение присоединенного углерода в продуктах реакции примерно одинаковое и составляет величину порядка 1,3-1,6 % на углерод по каждому продукту. Это дает основание полагать, что взаимодействию с метанолом подвергаются практически в равной степени все структуры угольного вещества.

Значительное увеличение выхода экстрагируемых продуктов на стадии взаимодействия угля с метанолом, а также при экстракции гексаном и спиртобензолом, свидетельствует о модифицировании угольного вещества за счет протекания комплекса реакций: этирификации карбоксильных групп ОМУ, переэтирификации сложных эфиров, присоединение по карбоксильной группе и двойной связи, замещение водорода в ароматических углеводородах и у фенольного гидроксила.

На основании данных радиометрического и элементного анализов, результатов ЯМР, ИКС, ХМС выведены расчетные формулы для метанольного, гексанового, спирто-бензольного экстрактов и твердого остатка.

Проведенные эксперименты показали низкий расход метанола (32,7 мг  $\text{CH}_3\text{OH}$  на 1 г ОМУ) при высокой эффективности его воздействия на угольное вещество.

#### Литература

- [1] Жеребцов И.П., Лозбин В.И., Жеребцов С.И., Федорова Н.И. - Исследование процесса алкилирование угля метанолом // Депонировано в ВИНИТИ 22.03.90.г., №1523-В90.
- [2] Жеребцов С.И., Федорова Н.И. - Модификация углей низких стадий метаморфизма алкилированием метанолом. Канд. дисс. - Кемерово, 2002, - с. 171.

**<sup>1</sup>H NMR IMAGING AS A METHOD OF THE CATALYTIC REACTION STUDIES**

**<sup>1</sup>Н ЯМР ТОМОГРАФИЯ КАК МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ**

**Lysova A.A.\*\*, Koptyug I.V., Kulikov A.V.\*, Kirillov V.A.\*, Sagdeev R.Z. and Parmon V.N.\***

**Лысова А.А.\*\*, Коptyug И.В., Куликов А.В.\*, Кириллов В.А.\* Сагдеев Р.З. и Пармон В.Н.\***

International Tomography Center SB RAS, Institutskaya St. 3A, Novosibirsk 630090, Russia

\*Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Pr. Akad. Lavrentieva, 5, Novosibirsk 630090, Russia

\*\*Novosibirsk State University, ul. Pirogova, 2, Novosibirsk 630090, Russia

Fax: +7 3832 331399, +7 3832 343269;

E-mail: lysova@tomo.ncs.ru, koptyug@tomo.nsc.ru, parmon@catalysis.nsk.su

<sup>1</sup>H NMR imaging has been applied for the first time to investigate *in situ* the progress of heterogeneous catalytic reactions, including three-phase reactions with strong exothermic effect. The map of the liquid distribution inside a catalyst particle directly in the course of a catalytic hydrogenation reaction is obtained. The influence of the medium inhomogeneity on the Belousov-Zhabotinsky chemical oscillator behaviour is investigated. The peculiarities of hydrogen peroxide decomposition inside a catalyst particle are studied.

Recently the <sup>1</sup>H NMR imaging has been shown to be a powerful tool for studying material properties and some physical-chemical processes in porous structures (such as water sorption and desorption) [1-3]. This method can provide simultaneously a spectroscopic and spatial information which is very attractive from the point of view of the multiphase catalytic processes investigations.

Many industrial catalytic processes are performed in reactors with the co-current gas-liquid downward flow. The exothermic reactions can sometimes be accompanied by critical phenomena like temperature and phase composition oscillations, overheating of a local catalyst layer and the reactor runaway [4]. To find the conditions when these critical phenomena can appear, we have used the <sup>1</sup>H NMR microimaging. By this method we have obtained a liquid phase distribution inside a porous catalytic grain during the  $\alpha$ -methylstyrene (AMS) hydrogenation. We have shown that under the AMS evaporation and vapor hydrogenation conditions, the supply of the liquid reagent onto the particle can result in significant concentration gradients of the liquid phase inside the catalyst grain. These experiments were carried out for the first time under conditions when the operating reactor with the catalyst grain is placed directly into the NMR imaging resonator. Note that the investigation has been carried out at high temperatures of the gas flow (68 °C) and of the catalyst grain (up to 185 °C).

The reaction of the catalytic hydrogen peroxide decomposition is also exothermic and occurs in the three phase regime. For this reaction we have shown that at a moderate activity of the catalysts and with the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentrations in the range 0.03-3 M the reaction proceeds only inside a thin layer near the catalyst grain surface. The application of the <sup>1</sup>H NMR imaging to study the picture of the liquid and gas flow [5] allowed us to determine a strong convection liquid flow outside the catalytic grain because of the oxygen gas evolution and to measure its rate and spatial distribution.

The Belousov-Zhabotinsky chemical oscillator has been studied by the <sup>1</sup>H NMR imaging in the past but only in homogeneous media [6,7]. For this reaction, the oscillation of the reactant concentrations and the generation of the propagating waves due to an inherent coupling of the molecular diffusion and the chemical reaction were considered earlier too. We recorded the oscillation of the homogeneous catalyst (metal cations) concentration as changes in the water proton relaxation times because of a different influence of the oxidized and reduced states of the catalyst cations on these times. We have studied the behavior of the propagating waves inside some model porous media and found that the presence of the medium inhomogeneity changes dramatically the shape and behavior of the propagating waves due to the influence of the porous surrounding on the molecular diffusion.

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

## References

- [1] I.V. Koptyug, V.B. Fenelonov, L.Yu. Khitrina, R.Z. Sagdeev, V.N. Parmon, Journal of Physical Chemistry B, 102 (1998) 3090.
- [2] I.V. Koptyug, S.I. Kabanikhin, K.T. Iskakov, V.B. Fenelonov, L.Yu. Khitrina, R.Z. Sagdeev, V.N. Parmon, Chemical Engineering Science, 55 (2000) 1559.
- [3] I.V. Koptyug, L.Yu. Ilyina, A.V. Matveev, R.Z. Sagdeev, V.N. Parmon, S.A. Altobelli, Catalysis Today, 69 (2001) 385.
- [4] A.V. Kulikov, N.A. Kuzin, A.V. Shogarov, V.A. Kirillov, A.E. Kronberg, K.R. Westerterp, Catalysis Today, 66 (2001) 255.
- [5] E. Fukushima, Annual Reviews, 31 (1999) 95.
- [6] A. Tzalmona, R.L. Armstrong, M. Menzinger, A. Cross, C. Lemaire, Chemical Physics Letters, 174, (1990) 199.
- [7] Y. Gao, A.R. Cross, R.L. Armstrong, Journal of Physical Chemistry, 100, (1996) 10159.

КАТАЛИТИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ДИЦИКЛОПЕНТАДИЕНИДА МАГНИЯ.  
КИНЕТИКА, МЕХАНИЗМ И СВОЙСТВА ПРОМЕЖУТОЧНЫХ ПРОДУКТОВ

CATALYTIC SYNTHESIS OF MAGNESIUM DICYCLOPENTADIENIDE.  
KINETICS, MECHANISM AND PROPERTIES OF INTERMEDIATES

Масленников С.В., Айвазьян И.А. и Спирина И.В.

Maslennikov S.V., Aivazyan I.A. and Spirina I.V.

НИИХимии Нижегородского государственного университета  
пр. Гагарина 23/5, Нижний Новгород 603600, Россия  
Тел.: (8312) 657225; E-mail: masv@uic.nnov.ru

Synthesis of magnesium dicyclopentadienide from cyclopentadiene and magnesium is catalyzed by transition metals of IV-VI groups. The best results are observed when niobium derivatives are used. Kinetic parameters of the synthesis have been determined. A number of reaction intermediates were identified by the ESR method. The key role in the catalytic cycle belongs to unstable metallocenes that insert into the active C-H bond of cyclopentadiene and transfer Cp group to magnesium.

Синтез дицикlopентадиенида магния из металла и цикlopентадиена в ТГФ катализируется различными соединениями переходных металлов IV-VI групп периодической системы элементов. Эффективность катализа практически не зависит от лигандного окружения исходного соединения. Максимальная скорость реакции наблюдается в присутствии производных титана ( $TiCl_4$ ,  $Cp_2TiCl_2$ ) и ниobia ( $NbCl_5$ ). Существенно медленнее протекает реакция в присутствии соединений ванадия ( $VCl_3$ ), молибдена ( $MoCl_5$ ,  $Cp_2MoCl_2$ ), tantalа ( $TaCl_5$ ) и вольфрама ( $WCl_6$ ). В присутствии  $CpZrCl_2$  время реакции составляет несколько недель, а  $CrCl_3$  не проявляет свойства катализатора. Водород, отрываемый от молекулы цикlopентадиена, в зависимости от природы катализатора может либо выделяться в свободном виде, либо расходоваться на гидрирование свободного цикlopентадиена до цикlopентена. Наиболее высокий выход  $Cp_2Mg$  в расчете на исходный цикlopентадиен наблюдается при катализе производными ниobia и ванадия.

Феноменологические закономерности синтеза  $Cp_2Mg$  изучены в системах: Kat-Mg-CpH-THF, где Kat= $TiCl_4$ ,  $TiCl_3$ ,  $(TiMg_2Cl_2THF)_2$ ,  $VCl_3$ ,  $Cp_2V$ ,  $MoCl_5$ ,  $NbCl_5$ ,  $TaCl_5$ ,  $WCl_6$ . Кривые накопления продуктов имеют характерную S - образную форму, что свидетельствует о накоплении каталитически активных частиц в ходе процесса. Методом ЭПР идентифицирован ряд промежуточных продуктов реакций, катализированных производными титана и ванадия ( $TiCl_3$ ,  $Cp_2TiCl$ ,  $Cp_2TiC_5H_7$ ,

**PP-122**

$\text{Cp}_2\text{TiH}_2\text{MgCl}$ ,  $\text{VCl}_2$ ,  $\text{Cp}_2\text{V}$ ). Оценены концентрации некоторых интермедиатов производных титана (III). Предложен механизм образования  $\text{Cp}_2\text{Mg}$  и циклопентена, включающий расщепление связи C-H циклопентадиена соответствующим металлоценом, переметаллирование и гидрирование циклопентадиена гидридными производными переходных металлов. Активность катализатора при этом зависит от способности соответствующего металлоцена внедряться по активным C-H связям. Соотношение водород/циклопентен зависит от стабильности гидридов соответствующих металлоценов.

При взаимодействии солей переходных металлов ( $\text{VCl}_3$ ,  $\text{NbCl}_5$ ,  $\text{TaCl}_5$ ,  $\text{CrCl}_3$ ,  $\text{MoCl}_5$ ) с магнием в ТГФ образуются соединения, содержащие высокоактивный кластерный магний и гидридный водород. Реакции указанных соединений с циклопентадиеном приводят к образованию циклопентена. Указанные соединения проявляют катализическую активность в отношении изомеризации непредельных соединений с переносом двойной связи из  $\alpha$ - в  $\beta$ -положение. Определены кинетические параметры реакции изомеризации и эффективные порядки реакции по катализатору и субстрату.

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

ИССЛЕДОВАНИЯ ПОТОКОВ ЖИДКОСТЕЙ, ГАЗОВ И СЫПУЧИХ ТЕЛ  
МЕТОДОМ ЯМР ТОМОГРАФИИ В КАТАЛИЗЕ

**Matveev A.V., Koptyug I.V., Khanaev V.M.\*, Barysheva L.V.\* and Noskov A.S.\***

**Матвеев А.В., Коптюг И.В., Ханаев В.М.\*, Барышева Л.В.\* и Носков А.С.\***

International Tomography Center SB RAS  
Institutskaya 3A, Novosibirsk 630090, Russia

\*Boreskov Institute of Catalysis SB RAS  
Prosp. Akad. Lavrentieva, 5, Novosibirsk 630090, Russia  
Fax: (+7-3832) 331399; E-mail: matveev@tomo.nsc.ru

The flow of gases and water in the systems of different geometry was investigated using NMR microimaging. In most cases, the maps of spatial velocity distributions were constructed. The possibility of using thermally polarized gases to study flow was demonstrated using acetylene, propane, and butane. Gas and water flow in the nonconsolidated bed composed of solid glass beads was characterized by the displacement NMR spectroscopy on the basis of pulsed-field-gradient-stimulated-echo NMR technique. It is demonstrated that Pulsed Field gradient NMR can be successfully employed to study motion of fine solid particles through the fixed bed reactors.

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

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

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

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

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

The work was partially supported by grants from the RFBR (nrs. 02-03-32770 и 02-03-06070).

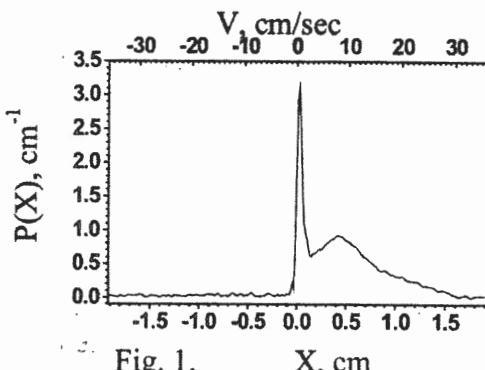


Fig. 1.  $X, \text{ cm}$

**OXYGEN ADSORPTION AND SURFACE EXPLOSION IN CO+NO REACTION  
OVER Pd(110) AND Pt(100) SINGLE CRYSTALS:  
EXPERIMENTAL AND THEORETICAL STUDIES**

**ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ И ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПРИРОДЫ  
АДСОРБЦИИ КИСЛОРОДА И МЕХАНИЗМА "ПОВЕРХНОСТНЫХ ВЗРЫВОВ"  
В РЕАКЦИИ CO + NO НА МОНОКРИСТАЛЛАХ Pd(110), Pt(100)**

Matveev A.V., Sametova A.A., Bulgakov N.N. and Gorodetskii V.V.  
Матвеев А.В., Саметова А.А., Булгаков Н.Н. и Городецкий В.В.

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS  
Pr. Ak. Lavrentieva, 5, Novosibirsk 630090, Russia  
Fax: +7-3832-343056; E-mail: gorodetsk@catalysis.nsk.su

The NO+CO reaction on Pt and Pd surfaces is both of practical importance due to the key role of NO<sub>x</sub> emission in air pollution and interest to the dynamic behavior, especially in connection with new experimental data, allowing to throw light on the nature of sustained kinetic oscillations. In contrast to the CO+O<sub>2</sub> reaction on a Pt(100) surface, the adsorbate-induced Pt(100) 1×1 ⇌ hex phase transition is not considered to be essential for the NO+CO oscillation mechanism. Under heating Pt(100) at the coadsorbed NO<sub>ads</sub> and CO<sub>ads</sub> layer up to T ~ 400 K, reaction product formation occurs in an “explosive” way giving rise to extremely narrow desorption peaks (FWHM ~ 5 K) CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>. This surface “explosion” is due to an autocatalytic increase of vacant sites for NO dissociation being as a main driving force for kinetic oscillations under stationary conditions.

The purpose of the present work was (i) to investigate the adsorption of NO and CO on Pt(100)-1×1, Pt(100)-hex, Pd(110) surfaces; (ii) to examine the influence of oxygen preadsorbed layer (O<sub>ads</sub> and O<sub>ss</sub>) on the mechanism of the NO<sub>ads</sub>+CO<sub>ads</sub> reaction.

We have studied the reaction of NO<sub>ads</sub> and CO<sub>ads</sub> molecules on single crystal surfaces by HREELS and TPRS methods. The effect of the metal particle size on catalytic properties has been studied by the semi-empirical method of interacting bonds (MIB) by calculating the heats of adsorption of O<sub>2</sub> and NO in a dissociative form on the Pd(110) and Pd nanocrystals.

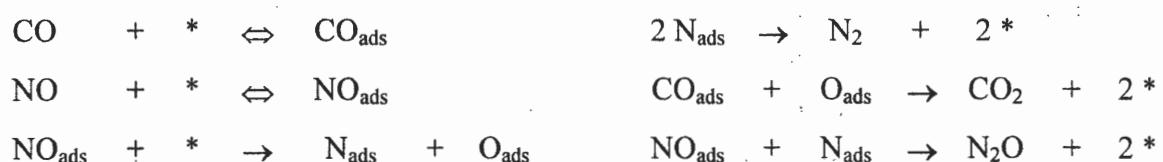
**Pt(100)-hex.** The NO and CO adsorption on the reconstructed Pt(100)-hex surface at 300 K proceeds without dissociation. The adsorption is accompanied by the back surface reconstruction, hex → 1×1, leading to the formation of the islands of unreconstructed phase. Stable islands of 1×1 phase, covered with a mixture of the NO<sub>ads</sub> and CO<sub>ads</sub> molecules, form under consecutive filling the hex surface. The reaction in the NO<sub>1x1</sub>+CO<sub>1x1</sub>/hex islands is initiated under heating up to 500 K and proceeds autocatalytically as a "surface explosion" that manifests itself in the extremely narrow desorption peaks of N<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub>O at 395 K.

**Pt(100)-1×1.** At the initial stage, NO adsorption proceeds on the (100)-1×1 surface at 300 K with dissociation. It has been found that under consecutive filling of the 1×1 surface the reaction  $\text{CO}_{\text{ads}} + \text{NO}_{\text{ads}}$  occurs with the evolution of the  $\text{N}_2$  and  $\text{CO}_2$  products as a broader desorption peaks of  $\text{N}_2$  and  $\text{CO}_2$  at 350 K. To study the oxygen layer effect at the reaction sites, the coadlayer was prepared by exposing the oxygen-covered surface to NO and CO at 120 K. As a result the low temperature peak  $\text{CO}_2$  was observed.

**Pd(110).** The behaviour of the  $\text{N}_2$  and  $\text{CO}_2$  desorption peaks for  $(\text{NO}+\text{CO})/\text{Pd}(110)$ , however, considerably differs from that for  $(\text{NO}+\text{CO})/\text{Pt}(100)$ . The peak temperature of  $\text{N}_2$  (485 K) and  $\text{CO}_2$  (470 K) is much higher than that for Pt(100).

**MIB.** The adsorption heats of oxygen in a dissociative form on the Pd(110) and Pd nanocrystals (13 and 20 atomic clusters) have been calculated by the method of interacting bonds. It has been shown that most stable ones are the multiple bonded adsorption states:  $\text{Pd}_3\text{surf}\text{O}_{\text{ads}}$  and  $\text{Pd}_4\text{surf}\text{O}_{\text{ads}}$ .

It has been shown that the  $\text{NO}_{\text{ads}}$  dissociation on the Pt(100) and Pd(110) surfaces requires the adjacent vacant adsorption sites. A clean-off reaction between  $\text{CO}_{\text{ads}}$  and  $\text{O}_{\text{ads}}$  results in the  $\text{CO}_{2\text{gas}}$  formation; then a recombination of two  $\text{N}_{\text{ads}}$  atoms leading to the  $\text{N}_2$  evolution occurs accompanied by the release of the vacant adsites, necessary for the dissociation of further  $\text{NO}_{\text{ads}}$  molecules and the CO adsorption. The reaction mechanism is described as follows:



**Conclusion.** The unreconstructed Pt(100)-1×1 surface shows a high activity in the  $\text{NO}_{\text{ads}} + \text{CO}_{\text{ads}}$  reaction accompanied by  $\text{N}_2$  and  $\text{CO}_2$  peaks evolution (350 K). The reconstructed Pt(100)-hex surface appears to be less active under the same conditions (395 K). The Pd(110) surface shows a low activity (485 K). It may be that the  $1\times1 \Leftrightarrow \text{hex}$  phase transition is related with the "surface explosion" on  $(\text{NO}_{\text{ads}} + \text{CO}_{\text{ads}})/\text{Pt}(100)$ . Since no structural phase transition was observed on the Pd(110) surface, the low activity of palladium is considered to reflect the different bonding energy of oxygen and nitrogen adatoms for Pt and Pd surfaces.

**Acknowledgement.** This work was supported in part by the RFBR Grant # 02-03-32568 and the INTAS Grant # 99-01882.

**PP-125**

**ПОВЫШЕНИЕ ЭФФЕКТИВНОСТИ КАТАЛИЗАТОРА ДЕГИДРИРОВАНИЯ  
ЭТИЛБЕНЗОЛА**

**INCREASE OF THE EFFICIENCY OF THE CATALYST FOR ETHYL-BENZENE  
DEHYDROGENATION**

**Меринова В.В. и Ахмедьянова Р.А.**

**Merinova V.V. and Akhmedianova R.A.**

Казанский государственный технологический университет  
К. Маркса, 68, Казань 420015, Россия  
Тел: (843) 194-214; Факс: 36-53-23  
E-mail: lymkina@mail.ru

The main method of styrene production is catalytic dehydrogenation of ethyl-benzene on the iron oxide. Calculations of balance styrene outputs show a potential possibility of increasing of the main characteristics of the dehydrogenation processes. An increase of styrene output is observed upon catalyst processing with different hydrocarbons.

Стирол является многотоннажным мономером, используемым для производства полистирола, ударопрочного полистирола, ненасыщенных полиэфирных смол, полимерных каучуков и др.

Основным методом получения стирола является каталитическое дегидрирование этилбензола на железооксидном катализаторе.

Проведенные расчеты равновесных выходов стирола показывают теоретическую возможность достижения 80-90%-ого выхода стирола.

Дегидрирование проводят в реакторе адиабатического типа с неподвижным слоем катализатора при температуре 550-620 °C, мольном соотношении этилбензол: водяной пар равном 1:10-15.

Проведено исследование возможности повышения эффективности процесса за счет разработки катализатора К-24И введением в исходное сырье (этилбензол) углеводородов различной природы.

В качестве таких углеводородов были использованы изопропилбензол, гексен-1, октен-1, смесь изоамиленов. Изучено влияние концентрации углеводородов в исходном сырье и времени разработки катализатора.

Разработка катализатора гексеном-1 и октеном-1 не привела к увеличению выхода стирола.

Использование смеси изопропилбензола в исходном этилбензоле для разработки катализатора и смеси изопропилбензола с этилбензолом привело к увеличению выхода стирола на 5-8,3 %.

**ПРИРОДА "МОНОМЕРНОГО ЭФФЕКТА" В КАТАЛИТИЧЕСКОЙ  
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ**

**THE NATURE OF "MONOMER EFFECT" IN CATALYTIC POLYMERIZATION  
OF OLEFINS**

**Мешкова И.Н., Ушакова Т.М. и Гульцева Н.М.**

**Meshkova I.N., Ushakova T.M. and Gul'tseva N.M.**

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН  
ул.Косыгина, 4, Москва 119991, Россия

Факс: (095) 137 82 84; E-mail: lnov@center.chph.ras.ru

The promoting effect of  $\alpha$ -olefin (propylene, 1-hexene, 1-octene and 3-methyl-1-butene) on polymerization of ethylene over heterogeneous and homogeneous metallorganic catalysts in a two-stage homo- and copolymerization of ethylene and  $\alpha$ -olefins was investigated. The following catalysts were used: titanium-magnesium; aluminium hydroxide-supported vanadium of varying structure and composition; homogeneous and zeolite-supported zirconocene catalysts. The main reason of enhancement of ethylene polymerization rate after the  $\alpha$ -olefin polymerization or ethylene -  $\alpha$ -olefin copolymerization is the increase in the number of active centers involved in polymer chain propagation. In polymerization on heterogeneous catalysts this increase is associated with the catalyst matrix fragmentation caused by the nascent polymer. In polymerization on homogeneous catalysts it is a result of disintegration of active site agglomerates encapsulated in the polymer under the changes of polymer composition and morphology.

Активация полимеризации этилена под действием  $\alpha$ -олефина, "мономерный эффект" (МЭ), - одно из интересных явлений металлокомплексного катализа. Эффект наблюдается в статистической сополимеризации этилена и  $\alpha$ -олефинов с гетерогенными [1] и гомогенными [2] катализаторами в жидкофазном, газофазном и растворном процессах. Для выяснения природы МЭ проведено комплексное исследование, включающее изучение кинетики последовательной гомо- и сополимеризации этилена и  $\alpha$ -олефинов с титан-магниевым катализатором (ТМК), различными типами нанесенных ванадиевых и гетерогенизированного Zr-ценового катализаторов, гомогенными Zr-ценовыми системами; определение числа активных центров в последовательной ингибиционной СО полимеризации этилена и пропилена с ТМК; изучение состава и морфологии насcentных полимерных продуктов.

Кинетические исследования МЭ с ТМК дали следующие результаты [3]:

- 1) полимеризация этилена активируется не только в присутствии сомономера пропилена, но также после предварительной полимеризации пропилена; 2) удельная скорость полимеризации этилена увеличивается независимо от времени

## PP-126

предварительной полимеризации пропилена, толщины полимерного покрытия на частицах катализатора; 3) полимеризация не имеет места после гомополимеризации 3-метил-1-бутена и образования на ТМК высококристаллического поли-3-метил-1-бутена; 4) величины констант сополимеризации в одностадийном процессе сополимеризации этилена с пропиленом и в сополимеризации после гомополимеризации пропилена имеют близкие значения. Сделано заключение, что МЭ в присутствии ТМК не связан с модификацией активных центров, а является следствием изменения их числа. Увеличение числа активных центров в полимеризации этилена после предварительной полимеризации пропилена подтверждено методом ингибиционной полимеризации с СО ингибитором.

В присутствие нанесенных ванадиевых и цирконоценовых катализаторов, различающихся характером связывания каталитических комплексов с носителем, - алюминий гидроксид(АГ)/ $\text{VOCl}_3$  -  $\text{Ali-Bu}_3$  (I); АГ( $\text{H}_2\text{O}$ )/ $\text{Ali-Bu}_3$  -  $\text{VOCl}_3$  (II); [АГ( $\text{H}_2\text{O}$ )/ $\text{Ali-Bu}_3$  +  $\text{Ali-Bu}_3$ ] -  $\text{VOCl}_3$  (III); АГ/ $\text{VCl}_3$  -  $\text{Ali-Bu}_3$  (III) и ZSM-5( $\text{H}_2\text{O}$ )/ $\text{AlMe}_3$ - $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$  ( $\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ ZrCl}_2$ ) (II) - МЭ наблюдается только для катализаторов фазового типа (III), каталитическая матрица которых способна к фрагментации под действием насcentного полимера. Это может также как с ТМК, приводить к увеличению числа активных центров.

Сопоставление кинетических данных по двухстадийному процессу гомополимеризации этилена с последующей сополимеризацией этилена с высшими  $\alpha$ -олефинами на гомогенных  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2(\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2)$ -МАО катализаторах со свойствами ПЭ и этилен-1-октен, этилен-1-гексен сополимеров показало, что МЭ имеет место в условиях гетерофазного процесса, когда насцентный полимер находится в твердом состоянии. МЭ зависит от природы цирконоценового катализатора, температуры полимеризации, соотношения концентраций сомономеров и свойств полимерных продуктов (плотность, растворимость в реакционной зоне). Мы предполагаем, что в случае гомогенных катализаторов МЭ есть следствие дезинтеграции агломератов активных центров, капсулированных в полимере (ПЭ), в результате образования на стадии сополимеризации более аморфных (по сравнению с ПЭ) сополимеров.

## Литература

- [1] P.J.T. Tait, "Transition Metals and Organometallics as Catalysts for Olefin Polymerization", Berlin, Heidelberg, Springer, 1988. p.309.
- [2] J.Koivumaki, J.V.Seppala, Macromolecules, 26(1993)5535.
- [3] T.M.Ushakova, N.M.Gul'tseva, I.N.Meshkova and Yu.A.Gavrilov, Polymery, 39 (1994) 102.

**КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ МИКРОЭМУЛЬСИЙ И МИЦЕЛЛЯРНЫХ  
РАСТВОРОВ НА ОСНОВЕ КАТИОННЫХ ПАВ И ДЛИННОЦЕПНЫХ АМИНОВ**

**CATALYTIC ACTIVITY OF MICROEMULSIONS AND MICELLAR SOLUTIONS  
BASED ON CATIONIC DETERGENTS AND LONG-CHAIN AMINES**

**Миргородская А.Б., Кудрявцева Л.А., Зуев Ю.Ф.\* и Вылегжанина Н.Н.\***

**Mirgorodskaya A.B., Kudryavtseva L.A., Zuev Y.F.\* and Vylegzhanova N.N.\***

Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН

ул. акад. Арбузова, 8, Казань 420088, Россия

Факс (843) 2752253; E-mail vos@iopc.kcn.ru

\*Казанский институт биохимии и биофизики КазНЦ РАН

Казань 420111, а/я 30, Россия

Факс: (+7-8432) 38 75 77; E-mail: zuev@mail.knc.ru

The ability to regulate the rate and mechanism of hydrolytic destruction of phosphorous acids esters in catalytic systems based on cationic detergents and aliphatic amines (micellar solutions and microemulsions) by means of changing the amines hydrophobicity and the structure of reaction medium is shown.

С целью выявления особенностей каталитической активности высокоорганизованных систем, содержащих ПАВ, исследована кинетика расщепления пара-нитрофениловых эфиров кислот фосфора под действием первичных алифатических аминов в водных мицеллярных растворах, и микроэмulsionях на основе цетилпиридиний бромида и цетилtrimетиламмоний бромида.

Методами ЭПР и  $^1\text{H}$  ЯМР спектроскопии высокого разрешения с импульсным градиентом магнитного поля получены структурные характеристики систем: коэффициенты диффузии компонент микроэмulsionий, их распределение между дисперсной фазой и дисперсионной средой, размеры микроагрегатов, плотность упаковки молекул ПАВ в них.

Показана возможность направленного регулирования скорости и механизма гидролиза эфиров кислот фосфора в высокоорганизованных средах на основе кационных ПАВ и алифатических аминов за счет изменения гидрофобности аминов и структуры мицеллярных агрегатов.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 02-03-32923.

**ДВА МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ РАЗЛОЖЕНИЯ ХЛОРУГЛЕВОДОРОДОВ  
НА Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> И Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> И ИХ ВЗАИМОСВЯЗЬ**

**RELATIONSHIP BETWEEN TWO MECHANISMS IN DECOMPOSITION  
REACTIONS OF CHLOROHYDROCARBONS ON Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> AND Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>  
CATALYSTS**

**Мишаkov И.В., Чесноков В.В. и Буянов Р.А.**

**Mishakov I.V., Chesnokov V.V. and R.A. Buyanov**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS,  
Prosp. Akad. Lavrentieva, 5, Novosibirsk 630090, Russia  
Fax: (3832)3430-56; E-mail: mishakov@catalysis.nsk.su

Decomposition of chlorohydrocarbons on Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts at 350-650°C has been investigated. The relationship between two different mechanisms of decomposition: 1-mechanism of "carbide cycle" (without adding of H<sub>2</sub>) and 2-hydrodechlorination mechanism (in significant excess of H<sub>2</sub>) has been found. The method for recycling of chlorohydrocarbons in presence of Ni- and Co-containing catalysts in two technological regimes was proposed.

Изучен процесс разложения различных хлоруглеводородов на металлах подгруппы железа (Ni, Co, Fe) в интервале температур 350-650°C. Установлены причины возможной дезактивации катализаторов и обнаружено, что устойчивость металлов к дезактивации изменяется в ряду: Ni > Co >> Fe. На примере 1,2-дихлорэтана было показано, что разложение хлоруглеводородов на катализаторах Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Co/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в зависимости от мольной доли водорода может осуществляться по двум возможным механизмам: «карбидного цикла» и гидродехлорирования.

Механизм «карбидного цикла» осуществляется при разложении хлоруглеводородов в условиях небольшого избытка, либо эквимолярного количества H<sub>2</sub>, необходимого для связывания хлора в HCl. Данный механизм включает три последовательные стадии: разложение хлоруглеводорода, транспорт атомов углерода внутри металлической частицы и образование фазы графита. Разложение молекул хлоруглеводорода происходит предпочтительно на одних гранях металлических кристаллов, названных “лобовыми”. Это приводит к образованию неустойчивого карбидоподобного соединения на поверхности металлической частицы. Разлагаясь, карбид освобождает атомарный углерод, который затем диффундирует внутри частицы к местам формирования фазы графита. Границы, на которых происходит образование графита, условно названы “тыльными”. В конечном итоге хлоруглеводород разлагается на HCl и углерод, накапливающийся на катализаторе в виде графитовых нитей.

## РР-128

При увеличении мольной доли  $H_2$  в реакционной смеси происходит постепенный переход от механизма «карбидного цикла» к механизму гидродехлорирования. Решающее значение в условиях избытка водорода приобретают процессы гидрогенолиза связи C-Cl (замещения атома Cl на H) в молекуле хлоруглеводорода. Нитевидный углерод на катализаторе не образуется, поскольку в этом случае отсутствует процесс массопереноса атомов С внутри частицы. Диффузии углерода не происходит потому, что поверхностный карбид интенсивно гидрируется в избытке  $H_2$ , что приводит к образованию метана в продуктах реакции. В случае конверсии, например, 1,2-дихлорэтана по механизму гидродехлорирования основными продуктами реакции являются этан и этилен.

В условиях 2-4-кратного избытка  $H_2$  два рассмотренных маршрута реакции осуществляются одновременно, т.е. конкурируют между собой. По нашему мнению, это является ярким примером того, как концентрация одного из компонентов реакции (водорода) связывает два совершенно различных механизма ее протекания.

Авторы благодарят РФФИ за финансовую поддержку (гранты №00-03-32431, №01-03-06064 и грант для ведущей научной школы №00-15-97440).

**МЕХАНИЗМ КОНВЕРСИИ МЕТАНОЛА ПРИ ПЕРЕРАБОТКЕ СИНТЕЗ-ГАЗА НА НАНЕСЕННЫХ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

**MECHANISM OF METHANOL CONVERSION AT SYNTHESIS-GAS  
PROCESSING ON COPPER CATALYSTS**

**Морозов Л.Н., Костров В.В. и Баранов М.В.**

**Morozov L.N., Kostrov V.V. and Baranov M.V.**

Ивановский государственный химико-технологический университет

Пр. Ф.Энгельса, 7, Иваново 153460, Россия

Fax: (-0932) 41-77-42; E-mail: tis@icti.ivanovo.su

Селективность нанесенных катализаторов для переработки синтез-газа через этап образования метанола регулируется путем синтеза на поверхности носителя центров с различными кислотно-основными и окислительно-восстановительными свойствами, на границе которых происходит активация и конверсия молекулы спирта.

Переработка синтез-газа в целевые продукты может быть реализована в рамках бифункционального катализа через этап образования метанола в качестве промежуточного вещества. Регулирование кислотно-основных свойств оксида алюминия, используемого в качестве носителя, путем модифицирования поверхности соединениями кальция, цинка, марганца и меди, позволяет создать активный катализатор в отношении синтеза диметилового эфира, за образование которого ответственны кислотные центры поверхности. Для проявления заметной активности в окислительно-восстановительной реакции - дегидрировании метанола до формальдегида, в катализаторе необходимо наличие медного компонента, который при активации восстанавливается до металла. При этом также протекают реакции, сопровождающиеся выделением углерода и образованием метана, интенсивность которых зависит от способа модифицирования каталитической поверхности. Таким образом, синтез и формирование различных каталитических центров обеспечивается рецептурой и условиями термообработки катализатора.

Наблюдаемые превращения метанола можно объяснить с позиций наличия на поверхности носителя различных каталитических центров или участков, на границе раздела которых происходит активация и конверсия молекулы спирта. При адсорбции метильной группы на металлическом центре происходит ослабление связи **C–H**, вплоть до полной диссоциации с образованием гидрид-иона, а на соседнем кислотном центре происходит ослабление связи **C–O** за счет взаимодействия кислорода спирта с льюисовским кислотным центром, и при ее диссоциации - образование свободного углерода и метана. В результате же взаимодействия протона гидроксидной группы спирта с основным центром поверхности происходит ослабление связи **O–H**, и при ее разрыве образуется формальдегид.

**ОЛИГОДИЕНИЛЬНЫЙ ТИТАН-АЛЮМИНИЕВЫЙ КОМПЛЕКС.  
СИНТЕЗ, СТРУКТУРА, КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА**

**OLIGODIENYL TITANIUM-ALUMINUM COMPLEX.  
SYNTHESIS, STRUCTURE, CATALYTIC ACTIVITY**

**Мушина Е.А., Бондаренко Г.Н., Подольский Ю.Я., Фролов В.М.,  
Чинова М.С., Орлов М.В. и Антипов Е.М.**

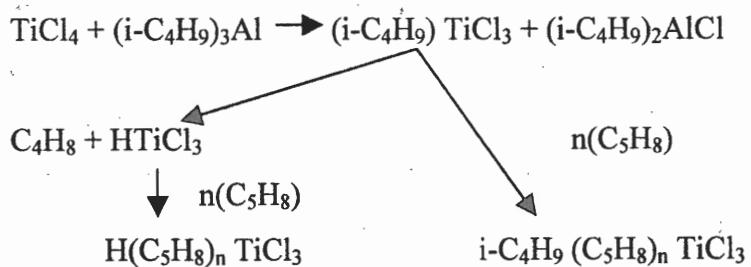
**Mushina E.A., Bondarenko G.N., Podolsky Yu.Ya., Frolov V.M.,  
Chinova M.S., Orlov M.V. and Antipov E.M.**

Институт нефтехимического синтеза РАН  
Ленинский проспект 29, 119991, Москва, Россия  
Факс: 230-22-24; E-mail: mushina@ips.ac.ru

The new catalytic system for diene polymerization was created and studied. The system contains an oligodiienyl titanium-aluminum complex in combination with aluminoxane. The structure of the complex and activity of catalyst in butadiene and styrene polymerization as well as its mechanism of action are discussed.

В развитие исследований олигодиенильных комплексов переходных металлов в реакциях олигомеризации и полимеризации непредельных углеводородов [1] создана и изучена новая гомогенная катализическая система на основе олигодиенильного титан-алюминиевого комплекса в сочетании с метилалюмоксаном. Катализическая система исследована в реакциях полимеризации бутадиена и стирола, а также их сополимеризации.

Олигодиенильный титан-алюминиевый комплекс приготавливали взаимодействием хлорида титана с триизобутилалюминием в присутствии изопрена по схеме:



Согласно результатам ИК-спектрального исследования полученный комплекс характеризуется мостиковой Ti—Cl связью (полосы при  $260 - 275 \text{ см}^{-1}$ ) и  $\pi$ -алкенильной структурой олигодиенильного лиганда при атоме титана (545, 784, 816, 944, 1184, 1460, 1544 и  $1560 \text{ см}^{-1}$ ). Кроме того, в комплексе присутствует  $\pi$ -координированная двойная связь между лигандом и атомом титана ( $1624 \text{ см}^{-1}$ ), а также Ti—C и Al—C связи (полосы при 380 и  $664 \text{ см}^{-1}$  соответственно).

## PP-130

Полимеризацию бутадиена проводили при комнатной температуре в гексане, что особенно важно. При этом, согласно данным ДСК и рентгеноструктурного анализа, получен практически полностью аморфный полимер, по своей микроструктуре аналогичный полибутадиену, полученному В. Каминским [2] в толуоле на “half-sandwich” циклопентадиенил титанхлориде ( $CpTiCl_3$ ) в сочетании с МАО.

Катализатор	Раство-	МАО/Ti, моль/моль	Активность	Микроструктура ПБ, вес. %		
				1,4- <i>цис</i> -	1,4- <i>транс</i>	1,2-
TiOC + MAO	Гексан	400	200	77	3	20
$Cp-TiCl_3+MAO^*$	Толуол	700	260	80	1	19

TiOC – органический комплекс титана;

Активность выражена в кг ПБ на моль Ti в час.

\*)-данные работы [2]

При использовании созданной каталитической системы для полимеризации стирола был получен регулярный синдиотактический полистирол. ИК-спектр полученного полимера в насcentном состоянии соответствует  $\delta$ -модификации (спиральная конформация). После плавления и последующего охлаждения до комнатной температуры материал кристаллизуется в  $\alpha$ -форме (конформация плоского зигзага).

Высокая активность катализатора в реакциях полимеризации как бутадиена, так и стирола позволила предположить, что этот катализатор окажется эффективным в реакции сополимеризации бутадиена со стиролом. Действительно, предварительные опыты показали, что при сополимеризации образуется полимер, содержащий, по данным ИК-спектроскопии, 6% стирола и полибутадиен следующей микроструктуры: 80% 1,4-*цис*-, 4% 1,4-*транс*- и 16% 1,2-звеньев. Рентгеноструктурный анализ показал, что полученный материал характеризуется полностью аморфной структурой. Соответственно, на термограммах ДСК в циклах «нагревание – охлаждение – нагревание» наблюдается полное отсутствие термических эффектов за исключением стеклования при  $-96^\circ\text{C}$ .

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ (гранты № 97-03-32827 и 02-03-32975).

### Литература

- [1] E. Mushina, Yu. Podolsky, V. Frolov, in “Organometallic Catalysts and Olefin Polymerization”, Springer, 2001, p. 327.
- [2] W. Kaminsky, V. Scholz, *ibid*, p. 346.

**A NOVEL CATALYTIC OLEFINATION REACTION.  
UNUSUAL TRANSFORMATION OF A COPPER-CARBENE COMPLEX**

**НОВАЯ КАТАЛИТИЧЕСКАЯ РЕАКЦИЯ ОЛЕФИНИРОВАНИЯ. НЕОБЫЧНОЕ  
ПРЕВРАЩЕНИЕ МЕДЬ-КАРБЕНОВОГО КОМПЛЕКСА**

**Nenajdenko V.G., Korotchenko V.N., Shastin A.V.\*, and Balenkova E.S.**

**Ненайденко В.Г., Коротченко В.Н., Шастин А.В.\* и Баленкова Е.С.**

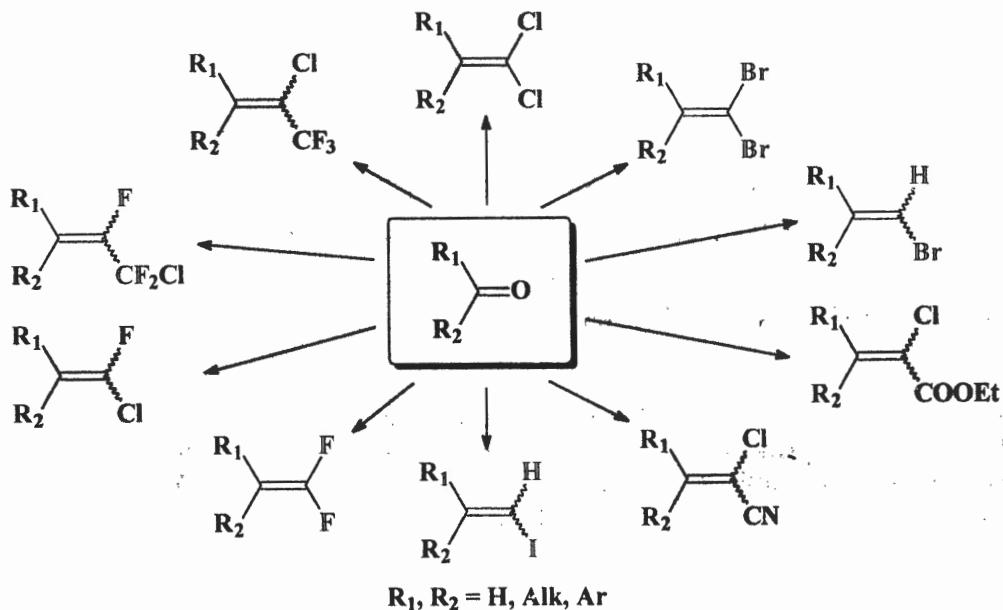
Moscow Lomonosov State University, Department of Chemistry  
Leninskie Gory, Moscow 119899, Russia

Fax (095) 9328846; E-mail: nen@acylium.chem.msu.ru

\*Institute of Problems of Chemical Physics, 142432, Chernogolovka, Moscow region, Russia

A novel catalytic approach to olefination of carbonyl compounds is proposed. A wide range of substituted alkenes can be obtained in high yields. Mild conditions and simplicity of the technique are significant features of the presented method. Possible mechanism of the new olefination reaction is discussed. It was found that the key intermediate – a copper-carbene complex – showed the unusual behaviour under reaction conditions.

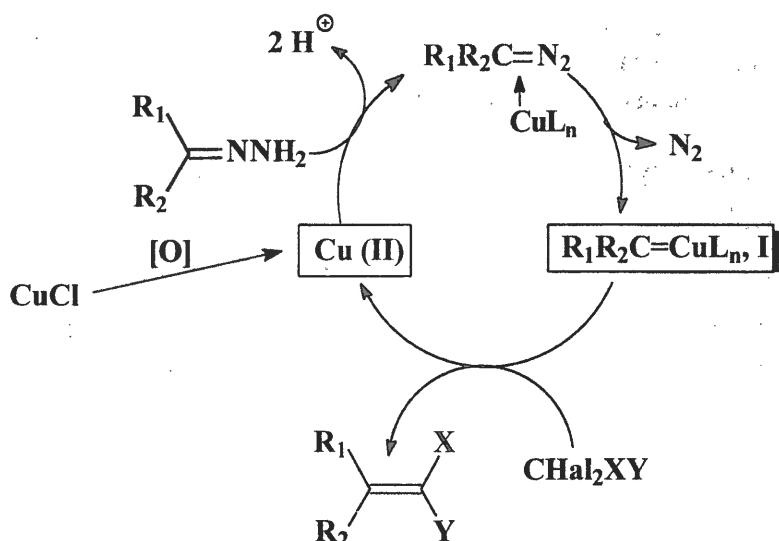
Olefination of carbonyl compounds, that is  $R_1R_2C=O/R_1R_2C=CXY$  transformation is one of the most successful synthetic routes to a wide variety of substituted alkenes. Recently we have found new copper catalysed reaction of hydrazones of carbonyl compounds with halogen-containing compounds  $CHal_2XY$  such as  $CCl_4$  [1],  $CHCl_3$ ,  $CBr_4$  [2],  $CHBr_3$ ,  $CF_3CCl_3$  [3],  $CF_2Cl-CFCl_2$  [3],  $CFCl_3$ ,  $CF_2Br_2$ ,  $CHI_3$ ,  $CCl_3CN$ ,  $CCl_3COOEt$ . A new carbon-carbon double bond is constructed during this reaction to open path to wide variety of substituted alkenes [1, 4].



## PP-131

This transformation presents a novel non-Wittig approach to the olefination of carbonyl compounds. Various hydrazones of aldehydes and ketones can participate in this reaction to give substituted alkenes. More simple *one pot* procedure used *in situ* generated hydrazones was also elaborated. The target alkenes were prepared in high yield from readily available and inexpensive starting materials. Mild conditions and the simplicity of the technique are significant merits of the presented approach. The reaction is environmentally friendly, since such toxic materials as polyhalogenalkanes and hydrazine are utilized in the process.

We proposed a novel catalytic cycle explaining the reaction mechanism. At the initial step CuCl is oxidized into copper (II). The formed  $\text{Cu}^{2+}$  species reacts with hydrazone to give the copper-carbene complex I via the corresponding diazoalkanes. The complex I is a key intermediate of the olefination reaction. Labile intermediate I reacts with the molecule of  $\text{CHal}_2\text{XY}$  giving the target alkene with regeneration of copper(II).



An unusual behaviour of complex I should be noted. It is well-known that similar metal-carbene complexes are usually reacts with various nucleophiles. However the key intermediate I reacts with electrophiles  $\text{CHal}_2\text{XY}$  to form the corresponding alkenes.

**Acknowledgments:** Financial support from Russian Fundamental Investigation Foundation (Grants № 00-03-32760 and № 00-03-32763) is gratefully acknowledged.

### References

- [1] A. V. Shastin, V. N. Korotchenko, V. G. Nenajdenko and E. S. Balenkova, *Tetrahedron*, 2000, **56**, 6557
- [2] A. V. Shastin, V. N. Korotchenko, V. G. Nenajdenko and E. S. Balenkova, *Synthesis*, 2001, 2081.
- [3] V. N. Korotchenko, A. V. Shastin, V. G. Nenajdenko and E. S. Balenkova, *Tetrahedron*, 2001, **57**, 7519.
- [4] V. N. Korotchenko, A. V. Shastin, V. G. Nenajdenko and E. S. Balenkova. *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1*, 2002, № 7, 883.

**СОЕДИНЕНИЯ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ В СОЧЕТАНИИ С  
АЛКИЛАЛЮМОКСАНАМИ - КАТАЛИЗАТОРЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ  
ОЛЕФИНОВ И ДИЕНОВ**

**TRANSITION METAL COMPOUNDS IN COMBINATION WITH  
ALKYLALUMINOXANES AS CATALYSTS OF OLEFIN AND DIENE  
POLYMERIZATION**

**Некаева Л.А., Бондаренко Г.Н. и Фролов В.М.**

**Nekhaeva L.A., Bondarenko G.N. and Frolov V.M.**

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН  
Ленинский пр., 29, Москва 119991, Россия  
E-mail: TIPS@ips.ac.ru

Catalytic systems based on Zr, Co, Ti, V, and Nd in combination with  $\text{(-RAIO-)}_n$ , where R = Me or *i*-Bu, were used to polymerize olefins and dienes. The structure of MAO was studied by theoretical and experimental methods of vibrational spectroscopy. It was shown that, in active centers for polymerization of olefins, only some particularly defined conformations of linear oligomers of MAO take part. The stereospecificity of catalytic systems for diene polymerization was shown to depend on the nature of  $\text{(-RAIO-)}_n$  and on that of the transition metal.

Несмотря на то, что со времени открытия Циглером и Натта катализитической системы полимеризации олефинов прошло более четырех десятилетий, интерес к подобного рода системам не только не уменьшается, но постоянно возрастает. В начале 80-х годов немецкие исследователи показали [1], что чрезвычайно активные катализитические системы в гомо- и сополимеризации ненасыщенных углеводородов могут быть получены на основе цирконоцендихлоридов и метилалюмоксана (МАО). Кислород алюмоксана, по данным ИК-спектроскопии, координируется с атомом переходного металла. В катализитической системе Ср-кольца представляют собой донорную часть, а атомы Al двух молекул алюмоксана – акцепторную. Это взаимодействие уменьшает электронную плотность на атоме переходного металла и может способствовать внедрению мономера по связи Zr-C или Zr-H [2]. Изучена зависимость активности катализитической системы от индуктивной ( $\sigma^*$ ) и стерической ( $E_s$ ) констант заместителей.

Полимеризация бутадиена (БД) под влиянием катализитических систем на основе Со и Ti с МАО приводит к получению 1,4-цис-полимеров, в то время как ацетилацетонат V с МАО вызывает 1,4-транс-полимеризацию БД. Установлено, что при замене МАО на этил- или изобутилалюмоксан получается 1,2-полибутадиен (ПБ). Сочетание

## PP-132

экспериментальных и теоретических методов колебательной спектроскопии позволило установить, что в системе присутствуют фактически только конформации линейных олигомеров МАО, в то время как циклические олигомеры отсутствуют. Кроме того, в структуре МАО, эффективного в полимеризации олефинов, имеются короткие расстояния (2,1–1,65 Å) между несвязанными водородными атомами метильной группы и кислородом соседнего звена. Эти короткие расстояния, вероятно, приводят к внутримолекулярной ассоциации типа водородного связывания, в результате чего появляется экстраприцательный заряд на атоме углерода метильной группы и положительный на атоме кислорода. Поляризация олигомерной цепи МАО может стабилизировать активный центр каталитической системы высоко поляризованной  $M^{+\delta} - C^{-\delta}$  связью. ЯМР-спектр МАО подтверждает, что МАО можно рассматривать как носитель-активатор для соединения переходного металла. Возможно, подобная поляризация олигомерной цепи МАО, а также более объемные изобутильные группы изобутилалюмоксана по сравнению с метильными группами МАО являются причиной вышеуказанных структурных различий ПБ при замене МАО на изобутилалюмоксан.

Однако, помимо стерических затруднений и донорно-акцепторного влияния, возникающих вследствие лигандного окружения переходного металла, на стереоспецифичность каталитической системы также влияет природа металла. Примером тому служат лантаноидные каталитические системы, которые позволяют получать 1,4-цис-ПБ как с МАО, так и с изобутилалюмоксном. Каталитическая система  $All_2NdCl \cdot 2MgCl_2 \cdot 2TGF / MAO$  (ТГФ-тетрагидрофуран) позволяет получать 1,4-цис-ПБ с 98%-ным содержанием 1,4-цис-звеньев, в то время как для лантаноидных каталитических систем с изобутилалюмоксном для более высокой стереоспецифичности нужны специальные добавки, например,  $(CH_3)_2SiCl_2$  или  $(C_4H_9)_2AlCl$ . Таким образом, для более успешного ведения процесса необходимо достижение определенного донорно-акцепторного равновесия

## Литература

- [1] Кренцель Б.А., Нехаева Л.А. Успехи металлокомплексного катализа полиолефинов//Успехи химии.1990. Т.59. № 12. С. 2034 –2053.
- [2] Nekhaeva L.A., Bondarenko G.N., Rykov S.V., Nekhaev A.I., Krentsel B.A., Marin V.P., Vyshinskaya L.I., Khrapova I.M., Polonskii A.V., Korneev N.N. ИК- и ЯМР- исследование систем цирконоцендихлорид/метилалюмоксан – катализаторов полимеризации олефинов.// J. Organomet/ Chem. 1991, V. 406. N 1/2/ P. 139.

**МЕХАНИЗМ ЧЕРЕДУЮЩЕЙСЯ СООЛИГОМЕРИЗАЦИИ НОРБОРНЕНА  
И СО НА ПАЛЛАДИЙСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ  
В МЕТАНОЛЕ**

**THE MECHANISM OF ALTERNATING COOLIGOMERIZATION OF  
NORBORNENE AND CARBON MONOXIDE ON Pd-CATALYTIC SYSTEM  
IN METHANOL SOLUTION**

**Новикова Е.В. и Белов Г.П.**

**Novikova E.V. and Belov G.P.**

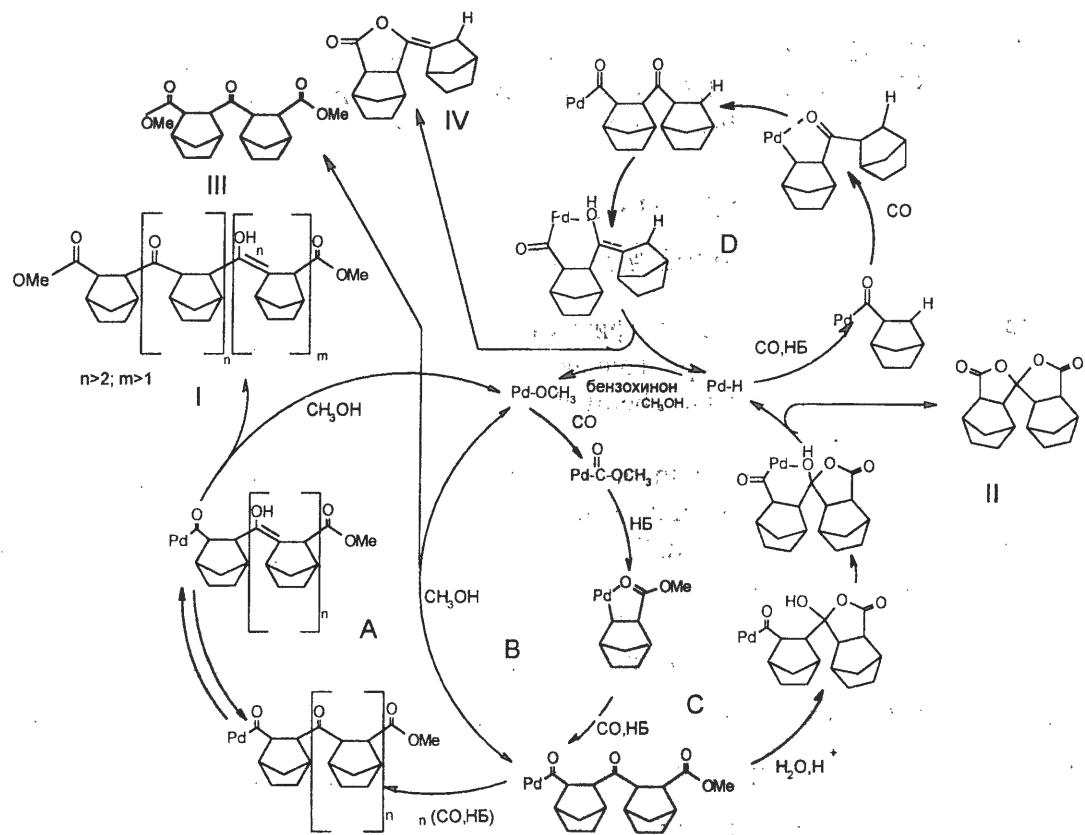
Институт проблем химической физики РАН, Московская обл. 142432,  
Черноголовка, Россия  
E-mail: gbelov@cat.icp.ac.ru

The copolymerization of carbon monoxide and norbornene in the presence catalytic system  $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{-Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2\text{-acids}$  ( $\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_4$ ,  $\text{HOOC-COOH}$  or  $(\text{CH}_3)_2\text{PhHNBC}_6\text{H}_5)_4$ ) has been studied. The mechanism of alternating cooligomerization of CO and norbornene was proposed.

Среди циклических мономеров, которые особенно привлекают внимание в процессе сополимеризации олефинов и CO, можно назвать бицикло[2.2.1.]гептен-2 (норборнен - НБ), гомо- и сополимеры которого с  $\alpha$ -олефинами уже производятся в промышленном масштабе [1]. Из литературы известно, что в среде метанола в результате сополимеризации НБ и CO образуются преимущественно ди- и тримерные структуры [2-4]. В настоящей работе изучалась соолигомеризация норбонена (НБ) и CO на каталитических системах  $\text{Pd}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  -  $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2$  - А (где А - паратолуолсульфокислота, щавелевая кислота или  $\text{Me}_2\text{PhHNBC}_6\text{F}_5)_4$ . Было установлено, что уменьшение содержания метанола в реакционной зоне приводит к увеличению ММ соолигомеров. В тоже время были найдены условия, когда селективность процесса по димерным структурам составляет 100% и при этом образуются димерные лактонные и линейные структуры. Исходя из данных по определению структуры соолигомеров, полученных методами ИК-,  $^{13}\text{C}$  и  $^1\text{H}$  ЯМР предложена схема механизма соолигомеризации НБ и CO в метаноле (схема 1).

## PP-133

Схема 1. Механизм соолигомеризацииmonoоксида углерода с норборненом



Работа поддержана РФФИ (грант 01-03-332448)

### Литература

- [1] Маковецкий К.Л. Высокомолекулярные соединения. Б. 1999. Т.41. № 9. С. 1525.
- [2] Roberto D., Cattallani M., Chusohi G.P. Tetrahedron Lett. 1988. V. 29. № 17. P. 2115.
- [3] Kawaguchi T., Kanno M., Yanagihara T., Inoue Y. J. Molecular Catal. A: Chemical. 1999. V.143. № 3. P. 253.
- [4] Zhang S.W., Kanako T., Takahashi S. Macromolecules. 2000. V. 33. P. 6930.

**MECHANISM OF OLEFIN HYDROCARBOALKOXYLATION CATALYZED BY  
Pd(II) COMPLEXES. THE ROLE OF ANIONIC LIGAND**

**МЕХАНИЗМ ГИДРОКАРБОАЛКОКСИЛИРОВАНИЯ ОЛЕФИНОВ ПРИ  
КАТАЛИЗЕ КОМПЛЕКСАМИ Pd(II). РОЛЬ АНИОННОГО ЛИГАНДА**

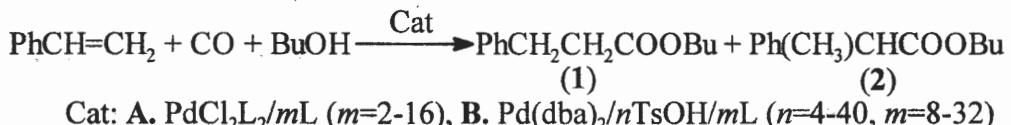
**Noskov Yu.G. and Petrov E.S.**

**Носков Ю.Г. и Петров Э.С.**

SRC «Karpov Institute of Physical Chemistry»  
Vorontsovo Pole Str., 10, Moscow 103064, Russia  
Fax: +7 -95-9752450; E-mail: petrov@cc.nifhi.ac.ru

The kinetics of the reaction of styrene with CO and *n*-butanol catalyzed by  $PdCl_2L_2/mL$  (**A**) and  $Pd(dba)_2/nTsOH/mL$  (**B**), where L -  $Ph_3P$ , dba - dibenzylidenacetone, in dioxane (383K) was studied. The kinetic models based on the experimental results allow us to conclude that accumulation of regioisomeric products of carbonylation reaction proceeds via the three intermediate hydride complexes  $HPdL_{2-n}(CO)_nCl$  ( $n = 0-2$ ) in the system **A** (four routes of the reaction) but only one hydride intermediate  $HPdL_2^+TsO^-$  in the system **B** (two routes).

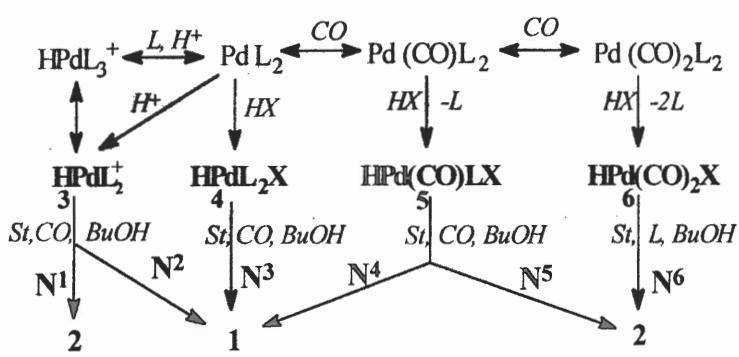
The Pd(II) complexes containing a weakly bounded anionic ligand usually are the more active homogeneous catalysts for carbonylation of unsaturated hydrocarbons than the complex  $PdCl_2L_2$  containing a strongly coordinated anionic ligand [1-3]. It is believed that a variation in coordination of anionic ligand to the central atom not only affects the catalytic activity of palladium complex, but also causes a change in the mechanism of the process. In order to reveal a role of this factor in the mechanism of such reactions we have compared two palladium catalysts (Cat), which are essentially distinguished by a nature of anionic ligands, in a reaction of styrene with *n*-butanol and CO in dioxane medium (383K) [4,5]:



The reaction catalyzed by the system **A** gives mainly a branched regioisomer **2**, whose content slightly decreases with an increase in L/Pd value ( $m$ ) and markedly rises as CO pressure ( $P$ ) increases. In the presence of the system **B** the main product is the linear regioisomer **1** whose content (~76%) is independent of  $m$  value and slightly decreases with an increasing  $P$ . The catalytic systems differ in a character of dependences of the initial rate of styrene conversion ( $r$ ) on concentrations of the reactants and the catalyst components. The kinetic effects of  $P$  differ most considerably: if in the case **A** the  $r$  increases with increasing  $P$  and the order of  $r$  with respect to  $P$  is greater than unity, in the case **B** the dependence  $r$  on  $P$  exhibit a feebly pronounced maximum in the region of 0.5 MPa. At relatively low  $P$  the

## PP-134

catalyst **B** is thus really more active than the catalyst **A** (at 0.5 MPa TOF is equal to  $70\text{ h}^{-1}$  and  $4\text{ h}^{-1}$ , respectively), but at rather high  $P$  their activities are about the same (at 3 MPa TOF is equal to  $37\text{ h}^{-1}$  and  $34\text{ h}^{-1}$ , respectively). It is also noteworthy that the complex  $(\text{PhC}_2\text{H}_4\text{CO})\text{PdClL}_2$  can be isolated from the reaction mixture **A**, whereas even *in situ* IR-spectrum of the system **B** does not exhibit  $\nu(\text{C=O})$  absorption band typical of Pd(II) acyl complex. It follows from the results obtained that the mechanism of the process changes when the catalyst **A** is replaced by the catalyst **B**. The essence of these changes is interpreted on the basis of the general scheme of hydride mechanism of olefin carbonylation catalyzed by Pd complexes [4,6]. A simplified variant of the scheme is shown here (St - styrene).



According to the results of mathematical treatment of the kinetic data the reaction of styrene hydrocarboalkoxylation proceeds by the four routes ( $\text{N}^3-\text{N}^6$ ) in the presence of the catalyst **A** and by the two routes

( $\text{N}^1, \text{N}^2$ ) in the presence of the catalyst **B**. In the former case the key intermediates **4-6** arise from the oxidative addition of  $\text{HX}$  ( $\text{X}$  is the strongly coordinated Cl) to appropriate  $\text{Pd}^\circ$  species, whereas in the latter case ( $\text{X}$  is the weakly bound TsO) the single ionic complex **3** arises from protonation of  $\text{PdL}_2$ . The mono- and dicarbonyl forms of  $\text{Pd}^\circ$  are the ballast fraction of the catalyst **B**, because of that an increase in  $P$  results in a decrease in  $r$  at  $P>0.5$  MPa. Since analogues of hydride complexes **5, 6** responsible for accumulation of **2** are absent in the system **B**, the formation of regioisomer **1** becomes the prevailing reaction route. However, the insertion of styrene into the H-Pd bond of coordinatively unsaturated complex **3** appears to occur less regioselectively (<80%) than that in the case of  $\text{HPdL}_2\text{Cl}$  (100%).

The study was supported by the Russian Foundation for Basic Research (project No.98-03-32035).

## References

- [1] E. Drent and P.H.M. Budzelaar, *Chem. Rev.*, 96 (1996) 663.
- [2] A. Scrivanti, V. Beghetto, E. Campagna, et al, *Organometallics*, 17 (1998) 630.
- [3] M.C. Bonnet, A.L. Monteriro, and I. Tkatchenko, *J. Mol. Catal., A*: 143 (1999) 131.
- [4] Yu.G. Noskov, A.I. Simonov, and E.S. Petrov, *Kinet. Catal.*, 41 (2000) 511.
- [5] Yu.G. Noskov and E.S. Petrov, *Russ. Chem. Bull.*, 50 (2001) 1839.
- [6] Yu.G. Noskov and E.S. Petrov, *Kinet. Catal.*, 35 (1994) 672.

**РОЛЬ АДСОРБЦИИ РЕАГЕНТОВ В ПРОЦЕССЕ ВОССТАНОВЛЕНИЯ НО  
ПРОПЕНОМ НА СЛОЖНЫХ ОКСИДНЫХ СИСТЕМАХ НА ОСНОВЕ ZrO<sub>2</sub>**

**THE ROLE OF REAGENT ADSORPTION IN THE PROCESS OF NO REDUCTION  
BY PROPENE OVER THE COMPLEX OXIDE ZrO<sub>2</sub>-BASED SYSTEMS**

**Орлик С.Н., Стружко В.Л., Миронюк Т.В. и Тельбиз Г.М.**

**Orlyk S.N., Struzhko V.L., Mironyuk T.V. and Tel'biz G.M.**

Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского НАН Украины

Проспект Науки, 31, Киев 03039, Украина

Факс: (044) 265 62 16; E-mail: ipcukr@sovam.com; Sorlyk@Yahoo.co.uk

The adsorption of NO, propene and their mixture on the Rh-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> and Rh-CeO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> catalysts at 293-693 K was studied by the means of IR-spectroscopy. It was established an essential differences of reagent adsorption and coadsorption (NO and C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>) in dependence of surface nature. Weak adsorption interactions of reaction mixture on the Rh-CeO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> lead to essentially smaller activity of this catalyst in SCR NO by propene.

В данном сообщении представлены результаты изучения методом ИК-спектроскопии адсорбции NO, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> и их смеси на катализаторах Rh-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/ZrO<sub>2</sub> и Rh-CeO<sub>2</sub>/ZrO<sub>2</sub> с целью установления возможных поверхностных интермедиатов реакции СКВ NO-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> и их корреляции с каталитической активностью.

Полученные результаты позволяют рассмотреть механизм реакции NO+C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>(+O<sub>2</sub>) с участием протонодонорных центров поверхности (сильных кислотных В-центров) [1] в образовании прочносвязанных адсорбированных соединений C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>, π-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>, полиеновых частиц) и атомов родия, на которых образуются адсорбированные поверхностные комплексы NO с последующим формированием частицы Rh-NO<sup>+</sup>. Затем эта частица реагирует с пропиленом и/или другими адсорбированными частицами пропилена (π-C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>, полиеном) с образованием изоцианатных комплексов Rh-NCO. Взаимодействие таких комплексов в условиях СКВ-реакции с окислителями (O<sub>2</sub>, NO, NO<sub>2</sub>) приводит к образованию продуктов реакции - N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O и CO<sub>2</sub>. Механизм реакции селективного восстановления NO пропеном с учетом вышеприведенного, а также работ [2, 3] можно представить следующей схемой:



## PP-135

В неселективном процессе восстановления монооксида азота главную роль, по нашему мнению, играет родий, на котором в отсутствие окислителя-конкурента  $O_2$  происходит диссоциация NO на N-и O-атомы. Образовавшийся атомарный кислород активирует углеводород с образованием продуктов парциального окисления (спирты, кислоты, альдегиды), то есть, в отсутствие кислорода на обоих родийсодержащих катализаторах NO действует как мягкий окислитель углеводородов, восстанавливаясь при этом до  $N_2$  и/или  $N_2O$  (табл.). В случае  $Rh-CeO_2/ZrO_2$  важную роль играет редокс-пара  $Ce^{3+}/Ce^{4+}$ , которая является аккумулятором кислорода [4].

Таблица. Каталитическая активность  $Rh-Me_xO_y/ZrO_2$  в реакции восстановления NO пропеном. /0.05% NO + 0.09%  $C_3H_6$  + 5% ( $O_2$ ) + Ar;  $V = 6000 \text{ ч}^{-1}$ /

Катализатор	Конверсия NO, %/Т°С достижения в реакциях	
	$C_3H_6+NO$ (продукты парциального окисления)	$C_3H_6+NO+O_2$
$Rh-Cr_2O_3/ZrO_2$	100/250-500 (метанол, бутанол, пропионовая кислота, масляный альдегид)	67/280
$Rh-CeO_2/ZrO_2$	98-100/250-500 (метанол, этанол, пропионовая кислота)	21/360

Таким образом, проведенные исследования показали, что в зависимости от природы поверхности сложных оксидных систем  $Me_xO_y/ZrO_2$ , допированных родием, адсорбция и соадсорбция реагентов (NO и  $C_3H_6$ ) имеет существенные отличия. Причиной слабых адсорбционных взаимодействий реакционной смеси на поверхности образца  $Rh-CeO_2/ZrO_2$  при температурах близких к катализу является отсутствие на его поверхности функциональных групп кислотного характера [1], что приводит к значительно меньшей активности этого катализатора в реакции селективного восстановления NO пропеном.

## Литература

- [1] Орлик С. Н., Стружко В. Л., Миронюк Т. В., Тельбиз Г. М., Теорет. и эксперим. химия, 37 (2001) 306.
- [2] Long R.Q. and Yang R.T., J.Phys.Chem.B., 103 (1999) 2232.
- [3] Xin M., Hwang I.C., Woo S.I., J.Phys.Chem.B., 101 (1997) 9005.
- [4] Daturi M., Finnocchio E., Binet C. et al, Ibid, 9186.

**USE OF CALORIMETRIC AND ADSORPTION DATA ON SIMPLE STEPS OF  
AMMONIA SYNTHESIS TO REVEAL THE LIMITING STEP AND MECHANISM  
OF THIS PROCESS**

**ИСПОЛЬЗОВАНИЕ КАЛОРИМЕТРИЧЕСКИХ И АДСОРБЦИОННЫХ  
ДАННЫХ О СТАДИЯХ СИНТЕЗА АММИАКА ДЛЯ ВЫЯВЛЕНИЯ  
ЛИМИТИРУЮЩЕЙ СТАДИИ И МЕХАНИЗМА ДАННОГО ПРОЦЕССА**

Ostrovskii V.E.

Островский В.Е.

SRC "Karpov Institute of Physical Chemistry"  
ul. Vorontsovo Pole, 10, Moscow 103064, Russia  
Fax: (095) 975-2450; E-mail: vostrov@cc.nifhi.ac.ru

From the available kinetic data given by Benton and Winter for the NH<sub>3</sub> synthesis and decomposition, respectively, a kinetic equation can be deduced for the process of NH<sub>3</sub> synthesis near the equilibrium at Fe/K<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts. This equation was explained by Temkin and Pyzhev on several assumptions, including a linear decrease in N<sub>2</sub> adsorption in a range of middle coverages of the catalyst surface. Studies of the steps of the NH<sub>3</sub> synthesis did not confirm these assumptions. A mechanism resulting in the same equation is proposed on the basis of recent data on homogeneity of the catalyst surface relative to the heats of N<sub>2</sub> adsorption. This mechanism corresponds also to other data on the steps of the NH<sub>3</sub> synthesis.

On the basis of the kinetic regularities of Winter (1931) and Benton (1927), after approximation of p(NH<sub>3</sub>)<sup>0.9</sup> (Winter) by p(NH<sub>3</sub>)<sup>1.0</sup>, the following equation for the rate of the NH<sub>3</sub> synthesis at Fe/K<sub>2</sub>O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for industrial conditions near the equilibrium can be unambiguously deduced

$$r = r_+ - r_- = k_+ p(N_2) p(H_2)^{3/2} / p(NH_3) - k_- p(NH_3) / p(H_2)^{3/2}, \quad (1)$$

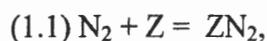
where r<sub>+</sub> and r<sub>-</sub> are the rates of the reaction in the forward and backward directions, respectively; p(N<sub>2</sub>), p(H<sub>2</sub>), and p(NH<sub>3</sub>) are the N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, and NH<sub>3</sub> pressures, respectively; and k<sub>+</sub> and k<sub>-</sub> are the rate constants for the reaction in the forward and backward directions, respectively.

Subsequently, the attempts were made to explain this kinetics on the basis of assumptions on the surface heterogeneity relative to the differential heats and energies of activation of N<sub>2</sub> adsorption (Temkin and Pyzhev, 1939). However, our measurements show that the differential heats of N<sub>2</sub> adsorption at Fe-catalysts are independent of the surface coverage and decrease only in the range of the surface saturation and the measurements performed by Ertl show that, at moderate coverages, the activation energy for the recombination desorption of nitrogen from the (111), (110), and (100) iron faces is coverage-independent, while the rate of

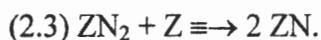
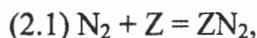
### PP-136

desorption is proportional to the coverage. Therefore, the equation (1) can not be explained on the basis of an assumption of heterogeneity of the surfaces.

Taking into account our calorimetric and adsorption studies of the steps of the ammonia synthesis and the available data relative to this subject and basing on the concept on a cluster nature of catalyst surfaces, we conclude that the surface is homogeneous relative to the heats and activation energies of adsorption and that, under conditions of the stationary NH<sub>3</sub> synthesis near the equilibrium, the limiting step is adsorption of molecular nitrogen at the surface covered almost entirely by nitrogen atoms. The mechanisms can be described by one of the following sets of steps:



or



(Z is the active center of the surface, the equality sign denotes the limiting step, the identity sign denotes the equilibrium step, and the arrow shows the direction of shifting of the equilibrium.) These two mechanisms are equivalent for deduction of the kinetic equation. Equation (1) can be deduced from each of them under condition that  $\theta(ZN) \approx 1$  and  $(\theta(ZN))^2 \approx 1$  ( $\theta(ZN)$  is the coverage by N-atoms). It may appear that the mechanism contradicts to the conclusion of Ertl on fast adsorption of the N<sub>2</sub> molecules at moderate coverages. However, there is no contradiction. At the steady-state catalytic reaction, the slowness of the N<sub>2</sub> adsorption is caused by the smallness of the surface portion free of N-atoms rather than by the smallness of the constant of the adsorption rate.

**MECHANISM OF  $\alpha$ -OLEFINS HYDROALUMINATION BY ALKYLALANES IN PRESENCE OF  $Cp_2ZrCl_2$  AS CATALYST**

**МЕХАНИЗМ ГИДРОАЛЮМИНИРОВАНИЯ  $\alpha$ -ОЛЕФИНОВ АЛКИЛАНАМИ В ПРИСУТСТВИИ КАТАЛИЗАТОРА  $Cp_2ZrCl_2$**

Parfenova L.V., Pechatkina S.V., Rusakov S.V., Khalilov L.M. and Dzhemilev U.M.

Парфенова Л.В., Печаткина С.В., Русаков С.В., Халилов Л.М. и Джемилев У.М.

Institute of Petrochemistry and Catalysis BRAS and USC RAS

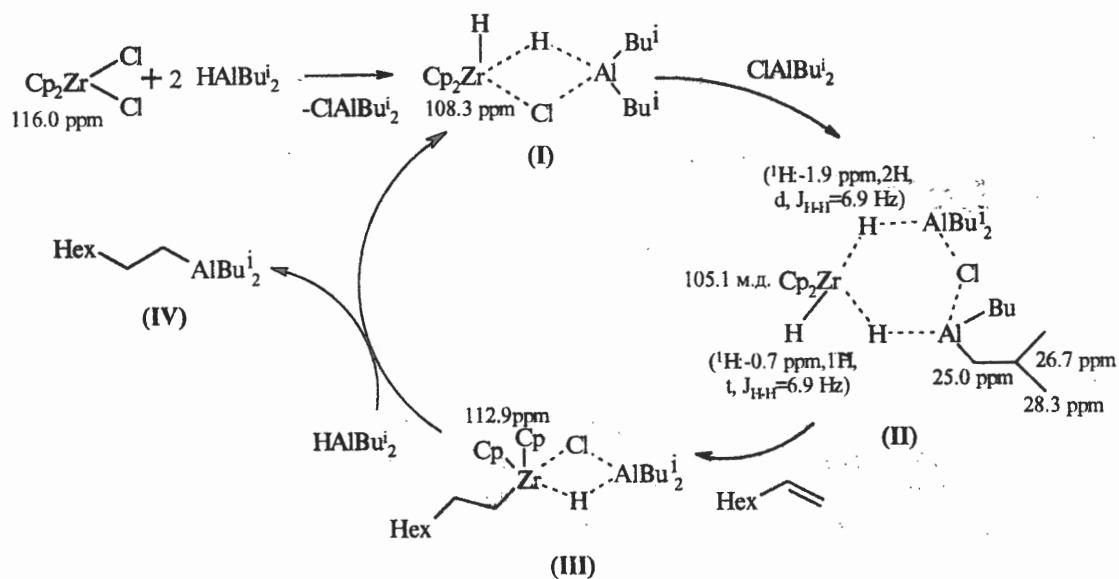
pr. Oktyabrya, 141, Ufa 450075, Russia

E-mail: ink@anrb.ru

By means of dynamic NMR spectroscopy, a reaction mechanism of  $\alpha$ -olefins hydroalumination by alkylalanes in the presence of  $Cp_2ZrCl_2$  catalyst has been studied. It has been shown that  $(i\text{-Bu})_2AlH$  or  $(i\text{-Bu})_2AlCl$  interacts with  $Cp_2ZrCl_2$  and yields intermediate hydride complexes which further take part in alkenes hydrometallation. In reactions with  $(i\text{-Bu})_3Al$  bimetallic complexes with isobutyl substitutes are formed. For all mentioned reactions kinetic regularities that depend on organoaluminium compounds (OAC) nature and experiment conditions have been established.

Within the research of reactions mechanisms of OAC with olefins under conditions of metallocomplex catalysis [1-3], the authors have studied a mechanism of terminal alkenes hydroalumination by alkylalanes ( $(i\text{-Bu})_2AlH$ ,  $(i\text{-Bu})_2AlCl$ ,  $(i\text{-Bu})_3Al$ ) in the presence of  $Cp_2ZrCl_2$ .

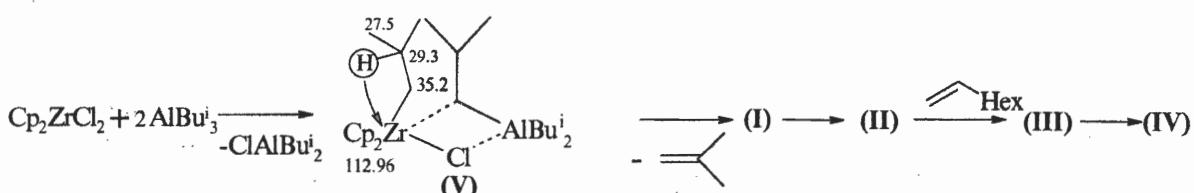
A stable at the temperature of  $-90\text{--}70^\circ\text{C}$  complex (I) with Cp-rings carbon atoms resonating at 108.3 ppm is formed as a result of  $(i\text{-Bu})_2AlH$  interaction with  $Cp_2ZrCl_2$ . Next, after increasing of the temperature ( $-40^\circ\text{C}$ ), this complex completely transforms into a mixed Zr-Al trihydride complex (II) which contains Zr-H-Al bonds. The structure of the complex (II) has been established by comparing  $^1\text{H}$  NMR data obtained with those known from the literature [4].



## PP-137

Addition of  $\alpha$ -olefin to complex (II) makes upfield signals of hydride atoms in  $^1\text{H}$  NMR spectra at  $-0.7$  and  $-1.9$  ppm and downfield signals of carbon atoms corresponding to Cp-rings at  $105.1$  ppm in  $^{13}\text{C}$  NMR disappear, which is an evidence of the complex (II) destruction. Furthermore, the simultaneous disappearing of both upfield signals of hydride atoms shows that Zr-H and Zr-H-Al have almost the same reactivity with the olefin. A new resonance line of Cp-rings carbon atoms at  $112.9$  ppm in the  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum along with a typical sharp signal at  $35.5$  ppm, which corresponds to  $\alpha$ -carbon atom bonded with Zr, indicates that the complex (III) has been formed. The latter transmetallates under condition of OAC excess and yields complex (IV).

The same results have been obtained during the investigation of  $(i\text{-Bu})_2\text{AlCl}$  reaction with  $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ ; however, the concentration of the intermediate hydride complexes on the first stage of the reaction is significantly lower. This fact is consistent with a relatively long latent period in interaction of  $(i\text{-Bu})_2\text{AlCl}$  with the olefin (Fig. 1). In the case of studying  $(i\text{-Bu})_3\text{Al}$  an intermediate (V) with a bridge isobutyl group is being formed on the first stage of the reaction.



Kinetic data shows that in the case of  $(i\text{-Bu})_2\text{AlH}$ , the reaction speed remain low, and even after 24 hours the hydrometallation product outcome remains less then 40%. The highest speed of the hydrometallation reaction can be observed at  $20^\circ\text{C}$  in case of  $(i\text{-Bu})_3\text{Al}$  usage (Fig. 2).

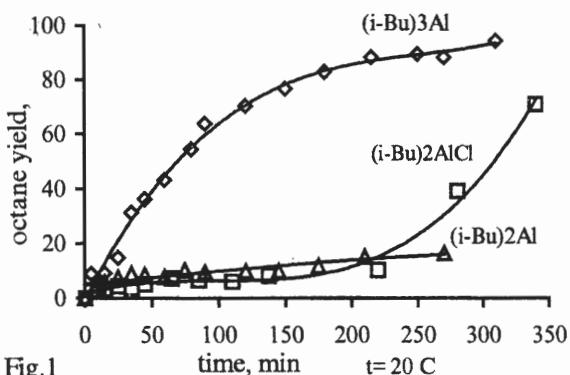


Fig.1

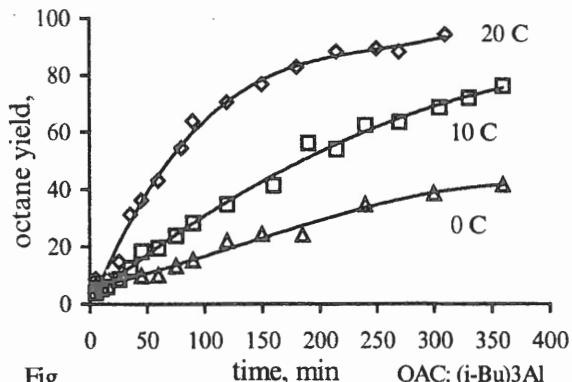


Fig.

## References

- [1] Khalilov L.M., et al, Russ. Chem. Bull, 2000, v.49, No 12, p. 2051.
- [2] Balaev A.V., et al, Doklady Phys. Chem., 2001, v. 381, №1, p.279-282.
- [3] Rusakov S.V., et al, Russ. Chem. Bull., 2001, v.50, No 12.
- [4] Shoer L.I., et al, J. Organomet. Chem., 1977, v.136, C19.

**НЕЛИНЕЙНЫЕ ЗАКОНЫ СОХРАНЕНИЯ В КИНЕТИКЕ  
КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ**

**NON-LINEAR LAWS OF CONSERVATION IN KINETICS OF CATALYTIC  
REACTIONS**

**Патмар Э.С. и Кольцов Н.И.**

**Patmar E.S. and Koltsov N.I.**

Чувашский государственный университет им. И.Н. Ульянова

Московский пр., 15, Чебоксары 428015, Россия

Факс: (8352)428090; E-mail: koltsov@chuvsu.ru

The classes of catalytic reactions schemes with some nonlinear conservation laws are given.

В каталитических реакциях могут существовать как линейные, так и нелинейные законы сохранения (ЗС) [1]. Для таких реакций всегда имеется, по меньшей мере, один ЗС количества атомов катализатора на единице его поверхности. Этот закон является линейным и поэтому позволяет легко исключить одно из неизвестных, то есть выразить концентрацию одного из промежуточных веществ через концентрации остальных. В общем виде для каталитических реакций линейные ЗС имеют вид

$$\sum_j p_j x_j = \text{const}, \quad (1)$$

где  $x_j$  - концентрации промежуточных веществ,  $p_j$  - некоторые константы. Среди этих ЗС выделяют стехиометрические ( $p_j$  определяются только через стехиометрические коэффициенты промежуточных веществ) и кинетические ( $p_j$  зависят от констант скоростей стадий). Впервые линейные ЗС исследованы в работе [2], результаты которой уточнены в [3], а в [4] разработана компьютерная программа для нахождения линейных стехиометрических и кинетических ЗС. В работе [1] для некоторых классов стадийных схем реакций приведен метод определения нелинейных ЗС, выраженных в виде элементарных функций экспоненциальной формы [5]

$$\exp(f_0) \prod_i f_i^{p_i} = \text{Const}, \quad (2)$$

где  $f$  - вектор рациональных функций от концентраций веществ,  $p$  - вектор постоянных параметров, зависящих от порядка и констант скоростей стадий. В данном сообщении приведены новые результаты, расширяющие классы стадийных схем каталитических

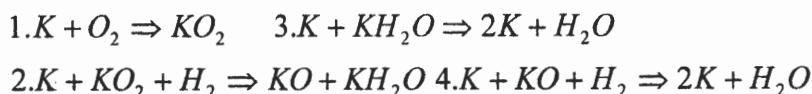
## PP-138

реакций, обладающих несколькими нелинейными ЗС. В таблице представлены примеры таких схем ( $X_i$  – промежуточные вещества).

Схемы	Нелинейные ЗС
$X_1 \Rightarrow X_2, X_1 + X_2 \Rightarrow X_3 + X_4,$ $X_1 + X_3 \Rightarrow 2X_1, X_4 + X_1 \Rightarrow 2X_1$	$\ln(x_2 + q_1) + q_2 \cdot \operatorname{arctg}(q_3 t) + q_4 \ln(q_5 + t) + q_6 \ln(q_7 - t) = \text{const}$ $\ln(x_2 + u_1) + u_2 \cdot \operatorname{arctg}(u_3 g) + u_4 \ln(u_5 + g) + u_6 \ln(u_7 - g) = \text{const}$ $t = (x_2 + q_1)/(x_3 + q_8), \quad g = (x_2 + u_1)/(x_4 + u_8)$
$X_1 \Rightarrow X_2, X_1 + X_2 \Rightarrow X_3 + X_4,$ $X_1 + X_3 \Rightarrow 2X_1, X_4 + X_1 \Rightarrow 2X_5,$ $X_5 \Rightarrow X_1$	$\ln(x_2 + q_1) + q_2 \cdot \operatorname{arctg}(q_3 t) + q_4 \ln(q_5 + t) + q_6 \ln(q_7 - t) = \text{const}$ $\ln(x_2 + u_1) + u_2 \cdot \operatorname{arctg}(u_3 g) + u_4 \ln(u_5 + g) + u_6 \ln(u_7 - g) = \text{const}$ $t = (x_2 + q_1)/(x_3 + q_8), \quad g = (x_2 + u_1)/(x_4 + u_8)$
$X_1 \Rightarrow X_2, X_1 + X_2 \Rightarrow X_3 + X_4,$ $X_1 + X_3 \Rightarrow 2X_1, X_4 + X_1 \Rightarrow 2X_5,$ $X_1 + X_2 \Rightarrow 2X_5, X_1 + X_5 \Rightarrow 2X_1$	$\ln(x_2 + q_1) + q_2 \cdot \operatorname{arctg}(q_3 t) + q_4 \ln(q_5 + t) + q_6 \ln(q_7 - t) = \text{const}$ $\ln(x_2 + u_1) + u_2 \cdot \operatorname{arctg}(u_3 g) + u_4 \ln(u_5 + g) + u_6 \ln(u_7 - g) = \text{const}$ $\ln(x_2 + v_1) + v_2 \cdot \operatorname{arctg}(v_3 h) + v_4 \ln(v_5 + h) + v_6 \ln(v_7 - h) = \text{const}$ $g = (x_2 + u_1)/(x_4 + u_8), \quad t = (x_2 + q_1)/(x_3 + q_8),$ $h = (x_2 + v_1)/(x_5 + v_8)$

\*\*  $q_i, u_i, v_i$  - функции от констант скоростей ( $i=1, \dots, 8$ ).

Эти схемы могут быть применены к конкретным реакциям. Так, для каталитической реакции окисления водорода первая схема таблицы запишется:



Таким образом, проведенные исследования позволили выделить ряд новых классов стадийных схем реакций, характеризующихся нелинейными ЗС в виде элементарных функций.

### Литература

- [1] Алексеев Б.В., Кольцов Н.И., Федотов В.Х. // Журн. физ. химии. 1988. Т.62. № 11. С.3069.
- [2] Корзухин М.Д. // Журн. физ. химии. 1972. Т.46. № 7. С.1845.
- [3] Алексеев Б.В., Кольцов Н.И., Федотов В.Х. // Журн. физ. химии. 1992. Т.66. № 12. С.3219.
- [4] Кольцов Н.И., Алексеев Б.В., Кожевников И.В. Математические методы в науке. Моделирование критических явлений в каталитических реакциях. Чебоксары: Изд-во Чувашского госуниверситета, 1998. 186 с.
- [5] Prell M.J. // Proceedings of the 1981 ACM Symposium of Symbolic and Algebraic Computation. Snowbird Utah, 1981. P.30.

**НОВЫЙ ПОДХОД К ПОЛУЧЕНИЮ И ИЗУЧЕНИЮ МЕХАНИЗМА  
ФОРМИРОВАНИЯ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ В СУЛЬФАТИРОВАННОМ  
ЦИРКОНИЙСОДЕРЖАЩЕМ КАТАЛИЗАТОРЕ СКЕЛЕТНОЙ  
ИЗОМЕРИЗАЦИИ АЛКАНОВ**

**NEW APPROACH TO PREPARATION AND INVESTIGATION OF ACTIVE SITES  
IN SULFATED ZIRCONIA CATALYSTS FOR SKELETAL ISOMERIZATION OF  
ALKANES**

**Пахомов Н.А., Иванова А.С., Мороз Э.М., Бедило А.Ф.\* и Володин А.М.**

**Pakhomov N.A., Ivanova A.S., Moroz E.M., Bedilo A.F.\* , and Volodin A.M.**

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

E-mail: pakhomov@catalysis.nsk.su

\*Department of Chemistry, Kansas State University, Manhattan, Kansas 66506, USA

Catalysts active in the isomerization of n-butane have been synthesized by depositing sulfate ions on well-crystallized defective cubic structures based on  $ZrO_2$ . This technique for introduction of sulfates does not result in any significant changes in the bulk properties of zirconium dioxide matrix. Active sulfated catalysts were prepared on the basis of cubic solid solutions of  $ZrO_2$  with calcium oxide and on the basis of cubic anion-doped  $ZrO_2$ . The dependence of the catalytic activity on the amount of calcium appeared to have a maximum corresponding to 10 mol.% Ca. Radical cations formed after adsorption of chlorobenzene on activated catalysts have been used as spin probes for detection of strong acceptor sites on the surface of the catalysts and estimation of their concentration. A good correlation has been observed between the presence of such sites on a catalyst surface and its activity in isomerization of n-butane.

В настоящем сообщении развивается предложенный нами ранее [1] новый подход к синтезу активных центров в  $ZrO_2/SO_4^{2-}$  катализаторе изомеризации алканов. Суть подхода состоит в том, что приготовление катализатора осуществляется путем нанесения сульфат-ионов на окристаллизованные оксидные цирконийсодержащие композиции, имеющие кубическую структуру. Согласно многочисленным литературным данным, типичная для  $ZrO_2$  моноклинная модификация не пригодна для данной цели. Предложенный подход позволяет получать активные в реакции изомеризации н-бутана сульфатированные катализаторы на основе кубических твердых растворов  $(Zr_{1-x}Ca_x)O_2$ . Позднее аналогичные результаты были получены для  $ZrO_2$ , модифицированного добавками  $Y_2O_3$  [2].

Установлена экстремальная зависимость активности сульфатированных образцов в реакции изомеризации н-бутана от содержания щелочноземельного элемента в структуре твердого раствора. Для твердых растворов  $Zr_{1-x}Ca_xO_{2-x}$  максимум активности приходится на содержание  $CaO$  порядка 5-10 мол. %. При содержание  $CaO = 50$  мол. %

## PP-139

наблюдается полная дезактивация катализатора, т.к. в исходном образце в основном присутствует фаза со структурой перовскита  $\text{CaZrO}_3$ . Методом РФА установлено, что как в процессе сульфатации, так и после окислительной термоактивации сульфатированных образцов не происходит изменений объемных свойств твердых растворов кубической структуры.

Наиболее активные катализаторы состава  $\text{Zr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_2/\text{SO}_4^{2-}$  по своим текстурным характеристикам и каталитическим свойствам практически полностью совпадают со стандартным образцом, приготовленным традиционным способом сульфатации гидроксида циркония, и представляющим собой  $\text{ZrO}_2$  тетрагональной модификации.

Характерной особенностью полученных систем является их повышенная устойчивость к дезактивации после окислительной регенерации от углеродистых отложений. Так, если стандартный образец практически полностью дезактивируется после 2-4 циклов “изомеризация – окислительная регенерация”, то  $\text{Zr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_2/\text{SO}_4^{2-}$  катализатор выдерживает более десятка таких циклов и восстанавливает первоначальную активность при последующем ресульфатировании.

Для тестирования сильных акцепторных центров на поверхности сульфатированного диоксида циркония, ответственных за протекание реакции изомеризации н-бутана, нами была разработана оригинальная методика ЭПР с использованием хлорбензола и других органических соединений в качестве спиновых зондов [1]. Это позволило нам впервые подойти к разработке качественного экспресс-анализа образцов методом ЭПР, позволяющего заранее, без проведения каталитических экспериментов предсказывать каталитическую активность в реакции изомеризации. В рамках этого исследования установлена корреляция между сильно акцепторными центрами поверхности, регистрируемыми методом ЭПР с использованием адсорбированного хлорбензола в качестве спинового зонда, и каталитической активностью сульфатированных образцов различного состава и кристаллической модификации в реакции изомеризации н-бутана.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты 00-03-32441 и 00-15-97440).

[1] A.F. Bedilo, A.S. Ivanova, N.A. Pakhomov and A.M. Volodin. *J. Mol. Catalysis. A* 158 (2000) 409.

[2] C. Morterra., G. Cerrato. et al. *Catalysis Lett.* 73 (2001), 113.

**РОЛЬ ВЗАИМОДЕЙСТВИЙ МЕЖДУ АКТИВНЫМИ КОМПОНЕНТАМИ В  
БИНАРНЫХ NiO-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> КАТАЛИЗАТОРАХ ГИДРОДЕАЛКИЛИРОВАНИЯ  
ТОЛУОЛА**

**ROLE OF INTERACTIONS BETWEEN ACTIVE COMPONENTS IN BINARY  
NiO-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> CATALYSTS FOR TOLUENE HYDRODEALKYLATION**

**Петров И.Я., Золотарев О.В., Бяков А.Г.\* и Трясунов Б.Г.\***

**Petrov I.Ya., Zolotaryov O.V., Byakov A.G.\* and Tryasunov B.G.\***

Институт угля и углехимии СО РАН

Советский проспект, 18, Кемерово 650099, Россия

Факс: +7 3842 21 18 38; E-mail: chem@kemnet.ru

\*Кузбасский государственный технический университет

ул. Весенняя, 28, Кемерово 650026, Россия

Факс: +7 3842 36 16 87; E-mail: gdb@kuzstu.ac.ru

The phase composition of binary NiO-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalysts, coprecipitated from aqueous solutions of corresponding salts and then calcined at 500°C for 6 h, consists of bulk phases of nickel (II) and vanadium (V) oxides (at NiO contents  $\geq$  90 and  $\leq$  20 mol.%, respectively) and nickel meta- and pyrovanadates ( $\sim$  40-75 mol.% NiO). Catalytic activity of the NiO-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> catalysts for toluene hydrodealkylation ( $T = 420^\circ\text{C}$ ;  $P_{\text{H}_2} = 0.1 \text{ MPa}$ ;  $\tau_c = 1 \text{ s}$ ) has been found to be associated with mainly nickel vanadates. Pure V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and NiO facilitate the development of toluene condensation and heavy hydrocarbons ( $\geq \text{C}_8$ ) formation reactions but do not exhibit marked dealkylation activity under the operating conditions chosen, while NiO modified with small amounts of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (10-25 mol.%) catalyzes toluene hydrogenolysis only.

Нанесенные никельсодержащие системы считаются одними из наиболее эффективных катализаторов деалкилирования алкилароматических углеводородов [1,2]. Для повышения их деалкилирующей активности часто используют принцип электронного промотирования никеля [2], основанный на способности последнего изменять свой *d*-характер при образовании сплавов с другими элементами. При этом наибольший промотирующий эффект на активность никельсодержащих систем при конверсии углеводородного сырья оказывают добавки V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (т.е. окисла *p*-типа) [2].

В настоящей работе с целью выяснения роли взаимодействий между активными компонентами никельванадиевого катализатора в катализе процессов превращений алкилароматических углеводородов исследовано влияние состава бинарных NiO-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> образцов на их активность в реакции гидродеалкилирования толуола.

Катализаторы готовились соосаждением из растворов нитрата никеля и метаванадата аммония с последующими сушкой ( $120^\circ\text{C}$ , 4 ч) и прокаливанием ( $500^\circ\text{C}$ , 6 ч) на воздухе. Результаты фазового анализа прокаленных никельванадиевых катализаторов (табл.) свидетельствуют о том, что система NiO-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> представлена главным образом фазами исходных оксидов NiO и V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (при содержаниях NiO  $\geq$  90 мол.% и  $\leq$  20 мол.%, соответственно), а также фазами мета- и пиро-ванадата

## PP-140

никеля (в интервале ~ 40-75 мол.% NiO). Данные температурно-программированной термогравиметрии NiO-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> образцов в токе водорода (20-700°C, 10°C/мин, 100 мл Н<sub>2</sub>/мин) показывают, что V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> начинает восстанавливаться при температурах выше 460°C и завершается образованием V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при 685°C, тогда как процесс восстановления NiO до металлического никеля протекает в интервале 270-430°C. С ростом содержания NiO в NiO-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> катализаторах температура начала восстановления пентоксида ванадия снижается, а сам процесс восстановления завершается при 585-620°C (для образцов с содержанием NiO ≥ 40 мол.%). Согласно результатам рентгенофазового анализа, в восстановленных NiO-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> образцах, обогащенных никелем, преобладает фаза со структурой металлического никеля (возможно, включающая никельванадиевые сплавы).

Сопоставление данных фазового анализа с результатами измерений каталитической активности исследуемых катализаторов показывает (табл.), что наиболее активными в реакции образования бензола являются образцы, в состав которых входят фазы ванадатов никеля. Чистые V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и NiO проявляют относительно низкую активность в реакции деалкилирования толуола, катализируя главным образом процессы конденсации толуола и образования тяжелых ( $\geq C_8$ ) углеводородов (ксилолов, этилбензола, дифенила и др.). Однако, в присутствии NiO, модифицированного небольшими (10-25 мол.%) добавками V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, конверсия толуола достигает 100%, причем продуктами реакции являются газообразные углеводороды (преимущественно метан), т.е. протекают процессы гидрогенолиза толуола. В то же время снижение температуры реакции до 250-300°C для катализаторов, обогащенных никелем ( $\geq 40$  мол.% NiO), не приводило к улучшению деалкилирующей активности; напротив, выход бензола уменьшался практически до 0, а среди продуктов реакции появлялся метилциклогексан, (т.е. происходило гидрирование бензольного кольца).

Таблица. Физико-химические характеристики и каталитические свойства бинарных NiO-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> катализаторов в реакции гидродеалкилирования толуола\*

Условия реакции: импульсный режим; T = 420°C; P<sub>H<sub>2</sub></sub> = 0.1 MPa; τ<sub>C</sub> = 1 с.

Химический состав				S <sub>BET</sub> , m <sup>2</sup> /г	Фазовый состав**	Гидродеалкилирующая				
мол.%		масс.%								
NiO	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	NiO	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			α	β	γ	δ	ε
0	100	0	100	0.4	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	59,3	0,0	0,0	3,6	55,7
10	90	4,4	95,6	3,1	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	60,0	2,7	4,5	9,4	47,8
40	60	21,6	78,5	4,2	Ni(VO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ; V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ; Ni <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	72,3	7,7	10,7	34,0	30,9
50	50	29,2	70,8	8,3	Ni <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ; V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	73,9	7,2	9,7	37,0	29,7
60	40	38,2	61,8	9,1	Ni <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ; V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	97,9	7,5	7,7	83,2	7,2
75	25	55,3	44,7	14,2	NiO; Ni <sub>2</sub> V <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	100,0	0,0	0,0	100,0	0,0
90	10	78,8	21,2	12,9	NiO	100,0	0,0	0,0	100,0	0,0
100	0	100	0	7,1	NiO	52,8	0,6	1,1	3,6	44,3

\* Катализаторы были прокалены при 500°C в течение 6 ч.

\*\* Фазы расположены в порядке увеличения интенсивности их наиболее сильных рефлексов.

\*\*\* α - конверсия толуола; β - выход бензола; γ - селективность по бензолу; δ - выход легких углеводородов (преимущественно метана); ε - выход тяжелых углеводородов ( $\geq C_8$ ).

Считается [3], что для эффективного осуществления процесса гидродеалкилирования алкилароматических углеводородов необходимо, чтобы катализатор обладал как гидрирующими, так и крекирующими функциями. По-видимому, наличие гидрирующих ( $\text{Ni}^0$ ) и крекирующих (оксиды ванадия) компонентов в восстановленных ванадатах никеля и обеспечивает более высокую деметилирующую активность  $\text{NiO-V}_2\text{O}_5$  образцов с 40-60 мол.%  $\text{NiO}$  в реакциях гидродеалкилирования толуола.

#### **Литература**

- [1] Grenoble D.C. // J. Catal. 1979. V. 56. N 1. P. 32-39.
- [2] Гринберг Д.Н., Шапиро А.Л., Ганкин В.Ю., Иванова М.Л., Яковлева Н.В., Мошкевич А.С. // Нефтехимия. 1981. Т. 21. № 4. С. 530-534.
- [3] Томас Ч. Промышленные катализитические процессы и эффективные катализаторы. – М.: Мир, 1973. – 387 с.

**МЕТОД МЕЧЕНЫХ АТОМОВ В ИЗУЧЕНИИ МЕХАНИЗМА ИЗОМЕРИЗАЦИИ  
ПЕНТАНОВ И БРОМИСТЫХ АМИЛОВ**

**THE LABELED ATOMS METHOD IN THE INVESTIGATION OF PENTANES AND  
AMYL BROMIDES ISOMERISATION MECHANISM**

**Пикерский И.Э. и Полубенцева М.Ф.**

**Pikersky I.E. and Polubentseva M.F.**

Институт нефте- и углехимического синтеза

Иркутский государственный университет

Ул. Лермонтова, 126, Иркутск 664033, Россия

Факс: (3952) 46 22 00; E-mail: Pikersky@mail.ru

Mechanism of n-pentane and amyl bromides isomerisation on AlBr<sub>3</sub> was investigated by the labeled atoms method. It is found that isomerisation of 2- and 3-Br-pentanes-1-<sup>14</sup>C proceeds via mechanism of the intermediate methylcyclobutane complex formation (~85%) and via methyl transfer mechanism (~15%). Isomerisation of n-pentane-1-<sup>14</sup>C and 1-Br-pentane-1-<sup>14</sup>C proceeds mainly via mechanism of the intermediate di- and tricyclopropane complex formation.

В литературе до сих пор не существует единого мнения о месте активации молекулы углеводорода при контакте с кислотными катализаторами, что не позволяет определить истинный механизм изомеризации.

Учитывая тождественность поведения галоидных алкилов и алканов в изомеризационных превращениях, следует ожидать, что при взаимодействии галоидпроизводных с кислотным катализатором, изначально должно происходить отщепление галоида (энергия разрыва связи C-Br, равная 65 ккал/моль значительно меньше связи C-H, равной 103 ккал/моль) с образованием карбониевого иона, имеющего углеродную структуру, соответствующую исходному соединению.

Для выяснения места активации молекулы углеводорода в условиях изомеризации на кислотных катализаторах были изучены скелетные превращения на AlBr<sub>3</sub> различных бромистых амилов, меченых радиоуглеродом в первом и третьем положении молекулы в сравнении с ранее проведенными экспериментами по изомеризации меченых н-пентанов.

Условия изомеризации н-пентана (125 °C, 90 мин., 100 атм. H<sub>2</sub>) отличаются от условий проведения опытов с бромистыми амилами (5 °C, 5 мин.), в связи с тем, что в последних параллельно протекает интенсивная полимеризация бромидов с выделением HBr.

Чтобы понять изомеризацию 1-Br-пентана, необходимо принять во внимание, что бром в этом соединении практически не отщепляется, следовательно, карбкатион не

## PP-141

образуется и перегруппировка протекает по механизму образования промежуточного комплекса три циклопропановой структуры - нового механизма, находящегося в стадии разработки.

Исключительно информативными оказались эксперименты с 2- и 3-Br-пентанами, которые подтвердили как незыблемость ион-карбониевой теории, так и наши предыдущие выводы о том, что изомеризация протекает по нескольким механизмам одновременно.

Учитывая, что 2-Br-пентан при отщеплении галоида генерирует карбкатион с зарядом на втором углеродном атоме, а конечная метильная группа имеет максимальную электроотрицательность, реакция должна протекать по механизму образования метилцикlobутанового комплекса (МЦБК).

При изомеризации 2-Br-пентана- $^{14}\text{C}$  22% метки попадает в C-3 положение молекулы, что составляет 88% от максимально-возможного при участии МЦБК. Использование 2-Br-пентана- $^{14}\text{C}$  подтверждает вышесказанное: 42,5% радиоактивности в C-3 положении составляют 84% от предельных 50%. Кроме того, последний эксперимент демонстрирует почти полное отсутствие этильных переносов: в C-2 положение попадает 36,7% метки, которая может туда попасть только при метильных переносах.

Результаты радиометрического анализа продуктов деградации 2-метилбутанов, полученных при изомеризации на  $\text{AlBr}_3$  н-пентанов и бромистых амилов -1 и -3  $^{14}\text{C}$  в сопоставлении с теоретически рассчитанным распределением радиоактивной метки

МЕТКА -1 $^{14}\text{C}$					Исходное соединение	МЕТКА -3 $^{14}\text{C}$					
Распределение радиоактивности в атомах 2-метилбутана, %						Распределение радиоактивности в атомах 2-метилбутана, %					
C-I	C-2	C-3	C-4	C-2 <sup>1</sup>		C-I	C-2	C-3	C-4	C-2 <sup>1</sup>	
23,3	15,2	16,5	21,7	23,3	н-пентан	14,7	33,0	22,5	15,0	14,7	
12,6	26,2	36,0	12,6	12,6	1-Br-пентан	Эксперимент не проводился					
25,2	0,5	22,0	27,0	25,2	2-Br-пентан	5,5	36,7	42,5	9,8	5,5	
Теоретически рассчитанное распределение метки											
МЕТКА -1 $^{14}\text{C}$					Механизм	МЕТКА -3 $^{14}\text{C}$					
33,3	0	0	33,3	33,3	CH <sub>3</sub> -перенос	0	100	0	0	0	
33,3	0	0	33,3	33,3	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -перенос	33,3	0	0	33,3	33,3	
25	0	25	25	25	Метилцикlobутановый комплекс	16,6	0	50	16,6	16,6	

РАЗДЕЛЬНОЕ ИЗМЕРЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ  
АКТИВНОГО КОМПОНЕНТА И НОСИТЕЛЯ В КАТАЛИЗАТОРЕ Ni/MgO В  
УСЛОВИЯХ ПРОТЕКАНИЯ ЭКЗОТЕРМИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ  
МЕТОДОМ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОЙ РЕНТГЕНОГРАФИИ IN SITU

SEPARATE MEASUREMENT OF TEMPERATURE OF THE ACTIVE  
COMPONENT AND ITS SUPPORT IN A Ni/MgO CATALYST DURING ITS  
OPERATION IN AN EXOTHERMIC REACTION VIA HIGH-TEMPERATURE IN-  
SITU XRD TECHNIQUE

Плясова Л.М., Кригер Т.А., Хасин А.А. и Пармон В.Н.

Plyasova L.M., Krieger T.A., Khassin A.A. and Parmon V.N.

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,  
просп. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090, Россия  
Факс: (3832)-34-30-56; E-mail: pls@catalysis.nsk.su

The aim of the work is to measure separately the temperatures of the active component (nickel) and its support (magnesia) of a Ni/MgO catalyst at the occurrence of exothermic syngas methanation using an *in situ* XRD technique.

An anomalous thermal expansion of the lattice constant of dispersed nickel was found at the temperature range from 200 to 450°C under the reaction conditions. On the contrary, the magnesia support, a linear increase of the lattice constant at the given temperature range in accordance with the conventional thermal expansion was observed. As a result, the ~~the~~ temperature of the active component should be assumed to be different from that of the support. The observed difference in the temperatures of the active component and the support at the given conditions seems to originate from a sufficient overheating of the nickel particles in respect to their support due to intensive heat evolution over the active component in the course of the exothermal reaction of the syngas methanation.

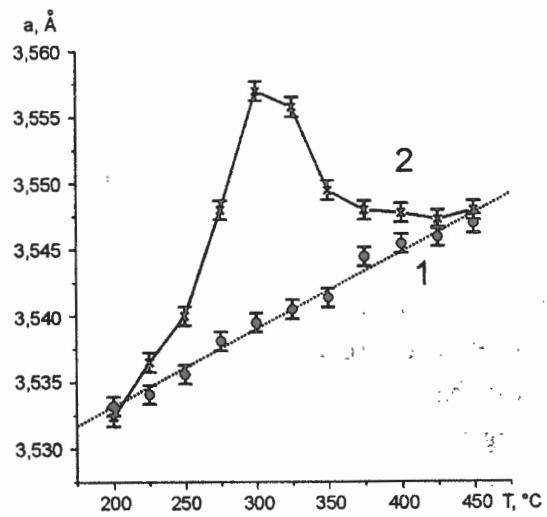
На примере катализатора Ni/MgO путём рентгенографического изучения в условиях *in situ* проведено прямое раздельное измерение реальной температуры наночастиц активного нанесенного компонента (металлического никеля) и носителя (оксида магния) в условиях протекания экзотермической реакции. Измерение температуры осуществлялось по величине параметра решетки указанных компонентов катализатора. В качестве экзотермической реакции была использована реакция метанации синтез-газа. Температурная зависимость параметра решетки нанесенного металлического никеля в среде смеси CO и H<sub>2</sub> в области измеряемых термопарой температур 200-350°C является нелинейной и имеет максимум при температуре около 300°C. В то же время параметр решетки инертного носителя MgO в этих же условиях демонстрирует линейную зависимость. Можно полагать, что наблюдаемое поведение параметра решетки никеля в реакционной среде является следствием перегрева активных частиц относительно носителя за счет протекания

сильно экзотермичной реакции метанования. Максимальная зарегистрированная величина параметра решетки металлического никеля в области температур 250-300°C соответствует перегреву  $\Delta T$  наночастиц никеля относительно носителя, на  $250 \pm 25^\circ\text{C}$ .

Дополнительной причиной увеличения параметра решетки Ni в этой области температур может быть также образование твердого раствора внедрения углерода в структуру металлического никеля, что предваряет процесс графитообразования, наблюдаемый в исследованной системе при температурах выше 350°C. Учет влияния растворения углерода в ходе метанования синтез-газа на величину параметра решетки  $\text{Ni}^0$  понижает расчетное значение величины перегрева активного компонента до 150-170°C, сохраняя тем не менее указание на очень значительную величину перегрева относительно значения температуры, измеряемого традиционным способом. Образование графитоподобной фазы при температурах выше 350°C способствует выравниванию температуры активного компонента и носителя внутри гранулы катализатора. Поэтому температурная зависимость параметра решетки проходит через максимум в области ~300°C и затем снижается до температуры носителя (см. рис. и [1]).

Рассмотрены факторы, влияющие на точность методики, и её ограничения.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Министерства образования РФ 1-23-00.



Зависимость параметра решетки  $\text{Ni}^0$  от температуры в среде водорода (1) и в среде ( $\text{CO}+\text{H}_2$ ) (2)

[1] Л.М. Плясова, Т.А. Кригер, А.А. Хасин, В.Н. Пармон . ДАН.2002г., №2-4

**DEVELOPMENT AND STUDY OF NEW CATALYTIC SYSTEMS BASED UPON  
MICRODOMAIN TEXTURED PEROVSKITES FOR EFFICIENT LEAN DENOX  
PROCESS, CO REMOVAL AND C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> CONVERSION**

**СОЗДАНИЕ НОВЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИ АКТИВНЫХ МАТЕРИАЛОВ,  
ОСНОВАННЫХ НА МИКРОДОМЕННЫХ ПЕРОВСКИТАХ, ДЛЯ ПРОЦЕССОВ  
СЕЛЕКТИВНОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДОВ АЗОТА, ГЛУБОКОГО  
ОКИСЛЕНИЯ СО И С<sub>2</sub>H<sub>6</sub>**

**Podyacheva O.Yu., Ismagilov Z.R., Nemudry A.P\*, Khairulin S.R., Parmon V.N.,  
Lyakhov N.Z.\* and Schlogl R.\*\***

**Подьячева О.Ю., Исмагилов З.Р., Немудрый А.П. \*, Хайрулин С.Р., Пармон В.Н.,  
Ляхов Н.З.\* и Шлегель Р.\*\***

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS  
Pr. Akad. Lavrentieva, 5, Novosibirsk 630090, Russia  
Fax:+7-3832-397352; E-mail: pod@catalysis.nsk.su

\*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS,  
\*\*Fritz-Haber Institute, 14935 Berlin, Germany

Lean burn engines offer in principle many advantages over the present gasoline engines: higher fuel economy, lower emissions of CO and hydrocarbons. However, the emission control will constitute a problem for such engine and the development of converters with novel catalysts compared with traditional 3-way catalyst used for gasoline engine is required.

The aim of the work is to design new materials on the bases of microdomain textured (MDT) perovskites for DeNO<sub>x</sub> process, CO removal and C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> conversion under oxygen-rich conditions.

Parent perovskite-related samples Ca<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>2.5</sub> (x=0÷1) were prepared by standard solid state technique. Parent samples were electrochemically oxidized with the formation of perovskites Ca<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>3.0</sub>. Catalysts were studied by XRD analysis, HREM and Moessbauer spectroscopy.

Formation of microdomains in the range of 10-100 Å was found in Ca<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>2.5</sub> when 0.2<x<0.7. The mechanism of electrochemical oxidation of MDT Ca<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>FeO<sub>2.5</sub> sample has been investigated. Electrochemical oxidation resulted in the formation of Ca<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>FeO<sub>3.0</sub> MDT perovskite having considerably faster oxygen transport properties: oxygen diffusion coefficient along microdomain walls rises up to two orders of magnitude.

MDT catalysts Ca<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>FeO<sub>2.5</sub> show low catalytic activity in methane oxidation reaction. Electrochemical oxidation of parent catalysts leads to considerable increase of catalysts activity. Temperatures of 50% conversion are shifted to low temperature region by more than 100°C.

Activity of parent and oxidized MDT perovskites was measured in combustion of ethane and DeNO<sub>x</sub> process in oxygen-rich conditions.

#### Acknowledgements

This work was supported by INTAS grant 2000-00180.

**КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ДЕГИДРАТАЦИИ МЕТАНОЛА В  
ДИМЕТИЛОВЫЙ ЭФИР НА  $\gamma$ -ОКИСИ АЛЮМИНИЯ**

**KINETICS AND MECHANISM OF METHANOL DEHYDRATION INTO  
DIMETHYL ETHER ON  $\gamma$ -ALUMINA**

**Поликаров И.В., Лин Г.И., Махлин В.А., Аваев В.И., Петров В.Н. и Розовский А.Я.**

**Polikarov I.V., Lin G.I., Makhlin V.A., Avaev V.I., Petrov V.N. and Rozovskii A.Ya.**

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН

Москва 117912, Россия

Факс: (+7 095) 2302224; E-mail: Polikar@ips.ac.ru

Kinetics study of DME synthesis by methanol dehydration was made using the laboratory atmospheric-pressure installation with fixed-bed reactor. Experiments were carried out within the temperature range 220-300°C. Proposed mechanism of the process includes the reaction of adsorption substitution of strongly adsorbed species. Reaction mechanism scheme and kinetic model are developed. Computer simulation of the process was made in good agreement with the experimental data.

Диметиловый эфир (ДМЭ) – один из наиболее перспективных видов экологически чистого топлива. Дегидратация метанола в ДМЭ является одной из стадий нового процесса прямого синтеза ДМЭ из синтез-газа. В работе исследовали кинетику получения ДМЭ дегидратацией метанола на  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Опыты проводили на проточной установке с неподвижным слоем катализатора при атмосферном давлении в интервале температур 220-300°C. Исходный метанол разбавляли инертным газом (азотом) в различных соотношениях. Охарактеризованы кинетические закономерности реакции и показано, что уже небольшие концентрации воды в исходной смеси заметно снижают скорость реакции.

Был предложен механизм реакции, основанный на ранее полученных данных о протекании реакций адсорбционного замещения на активных центрах катализатора [1].

На базе механизма было получено кинетическое уравнение реакции и, с помощью компьютерного моделирования процесса, была подтверждена адекватность предложенной модели.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант № 02-03-32202)

[1] G.I.Lin, A.Ya. Rozovskii, G.M. Grafova, V.A. Makhlin, I.V. Polikarov, 9<sup>th</sup> International Symposium "Heterogeneous catalysis", September 23-27, 2000, Varna, Bulgaria. Abstracts, p.887.

**КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО АЛКОКСИЛИРОВАНИЯ  
ГИПОФОСФИТА НАТРИЯ В СПИРТОВЫХ РАСТВОРАХ СОЛЕЙ Cu(II) И Fe(III)**

**KINETICS AND MECHANISM OF SODIUM HYDROPHOSPHITE OXIDATIVE  
ALCOXYLATION IN Cu(II) AND Fe(III) ALCOHOLIC SOLUTIONS**

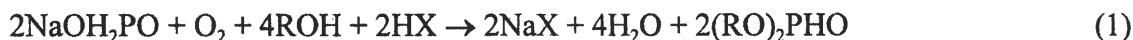
Полимбетова Г.С., Алешкова М.М., Бугубаева Г.О., Ибраимова Ж.У.,  
Борангзиева А.К. и Айбасова С.М.  
Polimbetova G.S., Aleshkova M.M., Bugubaeva G.O., Ibraimova Zh.U.,  
Borangazieva A.K. and Aibasova S.M.

Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского МОН РК,  
ул. Д. Кунаева, 142, 480100, Алматы, Казахстан  
Факс: (+8- 3272) 91 57 22; E-mail: orgcat@nursat.kz

Sodium hypophosphite is oxidized in Cu(II) or Fe(III) alcoholic solution at 50-80 °C up to valuable organic ethers of phosphorus(III, V). Kinetics and mechanism of NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub> oxidative alcoxylation are investigated by methods of volumetry, potentiometry, GC, XPE-, UV-, IR-, EPR-, NMR <sup>31</sup>P-, Messbauer-spectroscopy. It is established, that the above reaction proceeds via the formation of alkylhypophosphite and its complexes with Cu(II) or Fe(III) alcoholates. Dialkylphosphite and reduced forms of the metal are liberated as the result of the two-electron redox decomposition of these intermediate complexes. Further transformation of (RO)<sub>2</sub>HPO in di- or trialkylphosphates proceeds similarly. Catalytic cycle is realized by reoxidation of metal-ion reduced forms by oxygen.

Известно использование хлорида меди(II) для окислительного алcoxилирования неорганических фосфорных кислот H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub> или H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub> низшими спиртами (C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>) под действием атмосферного кислорода [1]. В отличие от H<sub>3</sub>PO<sub>2</sub> ее соли - гипофосфиты - редко используются в органических окислительно-восстановительных синтезах [2,3].

В настоящей работе представлены кинетические закономерности и предложен механизм реакции окислительного алcoxилирования гипофосфита натрия до диалкилфосфитов (1), ди- и триалкилфосфатов (2, 3) под действием кислорода в спиртовых растворах CuX<sub>2</sub> или FeX<sub>3</sub>.



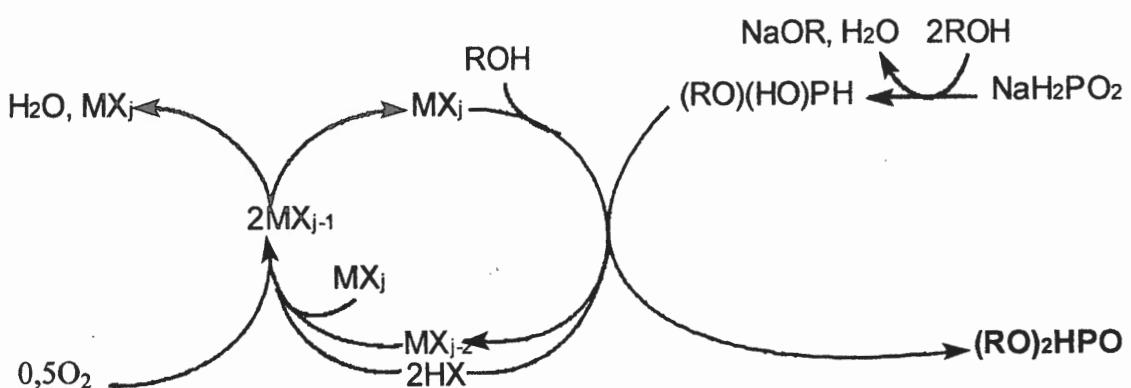
R = C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>; X = Cl, Br, Ac.

В изученных условиях основным продуктом реакции окисления гипофосфита натрия кислородом в спиртовых растворах солей Cu(II) является диалкилфосфат (70-80%). Выход диалкилфосфита и триалкилфосфата составляет в сумме 20-30%.

## PP-145

Окисление  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  кислородом в присутствии солей Fe(III) проходит менее глубоко, чем при катализе Cu(II), и останавливается на образовании диалкилфосфита (78%).

Кинетику процессов (1-3) изучали волюметрическим методом по поглощению  $\text{O}_2$ . Найдено, что скорость реакций растет с повышением температуры, концентрации реагентов и катализатора, кислотности спиртов. Формирование фосфорорганических соединений (ФОС) в анаэробных условиях позволило нам заключить, что процессы (1-3) идут по стадийному механизму: кислород не взаимодействует с фосфорилирующим агентом, ФОС образуются в результате окисления  $\text{NaH}_2\text{PO}_2$  солями Cu(II) или Fe(III), а кислород возвращает в каталитический цикл восстановленные формы катализатора. Рассчитаны кинетические, активационные параметры ключевых стадий. На основании собственных и литературных данных предложена схема процесса окислительного аллоксилирования гипофосфита.



### References

- [1] Okamoto J., Kusano T., Takamuku S., Phosp. Sulfur, Silicon and Relat. Elem., 55 (1991) 195.
- [2] Юделевич В.И., Соколов Л.В., Ионин Б.И., Усп.хим., 49 (1980) 92.
- [3] Дорфман Я.А., Алешкова М.М., ЖОХ, 65 (1995) 577.

**MECHANISM OF CARBONIC ACIDS FORMATION ON VANADIA-BASED OXIDE CATALYSTS**

**МЕХАНИЗМ ОБРАЗОВАНИЯ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ НА ОКСИДНЫХ ВАНАДИЙСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

**Popova G.Ya., Andrushkevich T.V., Zakharov I.I. and Chesalov Yu.A.**

**Попова Г.Я., Андрушкевич Т.В., Захаров И.И. и Чесалов Ю.А.**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS  
 Prospekt Akademika Lavrentieva, 5, Novosibirsk 630090, Russia  
 Fax (+7-3832) 34 25 13; E-mail: gyap@catalysis.nsk.su

The vanadia-based oxide catalysts are active in the oxidation of formaldehyde, acrolein and  $\beta$ -picolin into formic, acrylic and nicotinic acids, accordingly. In situ IR investigation of surface intermediates transformations of  $\text{CH}_2\text{O}$  and  $\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4\text{N}$  on V-Ti and  $\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$  on V-Mo-oxide catalysts shows the mechanism similarity of aforementioned acids formation. The role of vanadium in formation of the acids is discussed.

### **Introduction**

Studies [1-3] demonstrated high efficiency of vanadia-based oxide catalysts in the oxidation of the formaldehyde, acrolein and  $\beta$ -picolin into formic, acrylic and nicotinic acids, accordingly. The carboxylic acids are valuable chemicals using in the synthesis of polyesters, plasticizers, synthetic fibres, parfymic substances, medicines and etc.

In this paper based on the results of study mechanism of the acids formation the role of vanadium is discussed.

### **Experimental**

The V-Ti-O-catalyst was prepared by mixing a solution of vanadium oxalate with titanium dioxide (anatas) followed by drying and calcinations at  $450^\circ\text{C}$  in air for 4 h [1,2].

The V-Mo-O-catalyst was prepared by spray-drying of aqueous solutions of ammonium paramolybdate and vanadyl oxalate with subsequent thermal treatment in air at  $110^\circ\text{C}$  10 h and  $300^\circ\text{C}$  4 h [3].

Formaldehyde, acrolein and  $\beta$ -picolin oxidation was carried out at an atmospheric pressure in a flow-circulation setup [1-3]. The reactants and products were analyzed with on-line gas chromatographs. Details of reaction conditions are described in Table.

In situ FTIR spectroscopy was used to study the adsorbed species generated on the catalyst surface in the reaction conditions. The transient dynamic experiments were performed in a differential flow IR cell-reactor on Bomem BM-102 FTIR spectrometer allowed to analyze both gas phase products and adsorbed species under actual reactions conditions.

Quantum chemical *ab initio* MO/HF technique was used to develop the model of active sites of the V-Me-O catalysts and energy profiles for formation of acids.

### Results and Discussion

Table shows chemical composition of catalysts, reaction conditions and catalytic data obtained for oxidation of formaldehyde, acrolein и β-picolin into formic, acrylic and nicotinic acids, accordingly.

Table. Selective oxidation to acid over the V-Me-O catalysts.

Reaction	Catalyst	T, °C	Reaction mixture, % vol.	X, %	S, %	References
$\text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{HCOOH}$	$\text{V}_2\text{O}_5$ -20% $\text{TiO}_2$ -80% (anatase)	120	$\text{CH}_2\text{O}$ - 6,5% rest air	70.0	96.0	[1]
$\text{C}_5\text{H}_4\text{NCH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_5\text{H}_4\text{NCOOH}$	$\text{V}_2\text{O}_5$ -20% $\text{TiO}_2$ -80% (anatase)	260	$\text{C}_5\text{H}_4\text{NCH}_3$ - 1.0% $\text{H}_2\text{O}$ - 20%, rest - air	85.0	85.0	[2]
$\text{C}_3\text{H}_4\text{O} + \text{O}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3\text{COOH}$	$\text{V}_2\text{O}_5$ -15% $\text{MoO}_3$ -85%	300	$\text{C}_3\text{H}_4\text{O}$ - 4.0% $\text{O}_2$ - 8.0% $\text{H}_2\text{O}$ - 20% $\text{N}_2$ - 68%	80.0	92.0	[3]

\*T, °C - temperature of reaction; X - conversion; S - selectivity to acid.

Investigation of surface intermediates and kinetics of its transformations on oxide catalysts of mentioned composition (Table) gave an opportunity to state similarity of acids formation mechanism under formaldehyde, acrolein and β-picolin oxidation. Surface carboxylates (formate, acrylate and niconate) are intermediates of corresponding acids formation. Aforesaid intermediates are stabilized on vanadium ions. The decomposition of carboxylates is the rate determining step. The reduced ions of vanadium ( $\text{V}^{3+}$  or  $\text{V}^{4+}$ ) provides weak bonding of carboxylates and their decomposition without hydrocarbon framework destruction. The latter make the reaction run in selective direction.

### References

- [1] G.Ya. Popova, T.V. Andrushkevich, G.A. Zenkovets, Kinet.Katal. 38 (1997) 285
- [2] E.M. Al'kaeva, T.V. Andrushkevich, G.A. Zenkovets, G.N. Kryukova, S.V. Tsybulya., Catalysis Today. 2110 (2000) 1
- [3] T.V. Andrushkevich, Russian Chemical Industry 26 (1994) 9

**МЕХАНИЗМ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ГИДРАТОДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЯ  
ГРАФИТА И ФУЛЛЕРЕНА В АТМОСФЕРЕ ВЛАЖНОГО КИСЛОРОДА**

**MECHANISM OF THE OXIDATIVE HYDRODISPROPORTIONATION OF  
GRAPHITE AND FULLERENE IN MEDIA OF HUMID OXYGEN**

**Пушкин А.Н. и Руденко А.П.**

**Pushkin A.N. and Rudenko A.P.**

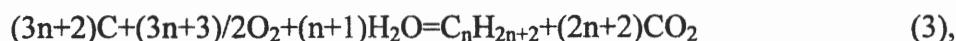
Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Химический факультет  
Ленинские Горы, Москва 119899, Россия  
Факс: (095) 939 19 51; E-mail: anpushkin@rambler.ru

Simultaneously with full oxidation of graphite and fullerene in media of humid oxygen their oxidative hydrato-disproportionation on maximally hydrogenated (hexanoic acid, naphthalene etc.) and maximally oxidized part ( $\text{CO}_2$ ) happens. At 7GPa and 900°C in case of fullerene the selective formation of carbonic acids  $\text{C}_6\text{-C}_{16}$  and linear saturated hydrocarbons  $\text{C}_{21}\text{-C}_{28}$  occurs. Mechanism consist of three steps: chemisorption of  $\text{O}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$  with the opening of double bonds; formation of the fragments of polycarbonic acids with sequential dissociation C-C bonds and saving of bonds in carbon core «cutout» from the polycyclic net of polycarbons; decarboxylation of carboxyl groups with formation of hydrogen-containing molecules.

При действии активных катализаторов происходит глубокое окисление при ускорении процесса водой



В отсутствие катализаторов происходит парциальное окисление, представляющее собой окислительное гидратодиспропорционирование исходных полиуглеродов на предельно гидрогенизованную и окисленную части:



которое идет наряду с полным окислением (1). При этом даже при соотношении процессов (1)/(2),(3)=2000 методом хроматомасс-спектрометрии удалось обнаружить и определить выходы водород (кислород) содержащих продуктов.

1. В случае сверхчистого графита ГМЗ - ОСЧ, содержащего 3% KOH, при действии влажного кислорода при 350-550°C в течение 1 часа и глубине превращения 1 0-20%, на поверхности оставшейся части кристаллического графита (после экстракции хлороформом) методом низкотемпературной люминесценции были обнаружены полициклические ароматические углеводороды.

2. В случае кристаллического фуллерена  $C_{60}$  (без катализатора), при действии влажного кислорода при  $520^{\circ}\text{C}$  и атмосферном давлении в течение 1 часа и глубине превращения 20%, наряду с  $\text{CO}_2$ , методом хроматомасс-спектрометрии были обнаружены капроновая кислота, нафталин, 6,7-диметил-5,7-октадеин-2-ол, 2-феноксиэтанол и другие водород (кислород) содержащие продукты. При введении  $\text{KOH}$  и  $\text{P}_2\text{O}_5$  обнаружен только  $\text{CO}_2$ .
3. В случае кристаллического фуллерена  $C_{60}$  и его предварительной обработки в течение 1 часа (окислительной – влажным  $\text{O}_2$  при  $100^{\circ}\text{C}$ ; и восстановительной –  $\text{H}_2$  при  $100^{\circ}\text{C}$ ) с последующей выдержкой в течение 15 – 30 мин при 7 ГПа и  $900^{\circ}\text{C}$  были обнаружены методом хроматомасс-спектрометрии в твердом остатке следующие продукты:
  - а) после окислительной предварительной обработки обнаружены карбоновые кислоты  $C_6\text{-}C_{16}$  и насыщенные углеводороды  $C_{21}\text{-}C_{28}$  с нормальной цепью алкильного радикала; в твердой фазе методом РФА найден только графит.
  - б) после восстановительной обработки обнаружены насыщенные углеводороды  $C_{21}\text{-}C_{28}$  с нормальной цепью алкильного радикала; в твердой фазе найдены и графит и алмаз.

На основании полученных данных предложен следующий молекулярный механизм окислительного гидратодиспропорционирования полиуглеродов.

1. Сначала на поверхности полиуглеродов происходит хемосорбция кислорода и воды с раскрытием двойных связей.
2. Затем происходит образование фрагментов поликарбоновых кислот с разрывом C-C- связей при образовании карбоксильных групп и сохранением C–C связей в углеродном ядре «вырезки» из полициклической сетки полиуглерода, составляющей скелет будущих водород (кислород) содержащих молекул органических веществ.
3. После чего идет декарбоксилирование карбоксильных групп поликарбоновых кислот с образованием водородсодержащих молекул.

Образование только выделенных и никаких других продуктов хорошо объясняется предложенным механизмом, что доказывает его объективность..

## **PP-148**

### **МОДЕЛЬ КОМПЕНСИРОВАННОГО РАСПАДА УГЛЕВОДОРОДОВ – КЛЮЧ К ПОНЯТИЮ ПОВЕДЕНИЯ РЕАКТОРА РИФОРМИНГА**

### **“COMPENSATED DISINTEGRATION OF HYDROCARBONS” MODEL –THE KEY TO UNDERSTANDING OF REFORMING REACTOR BEHAVIOR**

**Реутова О.А.**

**Reutova O.A.**

Омский государственный университет  
Пр.Мира, 55-а, Омск 644077, Россия  
E-mail: reutova@univer.omsk.su

As there were shown by derivatography for waste industrial catalyst (R-56 UOP, Sibneft – Omsk NPZ) the exothermic peak exists about 740°C (1100 K). The “compensated disintegration” of hydrocarbon on platinum mechanism explains the coke forming as densely packed structure. This model was applied for coke formation on platinum monocrystal upon 770-920 K. The reverse kinetics problem was solved and the limit stage of densely packed coke formation was highlighted. This stage is a nuclear-formation (the activation energy is 36 kcal/mole). This model was used for monitoring of industrial catalytic reforming unit.

При дериватографическом изучении катализатора R-56 (UOP, Sibneft – Omsk NPZ) показано, что на его поверхности образуется плотноупакованный кокс с температурой выжигания 740°C (1100 K). Поскольку температура регенерации – около 600°C, полного восстановления свойств катализатора как при воздушной регенерации, так и при водородной саморегенерации в процессе не происходит, при этом постепенное накапливание коксовых отложений приводит к его необратимой дезактивации и снижению скоростей целевых реакций риформинга.

Разработана кинетическая модель компенсированного распада углеводородов на платине [1], являющейся составной частью общей модели дезактивации полифункциональных катализаторов риформинга, проанализированы ее частные случаи [2]: в пределах монослойных покрытий зависимость активности целевой реакции от содержания кокса – линейна; а ее нелинейный вид указывает на влияние диффузационной (миграционной) стадии. Для экспериментальных данных по разложению этилена на монокристалле платины [3]: решена обратная задача кинетики, определены энергии активации элементарных стадий, выделена лимитирующая стадия механизма – нуклеация (36 ккал/моль). Показано, что лишь при высоких температурах ( $T > 900$  K) образуется плотноупакованный кокс [4].

Модель применена для анализа данных мониторинга промышленной установки.

Работа выполнена при поддержке ФЦП «Интеграция – 2000».

#### **Литература**

- [1] Чесноков В.В. и др. Кинетика и катализ, 1991, т. 32, вып. 6, с. 1494.
- [2] Реутова О.А., Захаров Э.В. О частных случаях модели компенсированного распада углеводородов на платине. /Известия ВУЗов, сер. Химия и хим. технология, Т.45, 2000, с. 42.
- [3] Боронин А.И. и др. Изв. СО АН СССР, сер. хим. наук, 1990, вып. 2, с.79.
- [4] Реутова О.А., Захаров Э.В. Кинетическая модель механизма компенсированного распада углеводородов на платине. Вестник Омского университета, 1999, № 4.

**THE MECHANISM OF CATALYTIC FILAMENTOUS CARBON GROWTH IN  
REACTION OF METHANE DECOMPOSITION OVER PROMOTED 3D-METALL  
CATALYSTS**

**ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ПРОМОТИРОВАНИЯ МЕТАЛЛОВ ПОДГРУППЫ  
ЖЕЛЕЗА НА МЕХАНИЗМ РОСТА УГЛЕРОДНЫХ ВОЛОКОН В РЕАКЦИИ  
РАЗЛОЖЕНИЯ МЕТАНА**

**Reshetenko T.V., Avdeeva L.B., Ismagilov Z.R., Kriventsov V.V., Chuvilin A.L.  
and Pavlyukhin Yu.T.\***

**Решетенко Т.В., Авдеева Л.Б., Исмагилов З.Р., Кривенцов В.В., Чувилин А.Л. и  
Павлюхин Ю.Т.**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS  
Pr. Akad. Lavrentieva, 5, Novosibirsk, 630090, Russia  
E-mail: t\_reshetenko@mail.ru

\*Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS, Novosibirsk 630128, Russia

Methane decomposition over individual 3d-metal (Ni, Co, Fe) catalysts allows to produce hydrogen together with catalytic filamentous carbon (CFC) which has a number of valuable properties. It is well known, that CFCs are mesoporous materials with advanced specific surface area, which can be used as catalyst supports (Ni, Pd, heteropoly acids), sorbents, electrodes and etc. It was shown that Ni and Co catalysts have high activity in CFC accumulation at temperatures 500-550°C. We found that large amounts of filamentous carbon can be produced using coprecipitated catalysts: 90 wt% Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> yields 110 g<sub>CFC</sub>/g<sub>Ni</sub> [1], while 75 wt% Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 60 g<sub>CFC</sub>/g<sub>Co</sub> [2]. One carbon filament grows from one catalytic particle, the latter being located on its top. Carbon filament consists from graphitic planes which are coaxially arranged as cones. The nature of catalyst influences the filament microstructure, that becomes apparent in the value of the angle between graphitic planes and the filament axis, which varies from 45° for Ni-based CFC to 15° for Co-based CFC (Fig. 1).

It is known that application of alloys in catalysis opens new interesting opportunities, since the introduction of the second metal in catalytic system can sharply change both activity, and selectivity of the catalyst in comparison with individual metals.

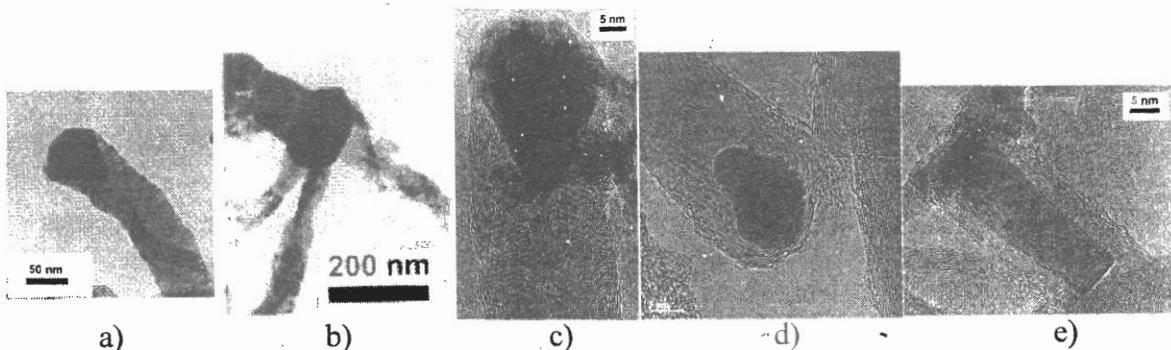


Fig. 1. TEM photographs of the catalysts and formed CFC: a) – Ni (graphite layers stack at  $\alpha \sim 45^\circ$  to filament axis), b) – Ni-Cu ( $\alpha \sim 90^\circ$ ), c) – Co ( $\alpha \sim 15^\circ$ ), d) – Fe ( $\alpha \sim 0^\circ$ ), e) – Fe-Co ( $\alpha \sim 0^\circ$ )

The addition of Cu into Ni catalyst changes the crystallographic orientation of the catalyst particles (Fig. 1b) and as a consequence changes microstructural and textural properties of formed CFC. As a result, the thermal stability and carbon capacity (which can reach 700 g<sub>CFC</sub>/g<sub>Ni</sub>) of Ni-Cu increase [1]. It is also established that Co additives render activating

influence on Fe catalysts which become apparent in decrease of the methane decomposition temperature and the formation of multiwall carbon nanotubes (MWNTs) [3]. Nevertheless the nature of Co influence was not studied in detail.

The present publication is devoted to the investigation of Co and Ni promoting effect on Fe-containing catalyst in reaction of methane decomposition and CFC accumulation at moderate temperatures. Investigations of Fe-Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Fe-Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts genesis were performed by Mössbauer spectroscopy, XRD, TEM, EXAFS. It was found, that introduction of cobalt or nickel in small amount (3-10 wt. %) results in the magnification of carbon yields 2-3 times in comparison with original nonpromoted Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at 625°C, and carbon capacity can achieve 105 g<sub>CFC</sub>/g<sub>Fe</sub>. Introduction of cobalt or nickel at the stage of Fe and Al hydroxide formation results in decrease of reduction temperature of iron oxide and formation of the appropriate alloys. On the basis of the TEM data it can be assumed that the formation of graphite phase at initial stage of methane decomposition reaction leads to generation of well faceted catalyst crystallites - the carbon nanotube growth centers only at addition of the second metal (Co or Ni). Considering the kinetic data of methane conversion on reaction time, the gradual decrease of catalyst activity could be explained as a result of catalyst deactivation due to an encapsulation of the active centers by continuous generation of carbon nanotubes (Fig. 2). The given deactivation mechanism quite differs from the accepted for Ni-containing catalysts, consisting in destruction of the catalyst active centers with growing carbon fibers. We can propose that change of the declination angle of graphitic layers in fibers (from 90° for Ni-Cu-based CFC to 0° for Fe or Fe-Co-based CFC) results not only in modification of the deactivation mechanism, but also accordingly to change of the catalyst stability. On the basis of experimental data we can conclude that the deactivation depends on the microstructure of growing carbon filament: the larger is the inclination angle of graphite layers to a filament axis, the more stable is catalyst of methane decomposition (as it was shown by us for Ni-Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts [1]).

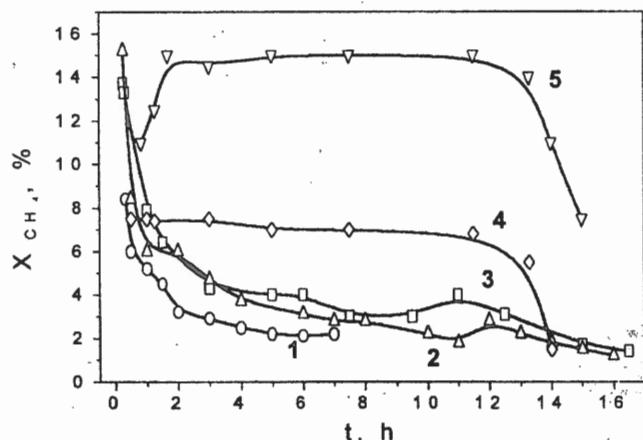


Fig. 2. The typical global kinetics of methane decomposition over:  
 1 - 90Fe-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (T=625°C),  
 2 - 85Fe5Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (T=625°C),  
 3 - 85Fe5Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (T=625°C),  
 4 - 75Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (T=500°C),  
 5 - 90Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (T=550°C).

Promotion of 3d-metal catalysts allows to regulate textural and microstructural properties of CFC and also to receive the carbon nanotubes, with outer diameter ranging between 20-30 nm and inner channel about 10 nm, which now have scientific and practical interest.

**Acknowledgements:** We are grateful to Dr. V.A. Ushakov for the XRD measurements, Professor V.B. Fenelonov for the adsorption data. The work is supported by Award No. REC-008 (CRDF) and NWO-2001.

## References

- [1] L.B. Avdeeva, O.V. Goncharova, D.I. Kochubey et al., Appl. Catal. A, 141 (1996) 117.
- [2] L. B. Avdeeva, D. I. Kochubey, Sh. K. Shaikhutdinov, Appl. Catal. A, 177 (1999) 43.
- [3] L. B. Avdeeva, T. V. Reshetenko, Z. R. Ismagilov, V. A. Likholobov, Appl. Catal. A, 228 (2002) 53.

**ВЛИЯНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ СИНТЕЗА И УСЛОВИЙ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ НА  
МОРФОЛОГИЮ АНИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА**

**EFFECTS OF SYNTHESIS TEMPERATURE AND CRYSTALLIZATION  
CONDITIONS ON MORPHOLOGY OF ANISOTACTIC POLYPROPYLENE**

**Ришина Л.А., Шибряева Л.С.\*, Визен Е.И., Ладыгина Т.А. и Шашкин Д.П.**

**Rishina L.A., Shibryaeva L.S.\*, Vizen E.I., Ladygina T.A. and Shashkin D.P.**

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН

Ул. Косыгина, Москва 117977, Россия

\*Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН

Ул. Косыгина, Москва 117977, Россия

E-mail: rishina@online.ru

The effect of polymerization temperature on the crystalline morphology of anisotactic PP synthesized in liquid monomer with the *rac*-EtInd<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>-methylaluminoxane system was studied. It was shown that, in the range 20-30°C, PP crystallizes into the  $\alpha$ -modification. Anisotactic produced at elevated temperatures consists of a mixture of  $\alpha$ - and  $\gamma$ - modifications. At the polymerization temperature of 70° C, the content of the  $\gamma$ -phase in the polymer is 75-80%. The development of the  $\gamma$ -phase in PP results from the steric inversions corresponding to [mrrm]- pentads and regiochemical errors such as 2-1 and 1-3 insertions in the chain microstructure. The data on the ratios of crystalline modifications in virgin polymers and in films prepared by hot pressing of a virgin powdered PP at various rates of cooling from melt are discussed. It was demonstrated for the anisotactic polypropylene that the  $\gamma$ -phase is thermodynamically more favorable.

Изучено влияние температуры полимеризации ( $T_{\text{пол}}$ ) на кристаллическую структуру анизотактического ПП, синтезированного на системе *rac*-EtInd<sub>2</sub>ZrCl<sub>2</sub>-метилалюмоксан в жидком мономере. Показано, что при 20-30°C ПП кристаллизуется в  $\alpha$ -модификацию. При повышении  $T_{\text{пол}}$  образующийся анизотактический ПП представляет собой смесь  $\alpha$ - и  $\gamma$ -модификаций, при  $T_{\text{пол}} 70^{\circ}\text{C}$  содержание  $\gamma$ -фазы в полимере составляет 75-80%. Причиной формирования  $\gamma$ -фазы в ПП являются нарушения в микроструктуре полимерной цепи: стерические ошибки, соответствующие пентадам [mrrm], и региохимические ошибки внедрения типа 2-1 и 1-3. С увеличением температуры синтеза содержание этих ошибок возрастает (Таблица).

## PP-150

Таблица. Влияние температуры полимеризации на микротактичность цепи и морфологию кристаллов анизотактического ПП

N	T <sub>пол.</sub> , °C	mmmm %	Регионерегулярность, %			γ-фаза, %	α-фаза, %
			2,1эритро	2,1трео	1,3		
ПП-6	20	90	-	-	-	0	100
ПП-3	40	85	0.37	0.25	-	13	87
ПП-10	50	82	0.40	0.21	-	40	60
ПП-1	60	78	0.37	0.26	0.14	70	30

Изучено соотношение кристаллических модификаций в исходном полимере и в пленках, полученных путем горячего прессования порошкообразного ПП при различных скоростях охлаждения из расплава. При скорости охлаждения 10 град/мин независимо от T<sub>пол.</sub> и фазового состава исходного полимера, ПП кристаллизуется преимущественно в γ-модификацию. При скорости охлаждения 1000 град/мин (режим закаливания) структура пленок ПП, синтезированного при температурах 50-70°C (ПП-1 и ПП-10), представляет собой смектическую форму со степенью кристалличности 10-14%. Образец ПП-6, синтезированный при 20° C, в этих условиях кристаллизуется в α-модификацию. Таким образом, скорость охлаждения из расплава имеет принципиальное значение для формирования кристаллической структуры анизотактического ПП. Отжиг пленок, полученных в режиме закаливания, приводит к кардинальному изменению их морфологии. Структура пленок, полученных из образцов ПП-1 и ПП-10, после отжига представляет собой чистую γ-модификацию. Доля γ-фазы в пленке, приготовленной из образца ПП-6, после отжига равна 78%. Из полученных результатов следует, что γ-модификация термодинамически более выгодна для анизотактического ПП. Этот вывод согласуется с расчетами Corradini [16], который показал, что разница в энергиях упаковок α- и γ-модификаций, равная 0.8 кДж/моль, благоприятна для образования γ-фазы [1].

[1]Corradini P., Petracone P.V., Pirozzi B. // Eur.Polym. J.1983. V.19. N.4. P.299.

**ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ АЛЮМО-ЦИРКОНИЕВЫХ ГИДРОКСИДОВ  
ПРИ СООСАЖДЕНИИ В МЕМБРАННОМ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРЕ**

**FORMATION OF STRUCTURE OF ALUMINUM AND ZIRCONIUM  
HYDROXIDES AT CO-PRECIPITATION IN THE MEMBRANE ELECTROLIZER**

**Романова Р.Г., Ламберов А.А., Петрова Е.В. и Сопин В.Ф.**

**Romanova R.G., Lamberov A.A., Petrova E.V. and Sopin V.F.**

Казанский государственный технологический университет

К. Маркса, 68, Казань 420015, Россия

E-mail: rrg@kstu.ru

The regularities of formation of aluminum and zirconium hydroxides at co-precipitation by products of electrode reactions in membrane electrolizer are studied. It was established, that conditions of preparation (temperature and value of pH) allowed to vary the phase composition and porous structure of co-precipitated systems in wide diapason.

Соосажденные алюмо-циркониевые гидроксиды (АЦГ) и оксиды (АЦО) используют в качестве носителей для получения катализаторов и высокоэффективных катализаторов таких важных катализических процессов, как изомеризация, риформинг, и др. Применение диоксида циркония обусловлено его способностью создавать стабильные системы с развитой поверхностью.

Ранее нами были исследованы структура и кислотно-основные свойства гидроксидов (ГОА) и оксидов алюминия (ОА), синтезированных в мембранным электролизере. Результаты исследований показали, что ГОА, осажденные в анодной камере электролизера, существенно отличаются от ГОА, полученных по традиционным технологиям как по фазовому составу и пористой структуре, так и по распределению кислотно-основных центров на поверхности [1-3]. Целью настоящей работы было изучить влияние условий соосаждения на состав и структуру АЦГ, полученных в мембранным электролизере.

Осаждение проводили в анодной камере мембранныго электролизера [1] путем непрерывного дозирования алюмината натрия в раствор  $ZrO(NO_3)_2$ . Условия осаждения варьировали в диапазоне pH от 6 до 10, диапазоне температур от 30 до 70 °C. Определение состава проводили методами пламенной фотометрии, рентгенфлуоресцентного, химического и термохимического анализа. Исследования фазового состава проводили методом дифрактометрии. Пористую структуру определяли методом низкотемпературной адсорбции азота.

## **РР-151**

Исследования образцов методом низкотемпературной адсорбции азота показали, что синтезированные АЦГ характеризуются микропористой структурой с диаметром пор менее 10 Å и мезопорами с максимумом распределения объемов пор по диаметрам, приходящимся на 38 Å. Порометрические характеристики образцов определялись условиями осаждения, удельная поверхность образцов составляла от 250 до 350 м<sup>2</sup>/г образца, объем пор варьировал в пределах 0.2-0.4 см<sup>3</sup>/г. На дифрактограммах полученных гидроксидов определялись рефлексы, соответствующие гидроксидам алюминия байеритной и псевдобемитной модификации, соотношение фаз изменялось в зависимости от величины pH и температуры осаждения. После прокаливания образцов при 500 °C, рентгенографически обнаруживалась фаза γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, фаза диоксида циркония в этих условиях рентгеноаморфна. Исследование процесса терморазложения полученных систем также подтверждают фазовый состав. Сравнение структурных параметров синтезированных АЦГ с индивидуальными гидроксидами, полученными в аналогичных условиях, показали, что процессы формирования структуры индивидуальных и соосажденных гидроксидов различны. Таким образом, исследования состава и структуры гидроксидов алюминия и циркония, полученных в мембранным электролизере, показывают, что условия осаждения (температура и величина pH) позволяют варьировать в широком диапазоне как фазовый состав, так и пористую структуру соосажденных систем.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 01-03-32857)

### **Литература**

- [1] Ламберов, А.А., Романова Р.Г., Лиакумович А.Г.// Кинетика и катализ, 1999. Т.40, №3. С.472-479.
- [2] Ламберов, А.А., Романова Р.Г., Лиакумович А.Г.// ЖПХ. 1999 - Т. 72.- № 8 - С.1310-1314.
- [3] Ламберов, А.А., Романова Р.Г., Лиакумович А.Г.. //ЖПХ. 1999. - Т. 72. - № 5. - С. 772-779.

**ДВА НАПРАВЛЕНИЯ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ХЛОРОЛЕФИНОВ С БЕНЗОЛОМ  
НА ИММОБИЛИЗОВАННЫХ ОКСИДАХ ЖЕЛЕЗА**

**TWO WAYS OF CHLOROLEFIN INTERACTION WITH BENZENE ON  
IMMOBILIZED IRON OXIDES**

**Ростовщикова Т.Н., Перменова Е.П., Смирнов В.В., Цодиков М.В.\*,  
Бухтенко О.В.\* и Чернавский П.А.**

**Rostovshchikova T.N., Permenova E.P., Smirnov V.V., Tsodikov M.V.\*,  
Bukhtenko O.V.\* and Chrenavskii P.A.**

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

Fax: (7-095)9328846; E-mail:rtn@kinet.chem.msu.ru

\*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва, Россия

The connections between composition, particle size, support ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ) and reaction path were studied in the allyl chloride reaction with benzene at 80-120°C catalyzed by immobilized  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . The ratio of products ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CH=CH}_2$  and  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CHCl-CH}_3$ ) depends on reaction conditions and catalyst. The main stages of catalytic process are discussed on the basis of kinetic data and Mossbauer spectroscopic studies of catalysts.

Хлоролефины взаимодействуют с бензолом с образованием продуктов алкилирования с разрывом связей C-Cl или двойной связи при температуре 80-120°C в присутствии иммобилизованного оксида железа. В работе изучено влияние природы носителя (силикагель, активированный слоистый кремнезем, оксид олова) и содержания железа на каталитические свойства оксида железа в реакции аллилхлорида с бензолом с образованием двух основных продуктов  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CH=CH}_2$  (1) и  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}_2\text{-CHCl-CH}_3$  (2). Катализаторы с содержанием Fe от 1 до 15 вес.% получали пропиткой носителя растворами соединений железа с последующим терморазложением. По данным РФА и мессбауэровской спектроскопии они содержали главным образом  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  с размером частиц от нескольких до 30-40 нм в зависимости от состава. Соотношение продуктов 1 и 2 определяется временем проведения процесса, температурой и свойствами катализатора. Использование наиболее активного оксида железа на силикагеле с содержанием  $\geq 10\%$  Fe приводило также к дальнейшему алкилированию с участием (1) и (2). При содержании Fe  $\leq 5\%$  реакция протекает после длительного периода индукции с преобладанием продукта с разрывом связи C-Cl (1) и появлением небольшого количества диаллила, свидетельствующего об образование аллильного радикала. Выделяющийся при образовании (1) хлористый водород усиливает кислотные свойства катализатора, что приводит к быстрому накоплению (2), являющегося основным продуктом при катализе хлоридом железа.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (01-03-32783).

**СТРУКТУРНЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ НАНЕСЕННЫХ  
ГЕТЕРОПОЛИСОЕДИНЕНИЙ В РЕАКЦИИ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ КОНВЕРСИИ  
АЛКАНОВ ПОД ВЛИЯНИЕМ СРЕДЫ**

**THE STRUCTURAL CONVERSIONS OF SUPPORTED HETEROPOLY  
COMPOUNDS IN REACTION OF OXIDATIVE CONVERSION OF ALKANES  
UNDER INFLUENCE OF MEDIUM**

**Савельева Г.А., Сасс А.С., Досумов К., Оразымбетова С.Д. и Бекбатырова Г.М.**

**Savelieva G.A., Sass A.S., Dosumov K., Orazymbetova S.D. and Bekbatyrova G.M.**

Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского МОН РК  
ул. Кунаева, 142, Алматы 480100, Республика Казахстан  
Факс: (3272) 915-722; E-mail: orgcat@nursat.kz, ИОКЭ МОН РК

Dynamics of structural conversion of supported heteropoly compounds was investigated by methods of IR-spectroscopy, XRD, TPR, TPO. The reaction was studied in the presence of 15-30% mas  $H_3PMo_{12}O_{40}$  – and  $H_5PV_2Mo_{10}O_{40}/SiO_2$  catalysts in consecutive processes of interaction with  $O_2$  (air),  $H_2$  under TPR regime,  $O_2$  under TPO regime ( $T=500-1000^\circ C$ ),  $H_2O$  ( $25^\circ C$ ). The rank of reversible structural conversion of supported heteropoly compounds was established in dependence of temperature and medium.

Катализаторы на носителях на основе гетерополисоединений (ГПС) 12 ряда изучены в реакциях окислительной конверсии  $C_1-C_4$  алканов в кислородсодержащие соединения и олефины [1,2]. Установлена их высокая активность и термостабильность при  $T_{peak} = 300-800^\circ C$  и  $P_{atm}$  в реакционных смесях, содержащих алкан,  $O_2$ ,  $N_2$ , пары воды. В то же время известно, что компактные ГПС Mo 12 ряда претерпевают необратимые структурные превращения на воздухе с переходом в оксиды составляющих элементов при относительно невысоких температурах ( $400-500^\circ C$ ) [3].

В настоящем сообщении представлены результаты исследования структурных превращений ГПС в 30% мас  $H_3PMo_{12}O_{40}$  –  $H_5PV_2Mo_{10}O_{40}/SiO_2$  в условиях воздействия компонентов окислительно-восстановительных реакций (воздух,  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2O$ ) и температуры.

Установлено, что нанесенные ГПС характеризуются пиками ТПВ структурного кислорода,  $^\circ C$ : I – 380-400, II  $\geq 550$ , III – 670, IV  $> 800$ ; наличием в ИК-спектрах полос поглощения от валентных и деформационных колебаний связей металл-кислород в функциональных группах M-O-Mo ( $505, 590\text{ cm}^{-1}$ ), Mo-O-Mo ( $780, 860\text{ cm}^{-1}$ ), Mo=O ( $950\text{ cm}^{-1}$ ), P-O-Mo ( $1050\text{ cm}^{-1}$ ); появлением на рентгенограммах ряда дифракционных максимумов в области  $2\theta = 8-12^\circ$  ( $12.22, 11.04, 9.93, 9.48$ ) вследствие образования на носителе кристаллитов ГПС Кеггиновского типа.

Прогрев на воздухе при  $T \geq 500^\circ C$  приводит к деструкции нанесенных ГПС и формированию  $MoO_3$ . На это указывает исчезновение из спектров РФА д.м.  $2\theta = 8-12^\circ$  и появление новых д.м. от фазы  $MoO_3$  с ромбической решеткой (ASTM №5-0508).

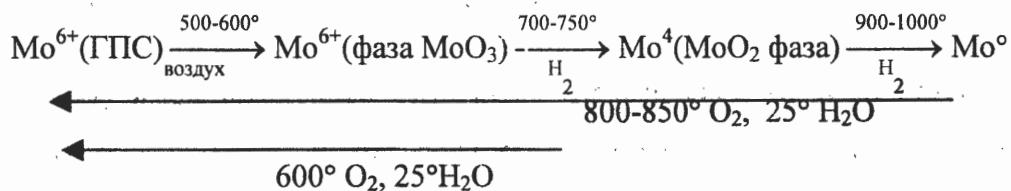
### PP-153

Аналогично после прогрева на воздухе при  $T \geq 400^\circ\text{C}$  в ИК-спектре также исчезают характеристичные п.п. от ГПС (см. выше) и появляются новые широкие при 460, 550, 840, 990  $\text{cm}^{-1}$ , которые могут быть суперпозициями п.п. от оксидов  $\text{V}_2\text{O}_5$  (460, 580, 810, 1000  $\text{cm}^{-1}$ ) и  $\text{MoO}_3$  (590, 860, 990  $\text{cm}^{-1}$ ) [4].

При повышении  $T_{\text{взим}}$  окисленных нанесенных ГПС с  $\text{H}_2$  в режиме ТПВ до 700-750°C наблюдается восстановление возникшего на базе ГПС оксида  $\text{MoO}_3$  с образованием  $\text{MoO}_2$ , который далее в результате взаимодействия с  $\text{H}_2$  при 900-1000°C (ТПВ) восстанавливается до металлического  $\text{Mo}^0$ . Эти стадии восстановления катализаторов отражаются в появлении в спектрах ТПВ пиков поглощения  $\text{H}_2$  при 300-500°C (восстановление ГПС), 600-650° (образование на основе катионов  $\text{Mo}^{6+}$  ГПС – оксида  $\text{MoO}_3$ ), 700-750° (восстановления  $\text{MoO}_3$  в  $\text{MoO}_2$ ), 900-1000° (восстановление  $\text{MoO}_2$  в  $\text{Mo}^0$ ).

Процесс реокисления кислородом в режиме ТПО катализаторов после предварительного восстановления водородом до  $\text{Mo}^0$  протекает в области температур 200-600°C с появлением трех пиков поглощения  $\text{O}_2$ : 350-370, 430-450, 530-550°C. Процесс реокисления – на 100-200° более низкотемпературный, чем процесс восстановления. Частичное замещения молибдена на ванадий в ГПС ( $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ,  $\text{H}_5\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}$ ) повышает  $T_{\text{восс}}$  кислотообразующего катиона  $\text{Mo}^{6+} \rightarrow \text{Mo}^0$ , но снижает  $T_{\text{окисл}}$   $\text{Mo}^0$  в  $\text{Mo}^{4+}$  и далее в  $\text{Mo}^{6+}$  оксидов. Последующая выдержка в воде вышеприведенных катализаторов после ТПВ до 700-750°C (из фазы  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{MoO}_2$ ) и ТПО до 600°C, либо ТПВ до 1000°C ( $\text{Mo}^0$ ) и ТПО до 850°C приводит к возобновлению исходной структуры нанесенного ГПС с Mo 12 ряда на это указывает возобновление в спектрах РФА д.м.  $2\theta = 8-12^\circ$ , в ИК-спектрах – п.п. от функциональных групп ГПС Кеггиновской структуры и, аналогично, исходного спектра ТПВ (см. выше).

Таким образом, в исследованиях методами ТПВ, ТПО, ИКС, РФА структурных изменений ГПС в катализаторах 30%  $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$  и  $\text{H}_5\text{PV}_2\text{Mo}_{10}\text{O}_{40}/\text{SiO}_2$  на исследовательских стадиях окисления – восстановления – окисления и обработка водой установлен обратимый цикл структурных преобразований ГПС под воздействием среды и температуры:



#### References

- [1] S.A.Tungatarova, G.A.Savelieva, A.S.Sass, K.Dosumov. EUROPACAT-V: V Eur. Congr. Catal. Simerick, Ireland, 2001. Brok 4. – 5 – P. – 17.
- [2] G.A.Savelieva, S.A.Tungatarova, B.M.Shingisbaev, A.S.Sass. 7<sup>th</sup> Sump. Heterog. Catal. Bourgas. 1991. Part. 2. 715.
- [3] M.Misono. Catal. Rev. – Sci. Eng. 29 (1987) 269.

**ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА  
ОСНОВЕ Cu/ZSM-5 НА ПРОЦЕСС ТРЕХКОМПОНЕНТНОЙ ОЧИСТКИ ГАЗОВ**

**INFLUENCE OF POLYMETALLIC CATALYST COMPOSITIONS ON THE BASE  
OF Cu/ZSM-5 ON THE PROCESS OF THREE-WAY GASES PURIFICATION**

**Саденова М.А., Попова Н.М., Досумов К. и Антонова Н.А.**

**Sadenova M.A., Popova N.M., Dosumov K. and Antonova N.A.**

Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского МОН РК

ул. Кунаева Д. А., 142, Алматы 480100, Казахстан

Тел: 916632; Факс: 007 (3272) 915722; E-mail: ORGCAT@nursat.kz

Data on investigation of efficiency and thermal stability of polymetal catalysts over Cu/ZSM-5, supported on block porous silicon nitride ( $d = 14,2 \div 15,5$  mm;  $h = 31 \div 33$  or  $18 \div 20$  mm) in tree-way gases purification (from CO, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> and NO) in dependence on composition of catalysts at different oxygen concentration in reaction mixture are given.

В сообщении представлены данные по исследованию эффективности и термической устойчивости полиметаллических катализаторов на основе Cu/ZSM-5, нанесенных на блочный, пористый нитрид кремния ( $d = 14,2 \div 15,5$  мм;  $h = 31 \div 33$  либо  $18 \div 20$  мм) в трехкомпонентной очистке газов (от CO, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> и NO), в зависимости от состава катализаторов при различных концентрациях кислорода в реакционной смеси.

Катализаторы готовились методом последовательного наслаждания компонентов на блочный носитель по методу описанному ранее [1].

Исследование показало, что по мере усложнения состава катализатора наблюдается снижение температуры достижения степени конверсии  $\alpha \geq 70\%$  всех токсичных компонентов в присутствии стехиометрической концентрации кислорода при  $T_{\text{реакции}}=723\text{K}$  и расширение «окна» бифункциональности –  $\Delta O_2^*$ .

$\Delta O_2^*$  - диапазон концентраций кислорода при котором осуществляется одновременная конверсия всех токсичных компонентов реакционной смеси (CO, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> и NO) на  $\geq 70\%$ .

Из таблицы видно, что исходный Cu/ZSM-5/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> катализатор после его прогрева при 823К обеспечивает комплексную очистку газов при  $T_{\alpha \text{ CO, C}_3\text{H}_6, \text{ NO}} \geq 70\% = 533, 553$  и 673К соответственно, с  $\Delta O_2 = 0,10$ . Для повышения термической устойчивости в его состав дополнительно внесли церий после меди, в результате чего заметно расширилось «окно» концентрации кислорода до  $\Delta O_2 = 0,16$ .

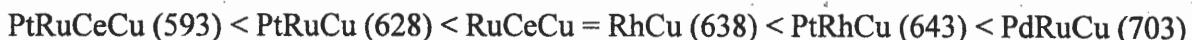
Промотирование медного и цериймедного контактов металлами платиновой группы позволило значительно повысить их термическую устойчивость и еще больше

## PP-154

расширить «окно» бифункциональности, которое после высокотемпературной окислительной обработки (1073К) возрастает в ряду:



По температуре достижения  $\alpha \geq 70\%$  степени превращения CO, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> и NO указанные контакты (после высокотемпературной окислительной обработки (1073К)) располагаются в ряд:



Наибольший промотирующий эффект достигнут при введении в состав Ce/Cu/ZSM-5/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> катализатора смеси благородных металлов Pt/Ru в количестве  $\Sigma=0,10$  мас. %, что существенно меньше, чем в известных промышленных катализаторах на основе Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $\Sigma \geq 0,30 \div 3,0$  мас. %).

**Таблица. Эффективность и термическая устойчивость полиметаллических катализаторов на основе Cu/ZSM-5/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> в трехкомпонентной очистке газов**

№	Состав катализатора	T, K при $\alpha = 70\%$						$\Delta O_2$	
		CO		C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>		NO		823	1073
		823	1073	823	1073	823	1073		
1	Cu	533	-	553	-	673	-	0,10	-
2	Ce/Cu	453	548	558	558	698	723	0,16	0,09
3	Ru/Cu	533	593	593	633	513	713	0,16	0,13
4	Pt/Ru/Cu	493	533	513	613	613	628	0,16	0,11
5	Ru/Ce/Cu	418	558	638	638	583	598	0,30	0,23
6	Pt/Ru/Ce/Cu	428	523	593	593	568	518	0,17	0,23
7	Pt/Rh/Cu	493	528	533	643	533	603	0,16	0,13
8	Rh/Cu	493	558	513	638	553	603	0,16	0,16
9	Pd/Ru/Cu	673	663	653	673	693	703	0,06	0,03

Физико-химические исследования разработанных катализаторов методами РФА, ДТА, ЭМ, ЭПР, БЭТ, ТПВ, ТПД позволили установить, что введение церия и платиноидов обеспечивает фиксирование ионов меди в координационно-ненасыщенной симметрии плоского квадрата в составе полиметаллического комплекса кластерного типа.

[1] Саденова М.А., Антонова Н.А., Попова Н.М., Досумов К. Разработка медьсодержащих катализаторов на ZSM-5 для комплексной очистки газов. // Семинар к 70-летию со дня рождения профессора В.В. Поповского “Закономерности глубокого окисления веществ на твердых катализаторах”, 2000. Новосибирск, С.254-257.

ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ И МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ СЕЛЕКТИВНОГО КАТАЛИТИЧЕСКОГО ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДА АЗОТА МЕТАНОМ НА Co/ZSM-5 С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИЗОТОПНО-ДИНАМИЧЕСКОГО МЕТОДА

SSITKA STUDY OF THE KINETICS AND MECHANISM OF SELECTIVE CATALYTIC NO REDUCTION WITH METHANE OVER Co/ZSM-5

Садовская Е.М., Сукнёв А.П., Гончаров В.Б., Бальжинимаев Б.С. и Миродатос К.\*  
Sadovskaya E.M., Suknev A.P., Goncharov V.B., Bal'zhinimaev B.S. and Mirodatos C.\*

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Ак. Лаврентьева 5, Новосибирск 630090, Россия  
Факс: 8(3832)34-30-56; E-mail: sadovs@catalysis.nsk.su

\*Institut de Recherches sur la Catalyse, 2 av. A. Einstein, F-69626 Villeurbanne Cedex, France

Steady-State Isotopic Transient Kinetic Analysis (SSITKA) of the reaction of selective NO reduction with methane was used to study labelled nitrogen and oxygen transfer after the replacement of  $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$  with  $^{15}\text{N}^{18}\text{O}$  as well as labelled carbon transfer after the replacement of  $^{12}\text{CH}_4$  with  $^{13}\text{CH}_4$  in the feed gas. It allowed us to determine both the concentrations of mononitrosyls, nitrites and  $\text{NO}_2^{\delta+}$  species and the rates of their reaction with methane as well as to estimate the concentration of surface intermediates resulting from interaction of  $\text{NO}_x$  species with methane. Both the experiments with labelled NO and labelled  $\text{CH}_4$  showed that the reaction of NO reduction proceeds by two different routes with participation of  $\text{NO}_2^{\delta+}$  species and nitrite complexes, the rate by the first route being appreciably higher than that by the second one under the reaction conditions studied. According to our calculations, the reaction rate by the first route is limited by that of  $\text{NO}_2^{\delta+}$  interaction with methane, while the rate by the second route – by that of nitrites formation. Based on the obtained results, the scheme of the reaction mechanism is proposed.

Реакция восстановления NO метаном изучалась с использованием изотопно-динамического метода (SSITKA, Steady-State Isotopic Transient Kinetic Analysis), включающего исследование переноса меченых атомов азота и кислорода при замещении  $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$  на  $^{15}\text{N}^{18}\text{O}$  в реакционной смеси, а также переноса меченых атомов углерода при замещении  $^{12}\text{CH}_4$  на  $^{13}\text{CH}_4$  в смеси. В работе исследовался катализатор Co/ZSM-5, содержащий 1.8 вес.% кобальта в виде оксидоподобных кластеров [1]. Эксперименты проводились при  $450^0\text{C}$  в проточном реакторе в режиме близком к идеальному вытеснению в области концентраций NO,  $\text{CH}_4$  и  $\text{O}_2$ , соответственно, 0.2-0.6 об.%, 0.3-0.75 и 0.15-3 об.%. Математический анализ изотопных кривых отклика проводился в рамках двухфазной модели изотопного переноса, учитывающей изменение изотопной доли в реагентах газовой фазы и в составе промежуточных комплексов на поверхности катализатора, как во времени, так и по длине слоя катализатора [2].

На основе численного анализа динамики изотопного замещения  $^{15}\text{N}$  в NO и  $\text{N}_2$  были выделены три различные по скорости образования формы адсорбированных  $[\text{NO}_x]$  соединений и оценены скорости их превращения при взаимодействии с метаном. Из сопоставления с данными DRIFTS *in situ* эти формы были идентифицированы как мононитрозильные и нитритные комплексы кобальта, а также частицы  $\text{NO}_2^{\delta+}$ . В исследуемой области концентраций реагентов скорость восстановления частиц  $\text{NO}_2^{\delta+}$  в  $\text{N}_2$  оказалась в несколько раз больше, чем скорость превращения нитритных комплексов, а скорость превращения мононитрозилов пренебрежимо мала. Анализ динамики изотопного переноса метки  $^{13}\text{C}$  из  $\text{CH}_4$  в  $\text{CO}_2$  выявил наличие двух параллельных маршрутов образования  $\text{CO}_2$ , причем соотношение между скоростями протекания реакции по этим маршрутам совпадает с соотношением между скоростями превращения частиц  $\text{NO}_2^{\delta+}$  и нитритных комплексов.

На основании полученных данных предложен двухмаршрутный механизм реакции восстановления NO метаном. В первом случае метан взаимодействует с частицами  $\text{NO}_2^{\delta+}$ , образующимися на бинарных центрах с участием катионов кобальта и OH групп цеолита, а во втором случае – с нитритными комплексами, образующимися только на катионах кобальта. Определены число активных центров, на которых протекает реакция по обоим маршрутам, а также кинетика протекания отдельных стадий. Показано, что скорость реакции по первому маршруту лимитируется скоростью взаимодействия  $\text{NO}_2^{\delta+}$  с метаном, тогда как по второму маршруту – скоростью образования нитритных комплексов.

Работа была выполнена в рамках совместной программы между Институтом катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (Новосибирск) и Институтом катализа (Лион), частичная финансовая поддержка оказана РФФИ, грант 00-03-22004.

#### Литература

- [1] E.M. Sadovskaya, A.P. Suknev, L.G. Pinaeva et al., *J. Catal.*, 201 (2001) 159.
- [2] E.M. Sadovskaya, D.A. Bulushev and B.S. Bal'zhinimaev, *Kinet. Katal.*, 40 (1999) 61.
- [3] A.T. Bell, *Catal. Today*, 38 (1997) 151.
- [4] L.G. Pinaeva, E.M. Sadovskaya, A.P. Suknev et al., *Chem. Eng. Sci.*, 54 (1999) 4327.

**MECHANISMS OF CRITICAL PHENOMENA IN THE REACTION OF  
OXIDATION OF CO OVER Pd(110) (HYSTERESIS AND SELF-OSCILLATION)**

**Саланов А.Н.\* и Титков А.И.**

**Salanov A.N.\* and Titkov A.I.**

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

Hysteresis phenomena are observed in the plots of temperature dependencies of rates of CO oxidation over Pd(110). The phenomena are accounted for by formation/decomposition of surface reconstructive chain structures (2x3)-1D and C(2x4)O at low reactant pressures ( $<10^{-4}$  Torr) and by transformations between the reconstructive structures and surface oxide PdO at the high pressures ( $\geq 10^{-4}$  Torr).

Палладий является одним из основных компонентов катализатора для нейтрализации выхлопных газов автомобилей, которые в настоящее время представляют одну из главных экологических проблем в мире [1]. Этим объясняется повышенный интерес к более детальному исследованию на монокристаллах Pd как взаимодействия CO и O<sub>2</sub> с палладием, так и закономерностей протекания реакции окисления CO, а также связанных с ней различных критических эффектов, таких как гистерезисы и автоколебания скорости реакции. При низких давлениях кислорода ( $\leq 10^{-5}$  Па) на поверхности Pd(110) формируются поверхностные реконструктивные структуры (2x3)-1D и c(2x4) [2-3], при высоких давлениях O<sub>2</sub> ( $\geq 10^{-5}$  Па) образуется поверхностный оксид PdO [4]. При низких давлениях реагентов  $\leq 10^{-5}$  Па реакция окисления CO на Pd(110) протекает по механизму Лэнгмюра Хиншельвуда. При давлениях реагентов  $10^{-3} - 1$  торр и T~400 K наблюдаются автоколебания скорости реакции, которые могут быть связаны с внедрением хемосорбированного кислорода в приповерхностные слои металла [5-6].

Целью данной работы явилось исследование механизмов гистерезисных и автоколебательных явлений в реакции окисления CO на Pd(110) в широком интервале давлений реагентов ( $10^{-8} - 10^{-4}$  торр) учитывая процессы формирования реконструктивных поверхностных структур, внедрения хемосорбированного кислорода в приповерхностный слой палладия и образования поверхностного оксида PdO.

При давлениях реагентов  $10^{-8} - 10^{-4}$  торр, при нагревании и охлаждении образца в реакционной смеси, зависимости скорости реакции не совпадают (явление гистерезиса). Гистерезис может быть связан как с чисто кинетическими причинами (множественность стационарных состояний), так и с изменением свойств поверхности,

с образованием новых состояний адсорбированных частиц и с изменением кинетических параметров адсорбции. В зависимости от общего давления реакционной смеси, соотношения реагентов и скорости нагрева/охлаждения меняется температура начала роста и падения скорости реакции и ширина гистерезисной петли. При низких давлениях реагентов ( $\leq 10^{-4}$  торр) и соотношениях  $P_{O_2}/P_{CO} = 2.5 - 100$ , при нагревании образца, постепенно формируется разупорядоченный слой из коротких фрагментов одномерных цепей (-O-Pd-O), в которых атомы кислорода, расположенные на концах цепей, более реакционноспособны в отношении к COадс по сравнению с атомами внутри цепей. При охлаждении формируются упорядоченные структуры из длинных одномерных цепей, в которых доля менее активных атомов кислорода существенно выше, чем в коротких цепях, в результате наблюдается пониженное значение скорости реакции. Превышение скорости реакции обратного хода над прямым, при низких температурах, связано с уменьшением скорости адсорбции CO на упорядоченных реконструктивных структурах. Таким образом, наблюдаемые гистерезисные явления, при данных давлениях, связаны с образованием коротких фрагментов одномерных цепей при нагревании образца, и формированием упорядоченных реконструктивных структур (2x3)-1D и c(2x4) при охлаждении. При высоких давлениях реагентов ( $\geq 10^{-4}$  торр), также наблюдаются гистерезисные явления, однако в данном случае они связаны с превращениями между цепными реконструктивными структурами (2x3)-1D, c(2x4) и поверхностным оксидом PdO. При нагревании, вначале формируются фрагменты реконструктивных структур, далее упорядоченные реконструктивные структуры, потом оксид PdO, при охлаждении уменьшение скорости связано с постепенным превращением между оксидом PdO и реконструктивными структурами.

Таким образом, при низких давлениях реагентов ( $\leq 10^{-4}$  торр) в зависимостях скорости реакции окисления CO от температуры образца, при медленном нагреве и охлаждении образца, наблюдаются гистерезисные явления, связанные с образованием - разложением поверхностных реконструктивных цепных структур типа (2x3)-1D и C(2x4)O. При высоких давлениях реагентов ( $\geq 10^{-4}$  торр) гистерезисные явления обусловлены превращениями между реконструктивными цепными структурами и поверхностным оксидом PdO.

#### Литература

- [1] R.M. Heck, R.J. Farrauto, *Catalytic Air Pollution Control : commercial technology*, Van Nostrand Reinhold, 1995.
- [2] J.Goschnick, M.Wolf, M.Grunze, W.N.Unertl, J.H.Block, J.Loboda, *Surf.Sci.* 178 (1986) 831.
- [3] J.-W.He and P.R.Norton , *Surf.Sci.* 204 (1988) 26.
- [4] V.A. Bondzie, P. Kleban, D.J. Dwyer, *Surface Science* 347 (1996) 319.
- [5] M. Ehsasi, ... and K. Christmann, *Surface Sci.* 210 (1989) L198.
- [6] S. Ladas, R. Imbihl and G. Ertl, *Surface Science* 219 (1989) 88.

**МЕТИЛФОРМИАТ - ПРОМЕЖУТОЧНЫЙ ПРОДУКТ ПРИ РАЗЛОЖЕНИИ  
МЕТАНОЛА НА МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

**METHYL FORMATE: AN INTERMEDIATE PRODUCT IN METHANOL  
DECOMPOSITION OVER COPPER-CONTAINING CATALYSTS**

**Самохин П.В., Завалишин И.Н., Горшков С.В., Лин Г.И. и Розовский А.Я.**

**Samokhin P.V., Zavalishin I.N., Gorshkov S.V., Lin G.I. and Rozovskii A.Ya.**

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН  
Ленинский проспект, д. 29, Б-71, Москва 117912, Россия  
Тел.: (7 095) 955 43 27; Факс (7 095) 230 22 24; E-mail: samokhin@ips.ac.ru

Kinetics and mechanism of methanol decomposition over various Cu-containing catalysts are studied. Methanol decomposition is shown to proceed through the formation of methyl formate (MF) as an intermediate, rather unstable product. Kinetics of separate process steps, including MF formation and decomposition, as well as MF hydrogenation into methanol, are investigated. It is found that an adjacent free center is required for MF decomposition. On this basis, selective process of MF production by methanol dehydrogenation is developed. A catalyst providing CO/H<sub>2</sub> formation with methanol conversion ca. 90% at space-time-yield ~20 l/(l.h), which is sufficient for the on-board process, is proposed.

В микрокаталитическом реакторе проведено кинетическое исследование реакции разложения метанола на различных медьсодержащих катализаторах, в том числе приготовленных использованием методов механохимии, а также на промышленных образцах. Кинетический анализ суммарной реакции показал, что МФ является промежуточным продуктом реакции разложения метанола.

Были изучены отдельные стадии процесса: образование МФ, разложение МФ на CO и H<sub>2</sub>, а также гидрирование МФ в метанол. Показано, что дегидрогенизация метанола в МФ протекает через последовательное отщепление двух молекул водорода, с интермедиатом предположительно типа полуацетала. Показано также, что для разложения МФ требуется смежный свободный центр, благодаря чему селективность превращений метанола (и МФ) можно регулировать изменения заполнение поверхности катализатора. Уже при парциальном давлении прочно адсорбирующихся реагентов (МФ или метанола) 5 кПа становится заметным торможение распада МФ. На основе этих экспериментов предложен способ получения МФ, позволяющий получать продукт с высокой селективностью (95-96%) при практически равновесной конверсии (Табл. 1).

Таблица 1. Дегидрогенизация метанола на катализаторе СНМ-1

T, °C	Объемная скорость, л/(г*ч)	P *10 <sup>-5</sup> , Па	P <sup>0</sup> <sub>мет</sub> *10 <sup>-5</sup> , Па	Общая конверсия метанола, %	Конверсия метанола в МФ, %	Степень приближения к равновесию, %	Селективность по МФ, %
190	21.7	8.5	1.4	21.5	20.7	73	96
240	20.3	8.5	1.3	44.1	42.0	99	95

Благодаря термодинамической нестабильности МФ при повышенных температурах (до 350-400С) может быть осуществлено селективное разложение метанола до смеси CO+H<sub>2</sub> с высокой производительностью. Предложен катализатор, обеспечивающий превращение метанола в смесь CO+H<sub>2</sub> с производительностью ~20 л/(л.ч), достаточной для осуществления процесса непосредственно на транспортном средстве, при конверсии метанола на уровне 90%.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (грант 02-03-32202) и Программы поддержки научных школ (грант 00-15-97389).

**THE SELECTIVE CONVERSION OF METHANOL TO POLYMETHYL  
BENZENES OVER THE ZEOLITES**

**СЕЛЕКТИВНАЯ КОНВЕРСИЯ МЕТАНОЛА В ПОЛИМЕТИЛБЕНЗОЛЫ  
НА ЦЕОЛИТАХ**

**Sargsyan H.H., Mnatsakanyan R.A., Harutunyan Kh., Babayan S.G. and Torosyan G.H.**

State Engineering University of Armenia, 109 Teryan , 375009 Yerevan, Armenia  
 Yerevan "Hrachya Acharyan" University 3 Moscovian, 375001, Yerevan, Armenia  
 Fax: 374 1 561551; E-mail: hau@dolphin.com, Vosmar@SEUA.Sci.am

The conversion of methanol to aromatic hydrocarbons over a ZSM-5 type of catalyst at 350-400°C has been investigated. Here is the experience for hexmethylbenzene /HMB/ formation.

The catalytic activity of zeolites was tested in a flow system composing of reactor, systems for the methanol leading and the reaction products condensation. The temperature in the reactor was maintained automatically with an accuracy 1°C. Methanol was fed by a micropump. 5-10 cm<sup>3</sup> of the tested sample was loaded into the reactor. Prior to testing the catalyst was activated in air flow at 500-550°C during 4-5 hours. After finishing of activation the temperature in catalyst area was decreased to the working temperature and helium was fed at the specified volume rate (0.23-1.0 h<sup>-1</sup> by liquid reagent). The stable state of catalyst was achieved after 2-3 h, after which testing was started: methanol conversion, quantity of gaseous, liquid and solid products was measured. The reaction products were condensed in the traps – cooled by ice and dry ice-aceton mixture. Noncondensable and liquid products were analysed using G.L.C.

Zepolite	conversion of methanol	selectivity of HMB
ZSM-5a	80,0	65,3
ZSM-5p	82,3	70,1

The selectivity of methylbenzenes formation was changed under the influence of transition metal in the zeolites framework. The change of the metal allowed to obtain tetramethylbenzene / durene, TMB/ with high selectivity.

X-Ray modification of zeolites increased the selectivity of obtained aromatics. For instance, the selectivity of tetramethylbenzene /durene, TMB/ formation by the pseudocumene alkylation with methanol increased about 10%. Data of X-Ray analysis show that the synthesized zeolite may be identified as ZSM structure.

The important difference for these processes with another type of known methods for conversion of methanol to aromatic hydrocarbons over zeolite [1-6] is a very fast formation of tetramethylbenzenes or hexamethylbenzenes. It had been obtained small amounts of pentamethylbenzenes in all of our mentioned cases.

For mechanistic considerations we thought that the formation of hydrocarbons occurred by carbene mechanism [7]. In our opinion it proceeds through the  $\alpha$ -elimination of water from methanol. This is more fast process in comparison with oxonium [8], carbocationic [9] or parallel type mechanisms [10], which was proposed for hydrocarbons formation from methanol over zeolites. In another case aromatic formation was cleaned better from carbon formation. Carbon formation is responsible for aromatic compounds synthesis because here occurred the polymerization of carbon in the zeolite pore.

The difference in shape-selectivity conversion of methanol to hydrocarbons over zeolites can be attributed to the relative dimensions of the channel intersections and the difference in the relative length of the straight and tortuous channels. The important partway for aromatic hydrocarbon formation is the correlation between molecule size and molecular diffusivity in zeolites. Durene and hexamethylbezene have approximately the same critical diameter ( $8,6 \text{ \AA}^0$ ). In our opinion, the difference for a selectivity of methylbenzenes formation depends from diffusion coefficients. In this case when the diffusion is easier we had been obtained durene, another case we had been have the hezamethylbenzene formation. Consequently, when the diffusion of molecules from zeolites is slowly it had been expected the full methylation of the benzene ring.

#### References

- [1] C.P.Chang, C.T.W.Chu, F.R.Socha. J. Catal., 86 (1984) 289.
- [2] C.Psulikowsky, A.Popielarz, Appl.Catal., 42 (1988) 195.
- [3] N.W.Andeson, J.Klinowski, Nature , 339 (1989) 200.
- [4] N.W.Andeson, J.Klinowski, JACS, 112 (1990) 10.
- [5] M.Sawa, K.Kato, K.Hirota, Y.Murukami, Appl.Catal., 64 (1990) 297.
- [6] O.Mikkelsen, S.Kolboe, Microporous and Mesoporous materials, 29 (1999) 173.
- [7] P.V.Dass , Methane Conversion Elsevier, Amsterdam, 1988, 177.
- [8] J.P.van den Berg, J.P.Wolthuizen, J.H.C.Hoff. Proceeding of IZX-5 (Naples), 1980, 649..
- [9] T.Mole, Methane Conversion Elsevier, Amsterdam, 1988, 145.
- [10] I.M.Dahl, S. Kolboe, J. Catal. 149, (1994) 458.

**ВОЗМОЖНОСТЬ НАПРАВЛЕННОГО РЕГУЛИРОВАНИЯ ПРОЦЕССА  
ДЕГИДРАТАЦИИ ЦИКЛОГЕКСАНОЛА**

**POSSIBILITY OF DIRECTED REGULATION OF CYCLOHEXANOL DEHYDRATION**

**Сармурзина А.Г., Лебедева О.Е. и Талтенов А.А.**

**Sarmurzina A.G., Lebedeva O.E. and Taltenov A.A.**

Казахский национальный университет им. Аль-Фараби  
Карасай батыра, 95а, Алматы, 480012, Республика Казахстан  
E-mail olga@lorton.com

Cyclohexanol conversion over catalysts obtained from electrothermophosphorus slag can be regulated by catalyst pretreatment. Alcohol dehydration is reversibly suppressed by basic treatment.

В цикле исследований, осуществляемых на кафедре общей химии и химической экологии КазНУ им. аль-Фараби, продемонстрирована принципиальная возможность использования электротермофосфорных шлаков и получаемых из них путем кислотной обработки шлаковых пористых материалов в качестве компонентов катализаторов. Показано, в частности, что шлаковые пористые материалы обладают высокой активностью в дегидратации спиртов.

На примере конверсии циклогексанола установлено, что исходный шлак практически неактивен в данном процессе. Активность шлаковых пористых материалов зависит от условий обработки шлака. Степень превращения циклогексанола 97% достигается в присутствии образцов, кратковременно обработанных 1 - 1,5 М растворами кислот. Обработка более концентрированными кислотами, как и увеличение длительности обработки, снижают активность и стабильность катализаторов. Основным продуктом превращения циклогексанола в присутствии большинства образцов является циклогексен. Однако в отдельных случаях в катализаторе обнаружены значительные количества метилцикlopентенов.

Образцы, полученные последовательной кислотно-щелочной обработкой, в дегидратации циклогексанола неактивны. Данный факт убедительно свидетельствует об участии в дегидратации циклогексанола кислотных центров, которые при обработке щелочьюdezактивируются. Существенно, что это воздействие обратимо: установлено, что после отмыки разбавленной кислотой катализатор регенерируется. Таким образом, удается направленно регулировать кислотно-основные и каталитические свойства поверхности полученных образцов с целью их адаптации к конкретному катализитическому процессу.

**РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ ПРОПИЛЕНА И АММИАКА НА СЕРЕБРЯННОМ  
МЕМБРАННОМ КАТАЛИЗАТОРЕ**

**REACTIONS OF OXIDATION OF PROPYLENE AND AMMONIA ON SILVER  
MEMBRANE CATALYST**

**Сафир Р.Е., Гульянова С.Г. и Грязнов В.М.**<sup>†</sup>

**Safir R.E., Gulyanova S.G. and Gryaznov V.M.**<sup>†</sup>

Российский университет дружбы народов  
кафедра физической и колloidной химии, Москва, Россия  
Факс: 952-07-45; E-mail: jserov@sci.pfu.edu.

Mass-spectrometry method was used to examine the oxidation of propylene and ammonia on a silver membrane catalyst. It was shown that the presence of ammonia reduces the complete oxidation of propylene. Propylene itself influences on the oxidation of ammonia and oxygen forms on the silver surface.

В промышленном катализе одной из важнейших проблем считается создание катализаторов для прямого эпоксидирования пропилена молекулярным кислородом. Состояние кислорода на поверхности катализаторов окисления является одним из определяющих факторов результата окисления. Поэтому интересным являлось использование форм кислорода, полученных в результате его диффузии через серебряную мембрану.

Окисление пропилена на серебряном мембранным катализаторе изучали с применением масс-спектрометрического анализа в проточном режиме. Мембранный катализатор представлял собой серебряную трубку, содержащую 99.99% серебра, длиной 0.1м, один из концов которой был впаян через коваровый ввод в баллон из молибденового стекла. Предварительно на наружную поверхность трубы электрохимически наносили слой серебра.

Было установлено, что после взаимодействия пропилена и его смеси с аммиаком с выходной поверхностью серебряной мембраны, через который диффундировал кислород, при температурах 530-550К скорость проникновения кислорода через серебро в вакуум не менялась.

В продуктах реакции окисления пропилена диффундирующими кислородом были зарегистрированы диоксид углерода и вода. Рассчитанная энергия активации образования диоксида углерода составляла  $35.0 \pm 2.7 \text{ кДж/моль}$  и значимо не отличалась от значений энергии активации процесса глубокого окисления пропилена на

## **PP-160**

серебряных мембранных катализаторах, полученных в статических условиях при более высоких давлениях пропилена в реакционной зоне.

Рост давления пропилена у выходной поверхности серебряной мембраны при постоянных температуре и давлении кислорода у входной поверхности приводил к увеличению скорости образования диоксида углерода. Присутствие аммиака в смеси с пропиленом у выходной поверхности катализатора, через который диффундировал кислород, подавляло глубокое окисление пропилена. Параллельно шло образование воды, азота, егоmonoоксида. Зарегистрированные пики свидетельствовали о том, что количество десорбированного кислорода после диффузии в газовую фазу значительно уменьшалось, что может быть связано с расходом кислорода на окисление аммиака.

Взаимодействие пропилена и аммиака с кислородом, вводимым в зону реакции с окисляемыми веществами в отсутствии диффузии кислорода через серебро, приводило к увеличению количества продуктов глубокого окисления. Повышение температуры во всех случаях усиливало глубокое окисление олефина, что согласуется с экспериментами по этилену, проведенными в нашей лаборатории ранее. Отсутствие продуктов парциального окисления пропилена объяснялось нами характером адсорбированных форм олефина и кислорода на поверхности серебра [1].

[1] Адсорбция и окисление пропилена на серебре в присутствии аммиака.: Дисс. ...канд.хим. наук. -М.РУДН.-1995,162с

**ОКИСЛИТЕЛЬНЫЙ АММОНОЛИЗ 2-МЕТИЛ-5-ЭТИЛПИРИДИНА НА  
ВАНАДИЙТИТАНОКСИДНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ**

**OXIDATIVE AMMONOLYSIS OF 2-METHYL-5-ETHYLPYRIDINE ON  
VANADIUM-TITANIUM OXIDE CATALYST**

Сембаев Д.Х., Саурамбаева Л.И., Воробьев П.Б. и Почтенная В.М.

Sembaev D.Kh., Saurambaeva L.I., Vorobiov P.B. and Pochtennaya V.M.

Институт химических наук МОН РК  
ул. Ш.Уалиханова, 106, Алматы 480100, Казахстан  
Fax: (+7-3272)-91-57-65; E-mail: pochtennaya@yahoo.com

An enthalpy of alkyl group deprotonation was calculated for the 2-methyl-5-ethylpyridine molecule linked through the N-atom with the vanadium cluster modeling the Bronsted acid site on the catalyst surface. Coming from the calculations, higher reactivity of the methyl group in comparison with the ethyl one is in concordance with the experimental kinetic data. Vanadium-titanium catalyst selectivity depends on the  $V_2O_5/VO_2\text{-TiO}_2$  ratio and solid solution composition. In dependence on a catalyst composition the reaction routes can be connected with the transformation of the methyl group or ethyl group into vinyl one with the formation of 2-methyl-5-vinylpyridine. In consequence of that, 3-cyanopyridine or 2-methyl-5-vinyl-, 2-cyan-5-ethyl-, 2-cyan-5-vinyl- and 2,5-dicyanopyridines may be the reaction products.

С использованием кластерного приближения [1] сделана оценка энталпии отрыва протона от  $\alpha$ -углеродного атома алкильных групп молекулы 2-метил-5-этилпиридин (МЭП), связанной с кластерами, моделирующими бренстедовские кислотные центры поверхности катализатора и содержащими тетраэдрически координированные ионы ванадия [2]. Проведенные расчеты показывают, что при взаимодействии молекулы МЭП с протонодонорными центрами катализатора образуется стабильный поверхностный комплекс. Энталпия депротонирования алкильных групп рассчитывалась по разнице полных энергий комплексов, содержащих соответствующие карбанионы и исходный МЭП, связанные через гетероатом азота с протонодонорным центром. Найдено, что для рассмотренных кластеров энталпия отрыва протона от метильной группы заметно меньше, чем аналогичная величина для  $\alpha$ -углеродного атома этильного заместителя. Вычисленные из экспериментальных данных константы скорости отдельных стадий наиболее вероятного механизма окислительного аммонолиза МЭП на ванадийтитановом катализаторе подтверждают более высокую реакционную способность метильной группы.

Вместе с тем, при изменении соотношения  $V_2O_5/VO_2\text{-TiO}_2$ , которое наблюдается в мягких условиях ведения процесса, окислительные превращения МЭП протекают с

## PP-161

участием этильной группы. Основным продуктом реакции становится 2-метил-5-винилпиридин.

Направление реакции окислительного аммонолиза МЭП зависит от соотношения в катализаторе  $V_2O_5$ , твердого раствора  $VO_2-TiO_2$  и состава последнего. При определенном соотношении  $V_2O_5/VO_2-TiO_2$  происходит окислительное отщепление метильной группы молекулы МЭП с образованием практически единственного продукта реакции 3-цианпиридина. Изменение соотношения в пользу  $V_2O_5$  вызывает увеличение активности катализатора, но снижает выход никотинонитрила. Рост концентрации  $V_2O_5$  в катализаторе наблюдается в условиях окислительного аммонолиза, когда исходный МЭП полностью вступает в реакцию. В этом случае окислительным превращениям на ванадийтитановом катализаторе подвергается аммиак с образованием закиси азота. Являясь источником анион-радикалов  $O^\cdot$ , закись азота окисляет  $VO_2$  в твердом растворе до  $V_2O_5$ , что способствует увеличению его содержания и изменению состава твердого раствора. На таком катализаторе происходит окислительный распад образующегося 3-цианпиридина. При уменьшении содержания оксида ванадия (V) в катализаторе и обогащении твердого раствора ионами  $V^{+4}$  направление реакции кардинально меняется, и тогда преобладающими в катализаторе продуктами становятся 2-метил-5-винил-, 2-циан-5-этил-, 2-циан-5-винил- и 2,5-дицианпириидины. Регулирование состава ванадийтитаноксидного катализатора позволяет изменять направления окислительного превращения МЭП.

[1] Хабер Е., Витко М. ЖФХ, 57 (1983) 1091.

[2] Климук Е.Г., Чувылкин Н.Д., Казанский В.Б. Кинетика и катализ, 26 (1985) 589.

**О МЕХАНИЗМЕ РЕАКЦИИ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ  
АММИАКА НА ОКСИДАХ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ ПО ДАННЫМ  
СПЕКТРОКИНЕТИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ**

**LOW TEMPERATURE MECHANISM OF AMMONIA OXIDATION ON  
TRANSITION METAL OXIDES BASED ON SPECTROKINETIC MEASUREMENTS**

**Сильченкова О.Н., Матышак В.А. и Корчак В.Н.**

**Silchenkova O.N., Matyshak V.A. and Korchak V.N.**

Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН

ул.Косыгина, 4, Москва 119991, Россия

Факс: (8-095) 938-21-56; E-mail: matyshak@polymer.chph.ras.ru

By means of IR-spectroscopy "in situ" the reaction of ammonia oxidation over  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  and  $\text{ZnO}$  was studied. It was shown that adsorbed  $\text{NH}_3$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{NO}$  and  $\text{N}_2\text{O}$  are rate-determining intermediates of the reaction over studied oxides. Basing on these results the multi-stage reaction scheme was suggested. Kinetic modelling describe the observed relationships of the ammonia oxidation reaction over studied oxides.

Катализическое окисление аммиака до азота (СКО) является одним из наиболее эффективных способов понижения концентрации аммиака в отходящих газах промышленности. Кроме того, окисление аммиака является нежелательной побочной реакцией в процессе СКВ  $\text{NO}_x$  аммиаком, приводящей к снижению конверсии  $\text{NO}_x$ .

В настоящей работе приводятся результаты исследования механизма реакции окисления аммиака на оксидах переходных металлов -  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ . Основной метод исследования - спектроkinетический – заключался в одновременном измерении скорости превращения поверхностных комплексов с помощью ИК-спектроскопии *in situ* и скорости образования продуктов реакции с помощью хроматографического анализа. Спектроkinетические измерения проводились в интервале температур 150-350 °C.

В условиях реакции на поверхности исследуемых катализаторов с помощью спектроскопии пропускания и диффузного отражения наблюдали полосы поглощения при  $2200 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{ZnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) и  $2080 \text{ cm}^{-1}$  ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), которые были отнесены к колебаниям в поверхностных комплексах  $\text{N}_2\text{O}^{\delta-}$  и  $\text{NO}^{\delta+}$ , соответственно. Кроме того, на  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  наблюдалась п.п. при  $1560 \text{ cm}^{-1}$ , отнесенная к колебаниям в поверхностном комплексе  $\text{NH}_2$ . На всех катализаторах также обнаружен координированный Льюисовскими кислотными центрами аммиак (п.п.  $1610-20 \text{ cm}^{-1}$ ). В продуктах реакции при этом фиксировались  $\text{N}_2\text{O}$  и  $\text{N}_2$ .

## PP-162

Были изучены кинетические закономерности образования и расходования наблюдаемых поверхностных соединений с одновременным измерением скоростей образования продуктов реакции.

Скорость расходования поверхностного соединения удовлетворительно описывалась уравнением 1 порядка  $W=k\Theta$ , где  $k$  – константа скорости расходования поверхностного соединения, а  $\Theta$  - концентрация поверхностного соединения, которую определяли по оптической плотности его полосы поглощения. Коэффициент, связывающий оптическую плотность и концентрацию поверхностного соединения, определяли термодесорбционным методом.

Сравнение скоростей расходования поверхностных соединений и скорости образования продуктов реакции показало, что поверхностный комплекс  $N_2O^{\delta-}$  (п.п.  $2200 \text{ см}^{-1}$ ) является промежуточным в реакции окисления аммиака на  $ZnO$  и  $Fe_2O_3$ , а координированный  $NH_3$  ( $1620 \text{ см}^{-1}$ ) и поверхностный комплекс  $NO^{\delta+}$  (п.п.  $2080 \text{ см}^{-1}$ ) являются промежуточными в реакции на  $Cr_2O_3$ .

С учетом этих результатов, а также литературных данных [1-5], предложена стадийная схема для описания процесса низкотемпературного окисления аммиака на оксидах металлов. На основе предложенной схемы были проведены расчеты концентраций продуктов реакции и заполнений поверхности промежуточными соединениями в зависимости от состава реакционной смеси. В качестве опорных значений констант скоростей использовали величины, полученные из нестационарных опытов. Результаты расчетов показали, что в рамках предложенной схемы удается удовлетворительно описать наблюдаемые экспериментально кинетические закономерности реакции окисления аммиака на исследованных оксидах.

### Литература

- [1] J.J.P.Bierman, F.J.J.G.Janssen, J.R.H.Ross. Appl.Catal., 86, 165 (1992).
- [2] M. Schraml-Marth, A. Wokaun, H.E.Curry-Hyde and A.Baiker. J.Catal., 133, 431 (1992).
- [3] G.Ramis, L.Yi, G.Busca, M.Turco, E. Kotur and R. Willey. J.Catal., 157, 523 (1995).
- [4] M.Amblard, R. Burch and B.W.L.Southward..Catal.Today, 59, 365 (2000).
- [5] L.Lietti, G.Ramis, G.Busca, F.Bregani, P.Forzatti. Catal.Today, 61, 187 (2000).

**PARTIAL OXIDATION OF METHANE TO SYNTHESIS GAS OVER SUPPORTED  
MIXED OXIDES CONTAINING Ni AND Pt**

**ПАРЦИАЛЬНОЕ ОКИСЛЕНИЕ МЕТАНА В СИНТЕЗ-ГАЗ НА НАНЕСЕННЫХ  
СМЕШАННЫХ ОКСИДАХ, СОДЕРЖАЩИХ НИКЕЛЬ И ПЛАТИНУ**

Simakov A.V., Pavlova S.N., Sazonova N.N., Sadykov V.A., Snegurenko O.I.,  
Rogov V.A., Parmon V.N., Zolotarskii I.A., Kuzmin V.A. and Moroz E.M.

Симаков А.В., Павлова С.Н., Сазонова Н.Н., Садыков В.А., Снегуренко О.И.,  
Рогов В.А., Пармон В.Н., Золотарский И.А., Кузьмин В.А. и Мороз Э.М.

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

The catalytic partial oxidation of methane (POM) to syngas at short contact times is an alternative process to the conventional steam reforming of natural gas. Two main proposed reaction mechanisms have been reported in the literature. The first one involves complete oxidation of methane to CO<sub>2</sub> and water followed by reforming reactions to CO and H<sub>2</sub> whereas the second one is the pyrolysis of methane in which CO and H<sub>2</sub> are formed as primary reaction products. The first route favours hot spots and steep temperature gradients especially at the inlet of the catalyst bed. To prevent these undesirable effects and to ensure kinetically controlled high yields of syngas the catalysts providing the high rate of methane conversion through the second route are necessary for the process. Supported lanthanum nickelates and cobaltites of perovskite type promoted by small amounts of precious metals were shown to be more active and stable catalysts in this process than supported precious metals [1]. A high oxygen mobility in fluorite-like CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> solid solutions helps to ensure an efficient performance of Pt supported on monolithic corundum in POM [2]. In order to elucidate the role of each catalyst component in POM proceeding via one or other route, in this work the activity of Pt, Ni, lanthanum nickelate with and without Pt supported on corundum carrier either pure or promoted with CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> were studied.

The catalysts were prepared by impregnation of microspheric  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a diameter of 100  $\mu\text{m}$ ) with necessary salt solutions followed by drying and calcination at 900°C. The catalysts were studied by XRD and TPR. The catalysts were tested in the POM at atmospheric pressure in a continuous flow quartz reactor at 900°C (contact time equals to  $2 \cdot 10^{-3}$  and  $30 \cdot 10^{-3}$  s). The methane content in the feed gases was 1 vol. %. The oxygen content was varied within 0.01 – 0.5 vol. % range (helium balance).

According to XRD, in the initial samples promoted with cubic solid solutions of CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> lanthanum nickelate phase either pure or promoted with Pt corresponds to perovskite of the hexagonal structure. The addition of Pt favours the increase of its lattice parameters depending on Pt concentration. The TPR results show that the redox properties of catalysts depend on the composition of CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> solid solutions and La-Ni-Pt perovskites.

## PP-163

The initial activity of catalysts depends on both the catalysts composition and the procedures of the samples pretreatment before the kinetic study. Hence, secondary support based on cerium-zirconium oxides was shown to stabilize the catalysts performance in the reaction conditions.

The reduced catalysts without Pt addition possess the highest initial activity and selectivity to syngas. The initial activity of oxidized samples correlates with their reducibility studied by TPR. The values of the reaction rate and selectivity to CO and H<sub>2</sub> change with the time-on-stream. The activity decline is the most pronounced for the samples containing only Ni. Ni introduced into the catalyst as lanthanum nickelate is less reducible but his activity is more stable in the POM reaction. The addition of Pt leads to the increase of the catalysts stability. The obtained unsteady-state kinetic data imply that Ni favours the primary CO and hydrogen production via methane pyrolysis whereas Pt favours the route involving complete oxidation of methane followed by reforming reactions.

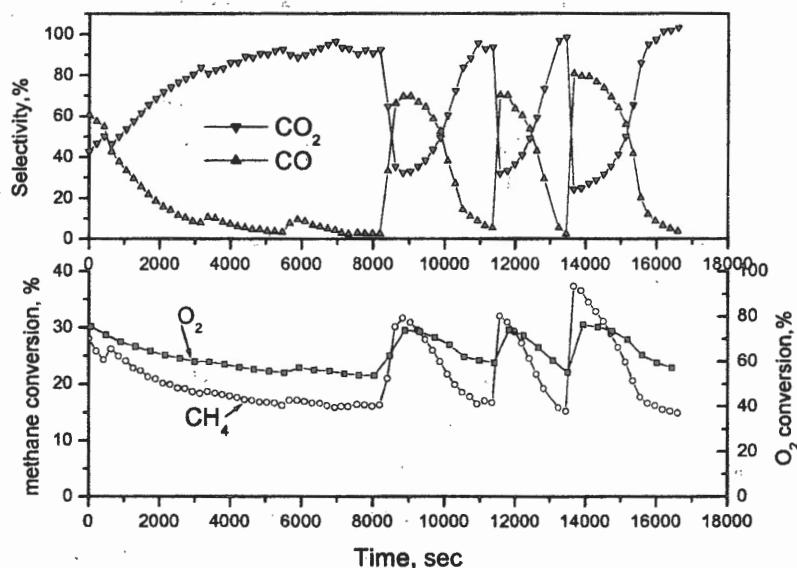


Fig. 1. Oscillations over prerduced La-Ni-Pt-O/Ce-Zr-O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst

The spontaneous oscillations of the reaction rate and selectivity depending on the catalysts composition/pretreatment were observed in some cases. The typical curves obtained for the Pt-La-Ni-O/Ce-Zr-O/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalyst are illustrated in Fig.1. The nature of oscillations observed is discussed taking into account the intrinsic properties of the catalysts.

### References

- [1] S.N. Pavlova, V.A. Sadykov, N.F. Saputina, V.I. Zaikovskii, A.V. Kalinkin, G.N. Kustova, S.V. Tsybulya, I.A. Zolotarskii, R.V. Bunina, and S.F. Tikhov. CHISA-98, Summaries, 2, P7.24, 72.
- [2] S.N. Pavlova, V.A. Sadykov, V.N. Parmon, I.I. Bobrova, I.A. Zolotarskii, V.A. Kuzmin, A. N. Salanov, R. V. Bunina, N. F. Saputina, O. I. Snegurenko, Z. Yu. Vostrikov, EUROPACAT, September, 2001, Abstracts, Book 4, 5-0-04.

**МЕХАНИЗМ И КИНЕТИКА СРЕДНЕТЕМПЕРАТУРНОГО  
ВОССТАНОВЛЕНИЯ ХРОМИТА МЕДИ ВОДОРОДОМ**

**MECHANISM AND KINETICS OF THE COPPER CHROMITE MEDIUM  
TEMPERATURE REDUCTION BY HYDROGEN**

**Сименцова И.И., Хасин А.В., Давыдова Л.П. и Юрьева Т.М.**

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

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

Просп. Акад. Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090, Россия

Tel.: 34 41 09; Fax: (+7-3832) 34 30 56; E-mail: Yurieva@catalysis.nsk.su

The peculiarities of the mechanism and kinetics of copper chromite reductive activation with hydrogen has been revealed, for the case of activation conditions, which provide the activity in hydrogenation reactions.

Вопросы механизма и кинетики восстановления медьсодержащих оксидов представляют интерес для разъяснения природы поверхности, активной в реакциях гидрирования. В этом отношении значительный интерес представляет восстановление водородом в области средних температур (423-623 К) хромита меди,  $\text{CuCr}_2\text{O}_4$ , который является практически важным и модельным катализатором разнообразных реакций. Ранее показано [1], что хромит в результате восстановления водородом при 423-593 К приобретает катализическую активность в отношении реакции гидрирования ацетона в изопропиловый спирт. Одновременно с помощью структурных методов был открыт особенный механизм процесса восстановления хромита меди водородом в области средних температур [1-3]. Этот механизм заключается в окислительно-восстановительном замещении атомов Cu(II) в хромите водородом при сохранении шпинелевой структуры хромита. В результате такого процесса атомы Cu(II) параллельно превращаются в атомы  $\text{Cu}^0$ , выделяющиеся на поверхности шпинели в виде эпитаксиально связанных с ней кристаллитов, и атомы Cu(I), перемещающиеся в октаэдрические междоузлия, а атомы водорода превращаются в протоны, располагающиеся в тетраэдрических междоузлиях шпинели. Последняя, очевидно, является соединением переменного состава и может рассматриваться как кислый хромит меди -  $\text{Cu(II)}_{(1-y)}\text{Cu(I)}_{y_2}\text{H}^{+}_{(2y_1+y_2)}\text{Cr}_2\text{O}_4$ , где  $y_1$  и  $y_2$  степени превращения Cu(II) в  $\text{Cu}^0$  и Cu(I), соответственно, и  $y = y_1 + y_2$ .

В настоящем сообщении на основе результатов адсорбционно-кинетических исследований при 443-623К, частично уже опубликованных [4-6], показано, что реакция восстановления хромита меди включает последовательно осуществляющиеся

## PP-164

макроскопические этапы, которые можно называть реакциями поверхностного и объемного восстановления хромита меди. Кинетика и механизм этих реакций отличаются существенными признаками: реакция поверхностного восстановления хромита протекает приблизительно в равной степени по двум механизмам: 1) по механизму окислительно-восстановительного замещения атомов Cu(II) в хромите водородом; 2) по механизму удаления кислорода из хромита с образованием воды, тогда как реакция объемного восстановления хромита осуществляется по первому из названных механизмов.

Реакция восстановления поверхности носит автокаталитический характер, свидетельствующий о протекании процесса через промежуточную стадию диссоциативной адсорбции водорода на атомах металлической меди  $Cu^0$ , образующихся в результате реакции. Эта реакция имеет топохимический характер в том смысле, что она осуществляется на границе раздела поверхность исходного вещества (хромита) – поверхность продукта (металлической меди).

Последующий процесс объемного восстановления протекает через стадию миграции адсорбированного водорода в объем хромита. При 523-573 К и давлениях водорода ~1 атм в ходе восстановления на поверхности шпинелевой структуры происходит образование и рост трехмерных кристаллитов меди, и в течение всего процесса значительная часть поверхности хромита сохраняется доступной для миграции атомов водорода в объем хромита. Реакция объемного восстановления хромита меди не имеет топохимического характера и протекает подобно реакциям в жидкостях и газах. Полученные результаты позволяют предположить, что лимитирующими стадиями объемного восстановления хромита меди являются окислительно-восстановительные процессы взаимодействия Cu(II) с растворенными атомами водорода – параллельные реакции восстановления Cu(II) до  $Cu^0$  и Cu(I). Эти реакции имеют первый порядок по Cu(II) и второй порядок по растворенному водороду.

### Литература

- [1] О.В.Макарова, Т.М.Юрьева, Г.Н.Кустова, А.В.Зиборов, Л.М.Плясова, Т.П.Минюкова, Л.П.Давыдова, В.И.Зайковский: Кинетика и катализ, 34, 681 (1993).
- [2] T.M.Yurieva, L.M.Plyasova, O.V.Makarova, T.A.Krieger: J. Mol. Catal. A: Chemical 113, 455 (1996).
- [3] Л.М.Плясова, Л.П.Соловьева, Т.А.Кригер, О.В.Макарова, Т.М.Юрьева: Кинетика и катализ, 37, 622 (1996).
- [4] A.V.Khasin, I.I.Simentsova, T.M.Yurieva: React. Kinet. Catal. Lett., 52, 113 (1994).
- [5] I.I.Simentsova, A.V.Khasin, T.M.Yurieva: React. Kinet. Catal. Lett., 58, 49 (1996).
- [6] А.В.Хасин, И.И.Сименцова, Т.М.Юрьева: Кинетика и катализ, 41, 310 (2000).

**ОКИСЛЕНИЕ ФЕНОЛА ЗАКИСЬЮ АЗОТА – НОВЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ  
ДИГИДРОКСИБЕНЗОЛОВ**

**PHENOL OXIDATION WITH NITROUS OXIDE – NEW WAY FOR  
DIHYDROXYBENZENE PREPARATION**

**Соболев В.И., Иванов Д.П. и Панов Г.И.**

**Sobolev V.I., Ivanov D.P. and Panov G.I.**

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
Новосибирск 630090, Россия  
E-mail: sobolev@catalysis.nsk.su

The gas-phase oxidation of phenol-benzene mixtures with nitrous oxide over ZSM-5 zeolite catalysts was studied. Concurrent proceeding of benzene to phenol and phenol to dihydroxybenzenes (DHB) oxidation was shown, their relative rates depending on the phenol to benzene ratio in the feed. Effect of temperature and contact time on DHB productivity, N<sub>2</sub>O selectivity and DHB isomers distribution was also studied.

Дигидроксибензолы (пирокатехин, резорцин, гидрохинон) относятся к числу важнейших полуупродуктов органического синтеза. Существующие методы их получения далеко несовершенны и основаны, в основном, на жидкофазном окислении фенола пероксидом водорода. Значительный интерес представляло бы создание газофазного процесса окисления фенола, где в качестве перспективного окислителя могла бы служить закись азота. Известно, что использование N<sub>2</sub>O оказалось весьма эффективно в реакции прямого окисления бензола в фенол. Для этой реакции предложены новые катализаторы, подробно исследован механизм [1]. В тоже время для аналогичной реакции окисления фенола в дигидроксибензолы можно найти лишь краткие сведения о возможности протекания такой реакции. Это связано, с одной стороны, с методической сложностью исследования этой реакции в газовой фазе. С другой стороны, обусловлено быстрой дезактивацией используемых катализаторов и низкой селективностью по закиси азота.

Один из эффективных приемов, который позволил значительно уменьшить коксообразование при окислении бензола в фенол, это проведение реакции в большом избытке бензола [2]. В этом случае бензол играет роль не только исходного реагента, но одновременно и компонента, который позволяет в несколько раз увеличить теплоемкость реакционной смеси. Это уменьшает возможность неконтролируемых перегревов, подавляет побочные реакции и увеличивает стабильность катализатора. Однако использование этого подхода в случае фенола является затруднительным, так

## PP-165

как большой избыток фенола в реакционной смеси предполагает его многократную рециркуляцию, осуществление которой несравненно труднее, чем рециркуляция бензола.

В настоящей работе исследована возможность окисления фенола в дигидроксибензолы в избытке не фенола, а бензола. В такой реакционной смеси, наряду с окислением фенола в DHB, протекает и реакция окисления бензола в фенол:



Относительная скорость этих реакций определяется соотношением между фенолом и бензолом в исходной смеси и может варьироваться в широких пределах.

Эксперименты проводились в проточном реакторе с полным хроматографическим on-line анализом продуктов реакции. В качестве катализатора использовался цеолит FeZSM-5, предварительно активированный путем гидротермальной обработки при 700°C. Исходная смесь состояла из 50 мол.% бензола, 5 мол.% закиси азота и фенола, концентрация которого варьировалась от 0 до 6.7 мол.%. Показано, что увеличение концентрации фенола в исходной смеси приводит к значительному росту производительности по дигидроксибензолам, которая при 6.7 мол.% фенола составляла 2 ммол. DHB на грамм катализатора в час. Кроме того, исследовано влияние условий проведения реакции, температуры реактора и времени контакта, на основные характеристики реакции: производительность по DHB, селективность по N<sub>2</sub>O, а также распределение изомеров DHB.

[1] G.I. Panov, A.K. Uriarte, M.A. Rodkin, V.I. Sobolev, Catal. Today 41 (1998) 365.

[2] G.I. Panov, A.S. Kharitonov, G.A. Sheveleva, US Patent 5,756,861 (1998).

**ИЗУЧЕНИЕ *IN SITU* СТРОЕНИЯ И СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ МОДЕЛЬНЫХ  
ПОЛИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ**

**THE INVESTIGATION *IN SITU* OF THE SURFACE STRUCTURE AND  
PROPERTIES OF THE MODEL MULTIMETALLIC CATALYSTS**

**Соколова Н.П.  
Sokolova N.P.**

Институт физической химии РАН  
Ленинский пр., 31, Москва, Россия  
Факс: 952 53 08; E-mail: glazunov@lmm.phyche.msk.su

The paper deals with the results of the investigation *in situ* of the RhCoIr, RhPdCu, RhPdAg, RhPdAu surface structure and properties by means of the infrared spectroscopy of the chemisorbed CO. According to the X-ray and electron microscopy data the particle size is 1,8-16 nm. It is shown that the surface of multimetallic catalysts is heterogeneous. The particles of individual components except Rh and Cu are absent. The heteronuclear clusters containing three different metallic atoms are not formed. It is noteworthy that earlier we determined that the surface bimetallic catalysts include the  $M_xM_y$  clusters. In the case of multimetallic systems the enrichment by Rh, Cu and bimetallic clusters containing Rh is observed.

Строение поверхности полиметаллических катализаторов представляет несомненный интерес как в научном (хорошие модели для развития теоретических концепций в хемосорбции и катализе), так и в практическом отношении.

Целью данной работы было изучение строения поверхности RhPdCu, RhPdAg, RhPdAu и RhCoIr систем методами ИК-спектроскопии хемосорбированной тест-молекулы(CO) в интервале температур 25-500°C и давлений  $10^4$ -50 тор. В качестве носителей использовались аэросил и оксид алюминия. Начальные стадии формирования катализаторов исследовались методом ЭДСО, а также термографически. Размер частиц определялся методом рентгенографии. Кроме того, детально изучались возможности применения монооксида углерода в качестве тест-молекулы для исследования сложных катализаторов.

Анализ полученных данных показал, что в отличие от ранее исследованных нами биметаллических систем на основе этих же элементов трехкомпонентные катализаторы не образуют гетероядерных кластеров, содержащих три различных металлических атома. В данном случае имеет место обогащение поверхности либо родием, либо биметаллическими частицами, содержащими родий. Это является общим свойством

## PP-166

данных систем. Однако каждый из полиметаллических катализаторов имеет и свои особенности.

Сочетание трех металлов Co, Rh и Ir не приводит к усложнению поверхности по сравнению с биметаллическими системами RhCo, RhIr и IrCo. Присутствие кобальта несколько подавляет хемосорбционную способность образца RhCoIr по отношению к CO. Часть атомов родия, не участвующих в образовании биметаллических частиц RhIr, взаимодействует с недовосстановленным кобальтом с образованием  $Rh^{8+}$ -центров, способных координировать две молекулы CO. Наблюдается обогащение поверхности частицами  $Rh_xIr_y$ .

Система RhPdAu в зависимости от условий проведения десорбции CO обогащается либо  $Rh^0$ , либо  $Rh^{8+}$ -центраторами.

Особенностью катализаторов RhPdAg является наличие на их поверхности двух видов центров  $Rh^{8+}_{I}$  и  $Rh^{8+}_{II}$ , которые участвуют в образовании двух различных дикарбониальных форм CO, что, вероятно, связано с влиянием атомов серебра на родиевые центры. По-видимому, эти центры соответствуют атомам родия, расположенным на поверхности частиц PdAg. В этом случае сохраняется низкая плотность атомов родия и их координационная ненасыщенность.

В системе RhPdCu имеются участки, обогащенные родием, и места, на которых отмечается сегрегация меди. Наличие в катализаторе палладия не снижает активности родия по отношению к CO и не подавляет сегрегацию меди. Металлические частицы обогащены родием, влияние палладия проявляется косвенным образом через слои, непосредственно прилегающие к поверхности.

Таким образом, проведенное исследование позволило установить строение поверхности сложных металлических катализаторов, обнаружить в них взаимное влияние компонентов и определить условия, при которых взаимодействие CO с изученными системами не приводит к их изменению в результате хемосорбции. Последнее обстоятельство позволяет использовать монооксид углерода в качестве тест-молекулы.

**CATALYSIS OF THE AQUEOUS ALKALI ETHYLENE GLYCOL OXIDATION  
BY SIBUNIT SUPPORTED PALLADIUM**

**КАТАЛИЗ ВОДНО-ЩЕЛОЧНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ  
ПАЛАДИРОВАННЫМ СИБУНИТОМ**

**Staroverov D.V., Varlamova E.V. and Shvets V.F.**

**Староверов Д.В., Варламова Е.В., и Швец В.Ф.**

Mendeleev Russian University of Chemical Technology

Miusskaya sq. 9, Moscow 125047, Russia

Tel: (095) 978-95-54; Fax: (+7-095) 973-31-36; E-mail: stardv@muctr.edu.ru

Kinetics of aqueous alkali ethylene glycol oxidation on sibunit supported palladium catalyst was investigated. Kinetic model incorporating description of the substrate oxidation in terms of Langmuir-Hinshelwood kinetics and description of reversible over-oxidation of metal catalyst surface in terms of subsurface oxygen formation is proposed. Important role of alkali for over-oxidized catalyst reactivation is indicated.

Oxidation of alcohols and carbohydrates in aqueous alkali solutions with oxygen on supported noble metals has received attention in the recent years as a method of preparation of valuable products and intermediates for fine chemistry. These reactions are environmentally friendly, especially with respect to oxidations with stoichiometric oxidizing agents, and can be performed with high selectivity under mild operating conditions.

Oxidation of ethylene glycol to glycolic acid on sibunit supported palladium catalyst was investigated. It was indicated that this reaction occurs in parallel with catalyst deactivation similarly alcohols' oxidation [1-3]. Deactivation is reversible, therefore reaction rate asymptotically evolved into constant value when reaction is performed under pseudo-zero orders condition.

Volumetric data were used for modelling of intrinsic kinetic regime of ethylene glycol oxidation. The kinetic model incorporate superficial oxidation of substrate and reversible deactivation of metal catalyst surface. Glycol oxidation rate is modelled by terms of Langmuir-Hinshelwood kinetics. Catalyst deactivation known as "over-oxidation" is considered as the result of slow oxidation of metal surface layer with adsorbed oxygen, namely formation of subsurface oxygen. Correspondingly, catalyst reactivation is described as the reduction of metal surface layer, i.e. subsurface oxygen reaction with adsorbed glycol or intermediate. It was established the important role of alkali for catalyst reactivation.

**References**

- [1] T. Mallat and A. Baiker, Catal. Today, 19 (1994) 247.
- [2] M. Besson and P. Gallezot, Catal. Today, 57 (2000) 127.
- [3] J.H.J. Kluytmans et al., Catal. Today 57 (2000) 143.

ЭВОЛЮЦИЯ СОСТОЯНИЙ ЖЕЛЕЗА И ОБРАЗОВАНИЕ  $\alpha$ -ЦЕНТРОВ  
ПРИ АКТИВАЦИИ ЦЕОЛИТОВ FeZSM-5

EVOLUTION OF IRON STATES AND FORMATION OF  $\alpha$ -SITES UPON  
ACTIVATION OF FeZSM-5 ZEOLITES

Староконь Е.В., Дубков К.А., Ованесян Н.С.\*, Штейнман А.А.\* и Панов Г.И.  
Starokon E.V., Dubkov K.A., Ovanesyan N.S.\*, Shteynman A.A.\* and Panov G.I.

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

\*Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия

Fax: (007) 3832 343056/3766/4687; E-mail: starokon@catalysis.nsk.su

Цеолиты являются уникальными матрицами для стабилизации малых комплексов металлов, которые часто проявляют необычные каталитические свойства. Ярким примером этого являются комплексы железа, стабилизированные в матрице цеолита ZSM-5 и названные  $\alpha$ -центрами, которые способны с высокой эффективностью катализировать реакции селективного окисления закисью азота,  $N_2O$  [1]. Согласно данным Мессбауэрской спектроскопии [2], в состав  $\alpha$ -центров входят ионы  $Fe^{2+}$ .

В данной работе методом Мессбауэрской спектроскопии *in situ* исследовано влияние высокотемпературной активации на эволюцию состояний железа, введенного различными способами в матрицу цеолита ZSM-5. Показано, что активация (прокалка на воздухе, в вакууме или в присутствии паров воды) вызывает интенсивное самовосстановление железа, которое приводит к образованию двух типов комплексов  $Fe^{2+}$ , включающих в себя более 50% от общего содержания металла. Образовавшиеся ионы  $Fe^{2+}$  устойчивы к действию  $O_2$ , но обратимо окисляются в  $Fe^{3+}$  в присутствии  $N_2O$ , образуя при этом активную форму кислорода ( $\alpha$ -кислород), придающую цеолитам FeZSM-5 уникальные каталитические свойства в реакциях окисления.

После координационного насыщения молекулами  $H_2O$  Мессбауэрские спектры обоих комплексов железа становятся идентичными и их параметры совпадают со спектрами биядерных комплексов железа в активном центре ферментов метан-монооксигеназ. Количественное сопоставление числа атомов  $\alpha$ -кислорода с числом атомов Fe, участвующих в redox переходе, позволило установить ядерность  $\alpha$ -центров.  $\alpha$ -Центры представляют собой биядерные комплексы, в которых каждый атом Fe способен связывать  $\alpha$ -кислород.

[1] G. I. Panov, A. S. Kharitonov, V. I. Sobolev, *Appl. Catal.* 98, 1 (1993).

[2] N. S. Ovanesyan, A.A. Steinman, V.I. Sobolev, K.A. Dubkov, G.I. Panov, *Kinet. Katal.* 39, 863 (1998).

**МЕХАНИЗМ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ВОДОРОДА С  
 $\alpha$ -КИСЛОРОДОМ НА ЦЕОЛИТЕ FeZSM-5**

**MECHANISM OF HYDROGEN INTERACTION WITH  $\alpha$ -OXYGEN OVER  
FeZSM-5 ZEOLITES**

**Староконь Е.В., Дубков К.А., Паукштис Е.А., Володин А.М. и Панов Г.И.**

**Starokon E.V., Dubkov K.A., Paukshnis E.A., Volodin A.M. and Panov G.I.**

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия  
Fax: (007) 3832 343056/3766/4687; E-mail: starokon@catalysis.nsk.su

Исследование активных поверхностных форм кислорода и их реакционной способности важно для выяснения механизма каталитических реакций парциального окисления. В этой связи большой интерес представляют Fe-содержащие цеолиты ZSM-5, которые являются эффективными катализаторами реакции прямого окисления бензола в фенол закисью азота ( $N_2O$ ) [1]. Каталитические свойства цеолитов в этой реакции связаны с присутствием так называемых  $\alpha$ -центров, представляющих собой комплексы железа, стабилизированные в матрице цеолита ZSM-5. При разложении  $N_2O$  эти центры способны фиксировать необычную форму поверхностного кислорода, названную  $\alpha$ -кислородом:



Высокая концентрация и устойчивость  $\alpha$ -кислорода на поверхности цеолита позволили исследовать реакционную способность этой формы в отношении различных молекул и установить ее участие в реакции окисления бензола. Уже при комнатной температуре  $\alpha$ -кислород окисляет различные углеводороды, включая метан и бензол, с селективным образованием гидроксилированных продуктов [2].

В данной работе с использованием кинетических и изотопных методов исследован механизм модельной реакции взаимодействия водорода с  $\alpha$ -кислородом. Изучение кинетики реакции в широкой области низких температур (от  $+20^\circ$  до  $-100^\circ$ C) показало, что реакция протекает с очень низкой энергией активации, величина которой составляет 3.3 ккал/моль.

Поверхностные продукты реакции исследованы методом ИК-спектроскопии *in situ*. Показано, что взаимодействие водорода с  $\alpha$ -кислородом сопровождается разрывом связи в молекуле  $H_2$  с образованием на поверхности цеолита новых OH-групп (п.п. 3635 and 3673  $\text{cm}^{-1}$ ), в состав которых входят атомы  $\alpha$ -кислорода.

## **PP-169**

Диссоциативный тип механизма согласуется со стехиометрическим отношением количества реагирующего  $H_2$  и  $\alpha$ -кислорода, которое близко к 1:2. Реакция протекает с большим кинетическим изотопным эффектом ( $k_H/k_D$ ), величина которого изменяется от 3.9 до 41 при понижении температуры от +20 до -100°C. Большой изотопный эффект подтверждает, что аналогично окислению метана [3], лимитирующая стадия реакции включает разрыв связи в молекуле  $H_2$ .

### **Литература**

- [1] G.I.Panov, A.S.Kharitonov, V.I.Sobolev, Appl. Catal. A, 98 (1993) 1.
- [2] M.A. Rodkin, V.I. Sobolev, K.A. Dubkov, N.H. Watkins, G.I. Panov, Proc. 12<sup>th</sup> Int. Congr. on Catalysis, Stud. Surf. Sci. Catal., 130 (2000) 875-880.
- [3] K.A. Dubkov, V.I. Sobolev, E.P. Talsi, M.A. Rodkin, N.H. Watkins, A.A. Shteinman, G.I. Panov, J. Molec. Catal., 123 (1997) 155-161.

## FTIR STUDY OF STERICALLY EXCITED STATES OF ADSORBED MOLECULES

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТЕРИЧЕСКИ ВОЗБУЖДЕННЫХ СОСТОЯНИЙ  
АДСОРБИРОВАННЫХ МОЛЕКУЛ МЕТОДОМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ С  
ПРЕОБРАЗОВАНИЕМ ФУРЬЕ**

**Storozhev P.Yu., Areán C. Otero\*, Palomino G. Turnes\*, Mentruit M. Peñarroya\*,  
Delgado M. Rodriguez\* and Tsyganenko A.A.**

Fock Institute of Physics, St. Petersburg State University, St. Petersburg 198504, Russia

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

\*Departamento de Química, Universidad de las Islas Baleares, 07071 Palma de Mallorca, Spain

Recent IR data are summarised, indicative of the existence of surface complexes with several energetically non-equivalent structures. Complexes with not the most favorable geometry could co-exist with common adsorption, but may have unusual chemical properties and reactivity. The isomerisation energy, referred to here as the energy of steric excitation could be rather high and comparable with the activation energy of some catalytic reactions.

Thus, CO is able to form both C-bonded and O-bonded adducts with extra-framework cations in alkali-exchanged zeolites [1,2]. The two species account for two IR bands of C–O stretching vibrations. The high-frequency (HF) band belongs to the more stable C-bonded species, while the weak LF band is due to O-bonded adducts. Later on, studies at variable temperature provided evidence that CO manifests the same amphipathic ability in hydrogen bonding with bridged acidic Si(OH)Al groups of zeolites [3], and silica silanol groups [4] forming both OH·CO and OH·OC species.

From the corresponding van't Hoff plots, the energy of isomerisation between the two forms could be calculated, while simultaneous pressure measurements enable the isosteric heat of adsorption to be obtained. Attempts are in progress to estimate the activation barrier for CO-OC isomerisation.

For CaY and Li-ZSM-5 zeolites [5], interaction of two molecules with the same cation was established. In this case, formation of M(CO,OC) species with one O-bonded molecule also occurs, where mutual interaction between two ligands strongly affects the energetic parameters and IR spectra of the system.

Besides CO, the ability to form surface complexes having different energy was established for dissociative adsorption of HD on ZnO. Our recent data show that thiophene adsorbed on silanol groups or on acidic hydroxyls of zeolites can also form two kind of complexes, bonded via the sulphur atom or  $\pi$ -electrons. Effect of this phenomenon on adsorbed thiophene reactivity is under investigation.

#### **References**

- [1] C. Otero Areán, A.A. Tsyganenko, E. Escalona Platero, E. Garrone and A. Zecchina, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 37 (1998) 3161.
- [2] A.A. Tsyganenko, E. Escalona Platero, C. Otero Areán, E. Garrone and A. Zecchina, *Catal. Lett.*, 61 (1999) 187.
- [3] C. Otero Areán, A.A.Tsyganenko, O.V. Manoilova, G. Turnes Palomino, M. Peñarroya Mentruit, E. Garrone. *Journal of the Royal Soc. Chem., Chemical Communications*. 2001, p.455-456.
- [4] C. Otero Areán, G. Turnes Palomino, M. Peñarroya Mentruit, E. Garrone, P.Yu. Storozhev, A.A. Tsyganenko. 5th Eur. Congr. Catal., EuropaCat-5. Limerick, Ireland, 2001, Abstr. Book 2. 21-P-12.
- [5] C. Otero Areán, O.V. Manoilova, M. Rodriguez Delgado, A.A. Tsyganenko and E. Garrone. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2001, 3, 4187- 4188.

**THE NEW MECHANISM OF CATALYTIC OXIDATION OF LIGNIN INTO  
VANILLIN**

**НОВЫЙ МЕХАНИЗМ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ ЛИГНИНА В  
ВАНИЛИН**

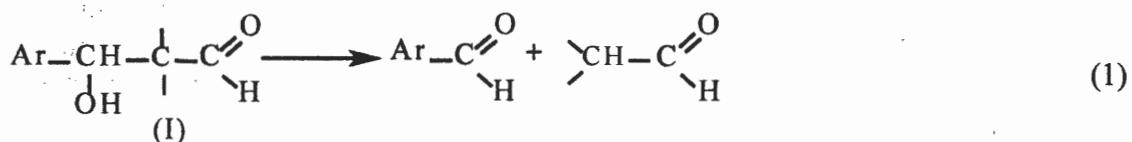
**Tarabanko V.E., Petukhov D.V. and Kuznetsov B.N.**

**Тарабанько В.Е., Петухов Д.В. и Кузнецов Б.Н.**

Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS  
Akademgorodok, Krasnoyarsk 660036, Russia  
Fax (+7-3912) 43 93 42; E-mail: veta@krsk.info

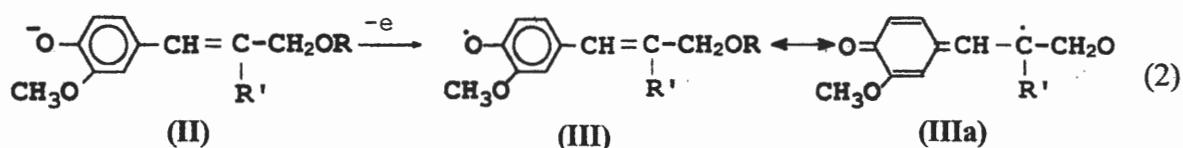
The new mechanism of oxidative destruction of lignins is proposed. It begins from the well-known step of removing electron from the phenolate oxygen atom followed by the steps of oxidation of the side-chain  $\gamma$ -carbon atom producing quinone methide and then the substituted coniferyl aldehyde. The latter cleaves into vanillin by the known mechanism of retroaldol destruction. Experimental facts supported the mechanism are obtained and discussed.

Alkaline oxidation of lignins could be applied for ecologically benign pulping and bleaching and for the vanillin and syringaldehyde production. Vanillin is produced with high yields only in the alkaline media ( $\text{pH} > 12$ ) at the temperature  $\geq 160^\circ\text{C}$ , and the mechanism of its formation is widely discussed [1-2]. The first suggestion on the mechanism of vanillin formation was postulated by Hibbert for the process of nonoxidative alkaline hydrolysis of lignosulphonates [3]. It includes the cleavage of  $\alpha,\beta$ -carbon-carbon bonds by alkali-promoted retroaldol reaction:



where Ar is 3-methoxy-4-phenoxy anion. This mechanism explains both the necessity of strong alkaline media to produce vanillin and formation of the main byproduct, acetovanillon, as a result of similar retroaldol reaction of  $\alpha$ -keto- $\gamma$ -hydroxypropane structure [1].

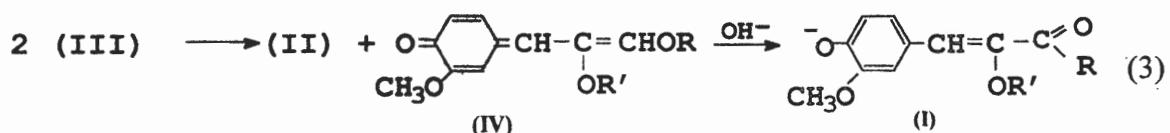
Different oxidants (nitrobenzene, copper oxide, oxygen with catalysts) increase the vanillin yield in the alkaline media from 5 % without oxidants up to 35 - 64 wt. % [1-4]. The oxidation begins with the abstraction of an electron from the phenolate oxygen that produces quinone methide radical (III) - (IIIa):



The existing hypotheses on the further transformations of the radical (III) - (IIIa) widely vary. Nevertheless, nobody made an attempt to combine stages (1) and (2), and, thus, to explain convincingly the fact of acetovanillon formation and a role of alkali in the processes of selective oxidation of lignin into vanillin. The main goal of the paper is to formulate and to support experimentally such mechanism of the process.

To demonstrate the principal role of  $\gamma$ -carbon atom of phenylpropene unit in the formation of vanillin several experiments were carried out, and results were as follow: the selectivities of oxidation of guayacylethylene and isoeugenol were compared, and the observed distinguish confirms the principal role of  $\gamma$ -carbon atom in the process of vanillin formation; coniferyl aldehyde is registered by GC-MS method as the intermediate in oxidizing eugenol; the role of retroaldol reaction (1) in the oxidative processes was supported by comparison of the kinetic data of the vanillin formation in the lignosulfonates oxidation and the retroaldol cleavage of the vanillideneacetone [4].

The data obtained permit to formulate the new mechanism of oxidation of lignin into vanillin combining the reactions (1) and (2) [4]. According to the mechanism,  $\gamma$ -carbonyl group of phenylpropene unit is formed as a result of disproportion of quinone methide radical (III) into quinone methide followed by nucleophilic addition of hydroxide ion:



In this way, the consequence of well-known reactions (3) combines the steps of oxidation (2) and retroaldol cleavage (1), and the mechanism formulated (1) - (3) is independent of the nature of oxidant, implies the necessity of strong alkaline media, explains formation of acetovanillone as byproduct, and therefore eliminates the contradictions mentioned above.

The role of copper catalysts in the process is discussed.

The financial support from the Krasnoyarsk Region Science Foundation (grant 10F131C) is greatly acknowledged.

### References

- [1] K. Kurschner, Zh. prikladn. khimii (USSR). 28 (1955) 956.  
 [2] T.P. Schultz, M.C. Templeton, Holzforschung. 40 (1986) 93.  
 [3] G.H. Tomlinson, H.J. Hibbert, Am. Chem. Soc. 58 (1936) 348.  
 [4] V.E. Tarabanko, Yu.V. Hendogina, D.V. Petuhov, React. Kinet. Catal. Lett. 69 (2000) 361.

КОМПЬЮТЕРНАЯ ПРОГРАММА CHEMNET: ГЕНЕРАЦИЯ И АНАЛИЗ  
ВОЗМОЖНЫХ МЕХАНИЗМОВ СИНТЕЗА ФИШЕРА-ТРОПША  
(СОЕДИНЕНИЯ C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>)

CHEMNET SOFTWARE: GENERATION AND ANALYSIS OF POSSIBLE  
FISCHER-TROPSCH SYNTHESIS MECHANISMS (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> SPECIES)

Темкин О.Н., Кузьмин А.Е.\*, Сливинский Е.В.\* и Брук Л.Г.

Temkin O.N., Kuz'min A.E.\* , Slivinsky E.V.\* and Bruk L.G.

Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова  
просп. Вернадского., 86, Москва 117571, Россия

Факс 430-79-83; E-mail: avogadro@aha.ru

\*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН  
Ленинский просп., 29, ГСП-1, Москва 119991, Россия

Факс 230-22-24; E-mail: tips@ips.ac.ru

ChemNet is an original software for catalyst researchers interested in new non-trivial hypotheses about mechanisms of apparently well-known catalytic reactions. This work deals with the Fischer-Tropsch synthesis; many mechanisms of this process (both known in literature and not) are generated on basis of ChemNet combinative algorithm and analysed.

В последнее десятилетие растущее внимание химиков-теоретиков привлекают компьютерные программы, предназначенные для генерации с помощью комбинаторных алгоритмов сложных многомаршрутных механизмов реакций (реакционных сетей), которые позволяют предложить значительное число нетривиальных гипотез даже для хорошо известных катализических процессов. Одной из них является разработанная в МИТХТ им. М.В.Ломоносова программа ChemNet, использующая в качестве исходных данных задаваемые исследователем начальные соединения и в большей или меньшей степени обобщенные стадии (трансформации), которые, как предполагается, могут присутствовать в механизме изучаемой реакции.

Одним из наиболее сложных и интересных для исследования с помощью ChemNet катализических процессов является синтез углеводородов или кислородсодержащих соединений из CO и H<sub>2</sub> (синтез Фишера-Тропша, СФТ) – замечательный пример давно известной реакции с до сих пор спорным механизмом. Выявление детального механизма СФТ является весьма важной задачей не только с фундаментальной, но и с прикладной точки зрения, поскольку это может открыть новые возможности для управления селективностью данного процесса, выходящего в настоящее время на одно из первых мест в промышленном органическом синтезе.

В ходе исследований получены и проанализированы несколько реакционных сетей возможных механизмов СФТ. Первой из поставленных задач являлась генерация сети образования из исходных CO и H<sub>2</sub>, а также взаимопревращения, соединений с одним атомом углерода. С использованием подобранных по литературным данным 19 трансформаций была получена сеть из 220 элементарных стадий, в которой моделируется образование 34 соединений (в их числе 7 органических продуктов и 27 интермедиатов, 5 из которых неизвестны). В данной сети можно вычленить фрагменты практических всех описанных в литературе механизмов СФТ - карбидно-метиленового, гидроксиметиленового, внедрения CO и пр.

Генерация реакционных сетей формирования более высокомолекулярных соединений (C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>) приводит к значительно большим, плохо поддающимся наглядному анализу, сетям (несколько тысяч стадий даже при ограничении C<sub>2</sub> и использовании 7 абсолютно необходимых трансформаций). Вследствие этого на данном этапе исследований генерация была ограничена введением 4-х бескислородных C<sub>1</sub>-интермедиатов (метил, метилен, метин и атомарный поверхностный углерод) как исходных соединений и использованием 6 трансформаций. В этом случае сеть механизмов формирования углеводородных соединений C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub> включает 483 стадии и 59 новых соединений. Вычленяемые маршруты можно рассматривать как варианты карбидно-метиленового, характеризуются наличием большого количества нелинейных стадий, которых в литературе по механизмам СФТ стараются избегать.

В целом полученные реакционные сети представляют исключительно интересное сочетание как ранее известных, так и необычных механизмов СФТ. Однако, вместе с тем они характеризуются большой сложностью, высокой связностью маршрутов с нелинейными стадиями. Дискриминация многочисленных гипотез требует как планирования сложных и разнообразных кинетических и физико-химических экспериментов, так и проведения оценочных расчетов возможности протекания стадий, из которых состоят подобные сети.

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРНЫХ И  
ЗАРЯДОВЫХ ХАРАКТЕРИСТИК АНИОННЫХ ДИГАЛОГЕНИДНЫХ  
 $\eta^3$ -АЛЛИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ

QUANTUM-CHEMICAL STUDY OF THE STRUCTURAL AND CHARGE  
CHARACTERISTICS OF THE ANIONIC DIHALID  $\eta^3$ -ALLYLIC PALLADIUM  
COMPLEXES

Ткаченко О.Ю. и Белов А.П.

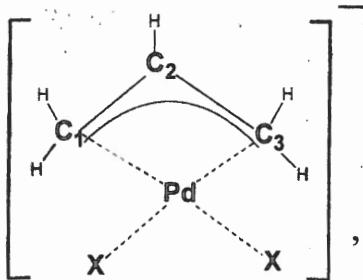
Tkatchenko O.Yu. and Belov A.P.

Московская государственная академия тонкой химической технологии  
им. М.В. Ломоносова  
просп. Вернадского 86, Москва 117571, кафедра физической химии  
E-mail: out@pochtamt.ru

Catalytically important anionic allylic complexes of Pd -  $[\eta^3\text{C}_3\text{H}_5\text{PdX}_2]^-$  ( $\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ , I) were theoretically studied. DFT calculations with PBE functional in the triple exponent basis set with pseudopotential (program Taina was written by D.N.Laikov, Moscow State University) were carried out. Comparative analysis of structural and charge characteristics of the complexes on the base of Klopman's halide-ions electronegativity was performed. Linear dependencies were established. Allyl-palladium bonding energy was evaluated.

$\eta^3$ -Аллильные комплексы палладия играют важную роль в катализе и управляемом каталитическом синтезе различных органических соединений. Для оценки реакционной способности этих комплексов и предсказания направления нуклеофильной и электрофильной атак в реакциях, протекающих с их участием, необходимо располагать информацией о влиянии состава координационной сферы на структурные характеристики комплекса и зарядовое состояние центрального атома.

На IBM-совместимом компьютере класса Pentium II с помощью программы Taina (версия от 30.09.1999) проводились расчеты методом функционала плотности (DFT) с вычислением обменно-корреляционной энергии в приближении PBE [1] с использованием трехэкспонентного базиса с псевдопотенциалом sbk-3z.dat (автор программы Д.Н.Лайков, МГУ им. М.В.Ломоносова [2]). Достоверность расчетного метода была подтверждена сопоставлением рассчитанных структурных характеристик с данными РСА [3] для анионного комплекса  $[\eta^3\text{C}_3\text{H}_5\text{PdCl}_2]^-$ .



, где  $X = F, Cl, Br, I$

Была исследована серия анионных дигалогенидных  $\eta^3$ -аллильных комплексов палладия состава  $[\eta^3-C_3H_5PdX_2]^-$  ( $X = F, Cl, Br, I$ ). Некоторые результаты расчетов приведены в таблице.

Соединение $[\eta^3-C_3H_5PdX_2]^-$									
$X =$	F	Cl	Br	I	$X =$	F	Cl	Br	I
<b>Межъядерные расстояния, Å</b>					<b>Малликеновские заряды на атомах, единицы заряда <math>e^-</math></b>				
Pd–C1(C3)	2,131	2,150	2,157	2,168	Pd	0,847	0,666	0,559	0,471
Pd–C2	2,070	2,102	2,111	2,124	C1(C3)	-0,422	-0,361	-0,358	-0,354
Pd–X	2,035	2,409	2,537	2,710	C2	-0,202	-0,208	-0,204	-0,199
C1(C3)–C2	1,429	1,424	1,423	1,422	X	-0,655	-0,659	-0,618	-0,594

Проведен сравнительный анализ структурных и зарядовых характеристик комплексов с использованием электроотрицательности (ЭО) галогенид-ионов по Клопману [4]. Установлены линейные корреляции между ЭО и указанными характеристиками. С ростом ЭО галогена наблюдается увеличение положительного заряда на атоме Pd и отрицательных зарядов на крайних углеродных атомах аллильного фрагмента. Проведена оценка энергии связи аллил-палладий и изучено влияние природы галогена на ее значение.

## Литература

- [1] Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. Phys. Rev. Lett. 1996. V.77. P.3865.
- [2] Лайков Д.Н. Дисс. ...канд. физ.-мат. наук. Москва, 2000.
- [3] Hegedus L.S., Åkerman B., Olsen D.J., Anderson O.P., Zitterberg K. J. Am. Chem. Soc. 1982. V.104. P.697.
- [4] Реакционная способность и пути реакций. Под ред. Г. Клопмана. М.: Мир, 1977.

**КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ ДВУХ МОНОМЕРОВ,  
ПОЛИМЕРИЗУЮЩИХСЯ НА ВСЕХ СТАДИЯХ ОБРАТИМО**

**KINETICS MODEL OF COPOLYMERIZATION OF TWO MONOMERS, WHICH  
POLYMERIZES ON ALL STAGE REVERSIBLY**

**Тукаева Ю.Т., Скрипачев А.В., Беспокоеv А.С. и Ефимов В.А.**

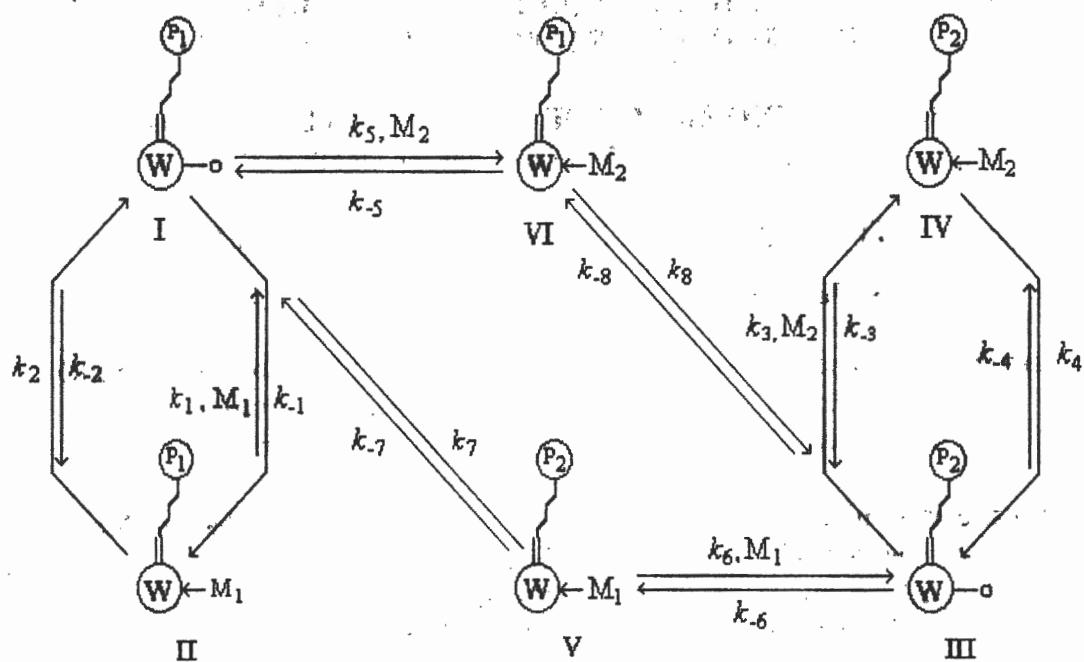
**Тукаева Y.T., Skripachev A.V., Bespokoev A.S. and Efimov V.A.**

Ярославский государственный технический университет  
Московский пр., 88, Ярославль 150053, Россия  
Факс: (0852) 44-87-93

Ring-opening polymerization of two cycloolefins, which polymerizes reversibly, is considered. Expression for the rate of monomer consumption and for the composition of copolymer are obtained.

Каталитическая сополимеризация в отличие от радикальной характеризуется рядом особенностей. В частности при полимеризации циклоолефинов, их сополимеризации и сометатезисе с линейными олефинами скорость процесса в большинстве случаев характеризуется нулевым порядком по концентрации мономеров. Кроме того, олефины оказывают взаимное влияние на скорость расходования друг друга, при этом эффект взаимного влияния может быть как положительным, так и отрицательным [1,2]. Ранее нами было показано [3], что указанные эффекты не могут быть объяснены в рамках классической теории сополимеризации. В [4] выполнен анализ экспериментальных данных, касающихся влияния  $\alpha$ -олефинов на скорость полимеризации циклооктадиена-1,5 и цикlopентена, инициируемой катализаторами метатезиса, в рамках современных представлений о механизме метатезиса олефинов на активных центрах, содержащих переходный металл в высоковалентном состоянии, и кинетических схем сометатезиса, рассмотренных в [3,5].

В настоящей работе представлены основные результаты анализа кинетической модели каталитической сополимеризации двух мономеров, учитывающей стадии координации мономеров на активных центрах и предусматривающей обратимое вхождение каждого из мономеров в полимерную цепь на всех стадиях процесса.



Получены выражения для скоростей расходования каждого из мономеров и уравнение мгновенного состава сополимера в виде уравнения Майо-Льюиса. Показано, что состав сополимера определяется не только кинетическими параметрами – соотношениями констант отдельных стадий процесса, но и термодинамическими – равновесными концентрациями мономеров в процессах гомо- и перекрестной полимеризации. Получены уравнения для равновесных концентраций обоих мономеров. Установлено, что равновесные концентрации мономеров зависят не только от равновесий, реализуемых при их гомополимеризации, но также от отношений активностей каждого из мономеров в реакциях координации на активных центрах, равновесных концентраций обоих мономеров в реакциях перекрестной полимеризации и текущей концентрации другого мономера.

#### Литература

- [1] Patton P. A., McCarthy T. J. // Macromolecules. 1987. V. 20. N 4. P. 778.
- [2] Ефимов В. А., Арепшин Ю. Ю., Туров Б. С. // Высокомолек. соед. Б. 1993. Т. 35. N 8. С. 1380.
- [3] Ефимов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1994. Т. 36. № 7. С. 1072.
- [4] Ефимов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1998. Т. 40. № 8. С. 1278.
- [5] Ефимов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1995. Т. 37. № 6. С. 939.

ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ МЕТАНА НА НАНЕСЕННЫХ  
МОЛИБДЕНОВЫХ ГЕТЕРОПОЛИСОЕДИНЕНИЯХ

OXIDATIVE CONVERSION OF METHANE OVER SUPPORTED  
MOLYBDENUM HETEROPOLYCOMPOUNDS

Тунгатарова С.А., Савельева Г.А. и Попова Н.М.

Tungatarova S.A., Savelieva G.A. and Popova N.M.

Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского МО НПК

Ул. Д.Кунаева, 142, Алматы 480100, Казахстан

Факс: (3272) 91-57-22; E-mail: orgcat@nursat.kz

Optimal compositions of thermostable catalysts on carriers on the base of Mo heteropoly compounds for the oxidation of  $\text{CH}_4$  to  $\text{CH}_2\text{O}$  were developed. It was established the correlation for yield and productivity to  $\text{CH}_2\text{O}$  with the content of acidic centers and content of I and II forms of structural reactive oxygen. It was detected the positive role of water vapor on the yield and selectivity of products.

Катализаторы на основе ГПС 12 ряда Mo, нанесенные на различные по природе носители, в разных условиях реакций испытаны в процессе парциального окисления  $\text{CH}_4$  в  $\text{CH}_2\text{O}$  (ПОМФ). Показано, что существенное влияние на выход продуктов ПОМФ оказалось содержание ГПС на носителе. Наиболее высокие выходы  $\text{CH}_2\text{O}$  получены на низкопроцентных катализаторах (1-2,3%). Немонотонный характер зависимости конверсии, выхода и селективности по  $\text{CH}_2\text{O}$  от содержания ГПК на носителе может быть обусловлен взаимным влиянием компонентов в системе ГПК-носитель. За счет мелкодисперсного распределения ГПК на носителе в низкопроцентных катализаторах (образцы рентгеноаморфны) происходит образование структур взаимодействия фрагмент ГПК-носитель. Об этом можно судить 1) по отсутствию на кривых ДТА экзоэффекта при 633 К, соответствующего распаду индивидуальной ГПК; 2) по совпадению в ИК-спектрах п.п. низкопроцентной ГПК и носителя при сдвиге характеристик на  $10\text{-}30\text{cm}^{-1}$  в область более высоких частот поглощения; 3) по сдвигу пиков ТПВ в область более высоких температур вследствие увеличения прочности связи структурного реакционноспособного кислорода.

Для высокопроцентных нанесенных катализаторов ( $> 10\%$  мас. ГПК) характерна бидисперсность активного ГПС: наличие окристаллизованной ГПК (ИКС - п.п. 780, 865, 915, 960  $\text{cm}^{-1}$ ) наряду со структурой взаимодействия фрагмент ГПК-носитель. Активность в ПОМФ определяется наличием на поверхности ГПК, которая обладает

## PP-175

кислотными свойствами и существует в области рН 1-4. Установлено, что выход  $\text{CH}_2\text{O}$  коррелирует с содержанием в катализаторе кислотных центров с силой 7,4-8,12 эВ и изменяется симбатно с изменением содержания 1 и 2 форм кислорода, определенной по кривым ТПВ водородом. Эти данные указывают на то, что кислые носители оказывают решающее влияние для получения высокоактивных и селективных катализаторов. 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 их «сшивку» путем взаимодействия ГПК с поверхностными OH-группами носителя.

Установлено, что присутствие водяного пара в смеси резко повышает  $B_{\text{CH}_2\text{O}}$  и снижает оптимальную температуру ПОМФ. Причиной этого является то, что присутствие  $\text{H}_2\text{O}$  в реакционной смеси стабилизирует Кеггиновскую структуру катализатора, в результате чего происходит «разработка» его активности после паро-воздушной обработки между опытами и увеличение длительности эксплуатации катализатора в отличие от аналогичного по составу оксидного катализатора. Исследования роли и концентрации паров воды в реакционной смеси позволили разработать оптимальные условия для получения  $\text{CH}_2\text{O}$ . С помощью метода изотопного обмена установлено, что пары воды являются не просто разбавителем в реакции ПОМФ, а активным участником ее.

Стабильная активность в низкопроцентных катализаторах из ГПС Mo при воздействии высоких температур и реакционной среды обусловлена:

- оптимальной величиной кислотности катализаторов. В низкопроцентных образцах даже после возможного распада ГПК на составляющие оксиды в результате высокой кислотности носителя происходит, вероятно, повторный синтез ГПК, особенно при обработке парами воды.

- сохранением структурных фрагментов ГПК в процессе паро-воздушной обработки вплоть до 873-923К, о чем можно судить по неизменности положения полос в ИК-спектрах, ЭСДО и ТПВ;

- мелкодисперсным распределением ГПК на носителе, что облегчает взаимодействие ГПК-носитель, стабилизирует кластеры ГПК, термораспад которых отсутствует в режиме ДТА до 873К, обеспечивает упрочнение связи в структурных фрагментах ГПК (ТПВ).

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДОМ  $^{13}\text{C}$  ЯМР РЕАКЦИЙ МЕТИЛБУТЕНОВ,  
ПРОТЕКАЮЩИХ В ПРИСУТСТВИИ ВОЛОКНИСТОГО  
СУЛЬФОКАТИОНITA ФИБАН К-1

$^{13}\text{C}$  NMR INVESTIGATION OF METHYLBUTENES REACTIONS IN THE  
PRESENCE OF FIBAN K-1 FIBROUS SULFOCATIONITE

Тычинская Л.Ю., Черчес Б.Х., Шаченкова Л.Н., Скаковский Е.Д.  
и Егиазаров Ю.Г.

Tichinskaya L.Yu., Cherches B.Kh., Shachenkova L.N., Skakovskij E.D.  
and Yegiazarov Yu.G.

Институт физико-органической химии НАН Беларуси  
ул. Сурганова, 13 Минск 220072, Беларусь  
Факс: (017)2841679; E-mail: ifoch@ifoch.bas-net.by

Methylbutenes reactions with  $\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CH}_3\text{OH}$  in the presence of FIBAN K-1 fibrous sulfocationite as a catalyst ( $35^\circ\text{C}$ ) have been studied with  $^{13}\text{C}$  NMR method. It was established that methylbutenes with double bond at tertiary carbon atom react only. As it was spectrally shown tert-amyl alcohol and its protonated form generation is intermediate stage of methyl-tert-amyl ether synthesis and methylbutenes isomerization.

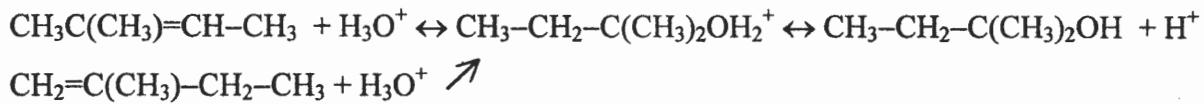
Волокнистый сульфокатионит ФИБАН К-1 является эффективным катализатором синтеза метил-трет-амилового эфира (Ме-O-tAm) [1] и относится к классу ионитов гелевой структуры. Это позволяет наблюдать в спектрах ЯМР набухшего ионита достаточно узкие линии как свободных, так и протонированных молекул реагентов. В данной работе предпринята попытка оценить возможности метода ЯМР  $^{13}\text{C}$  при изучении реакций гидратации метилбутенов и их взаимодействия с метанолом, катализируемых Н-формой волокнистого сульфокатионита ФИБАН К-1.

Методика эксперимента. В стеклянную ампулу-«вкладыш» с внутренним диаметром  $\sim 7$  мм вносили 0.5 г воздушно-сухого катионита (содержание воды 16-17%), максимально уплотняли и добавляли 1 мл реагента. После охлаждения жидким азотом «вкладыш» запаивали и помещали в 10 мм ампулу ЯМР. Для дейтеростабилизации использовали  $\text{C}_6\text{D}_6$ , находящийся между стенками ампулы и «вкладыша». Спектры записывали на ЯМР-спектрометре BS-587 A (20.2 МГц на ядрах  $^{13}\text{C}$ ) в количественном режиме: с задержками между импульсами  $> 5T_1$ , где  $T_1$  – время спин-решеточной релаксации, и с использованием импульсных последовательностей, исключающих проявление эффекта Оверхаузера. Эксперименты проводили при температуре  $35^\circ\text{C}$ . Мольное соотношение метилбутены : метанол составляло 3 : 1. После окончания реакции «вкладыш» охлаждали, вскрывали, декантировали

реакционную жидкость, промывали ионит СДCl<sub>3</sub> и записывали результирующий спектр. Полноту удаления соединений с ионита контролировали спектрально.

Результаты. Полуширины линий в спектрах составляли 5÷12 Гц, что позволяло наблюдать индивидуально все исходные соединения и образующиеся продукты. Более узкие линии характерны для атомов углерода метильных групп, а наиболее уширены сигналы четвертичных атомов углерода, что свидетельствует о соответствующей ориентации молекул относительно функциональных групп ионита.

Количественные соотношения компонентов в смеси рассчитывали по интегральным интенсивностям линий. Установлено, что в указанных условиях один из компонентов смеси – 3-метилбутен-1 (I) – не изменяет своего содержания, два других, имеющих в молекуле двойную связь при третичном атоме углерода, – 2-метилбутен-1 (II) и 2-метилбутен-2 (III) – активно вступают в реакции и дают продукты взаимодействия с H<sub>2</sub>O и CH<sub>3</sub>OH: трет-амиловый спирт (tAmOH) и Me-O-tAm. При этом сначала идет реакция гидратации: сигналы tAmOH наблюдаются в спектре через 1 час наряду с сигналами исходных соединений. Одновременно индивидуально фиксируются линии протонированной формы спирта: tAmOH<sub>2</sub><sup>+</sup>. Реакция обратима для III (его концентрация сразу уменьшается и остается далее примерно на одном уровне) и необратима для II (содержание непрерывно падает):



Образование Me-O-tAm отражается в спектрах появлением соответствующих линий через ~ 3 часа. После окончания реакции определенное по спектру декантированной жидкости содержание tAmOH, соединений I и II не изменяется относительно предыдущего образца в присутствии ионита. Отсутствие в спектре линий tAmOH<sub>2</sub><sup>+</sup> компенсируется увеличенной интенсивностью сигналов III и эфира. Можно предположить, что образование tAmOH<sub>2</sub><sup>+</sup> является промежуточной стадией синтеза эфира и изомеризации метилбутенов. Таким образом, в работе показано, что методом <sup>13</sup>C ЯМР можно одновременно отслеживать изменения, происходящие с отдельными компонентами сложной смеси в присутствии сульфокатионита гелевой структуры и фиксировать появление промежуточных образований, что может быть использовано для изучения механизмов протекающих реакций.

[1] Черчес Б.Х., Коваленко М.А., Шункевич А.А., Солдатов В.С., Егиазаров Ю.Г. // Нефтехимия, 2002, № 1, 17-20.

**КЛАСТЕРЫ ОСМИЯ В ПРОЦЕССАХ ЖИДКОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ И  
ГИДРОКСИЛИРОВАНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ**

**LIQUID-PHASE OXIDATION AND HYDROXYLATION OF HYDROCARBONS IN  
THE PRESENCE OF THE OSMIUM CLUSTERS**

Tyutchenkova L.D., Kholuiskaya S.N. и Pomogailo S.I.\*

Тютченкова Л.Д., Холуйская С.Н. и Помогайло С.И.\*

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

ул. Косыгина, д. 4, Москва 117994, Россия

Fax: (+7-095)939-73-82; E-mail: soho@chph.ras.ru

\*Институт химической физики РАН, Черноголовка, Россия

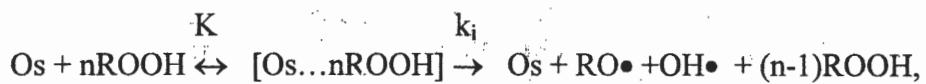
The oxidation of hydrocarbons by molecular O<sub>2</sub> and their hydroxylation by organic hydroperoxides in the presence of osmium carbonyl clusters (including immobilised on polymer matrix) have been studied. The main products of olefin's oxidation are unsaturated alcohols. Oxidative dimerization of the olefin proceeds parallel without participation of double bonds and results in uncoupling diene formation. The activity of Os clusters in the olefin oxidation is determined by effective generation of radicals during hydroperoxide decomposition on the catalysts. Only in the case of immobilised catalysts the structure of Os clusters had been stable in the course of the reaction.

Исследованы реакции гидроксилирования углеводородов и окисления олефинов, катализированные карбонильными кластерами Os, в том числе иммобилизованными на полимерных матрицах. Гидроксилирование циклогексана третбутилгидропероксидом (ТБГП) изучали в присутствии кластера ( $\mu$ -H)Os<sub>3</sub>( $\mu$ -OH)PPh<sub>3</sub>(CO)<sub>9</sub> (I) в бутаноле-1 (50°C, Ar). Основным продуктом реакции является циклогексанол. Процесс характеризуется высокой скоростью и селективностью (70% по ROOH). Кинетическими методами показано, что превращение осуществляется в тройном комплексе [Os...nROOH...RH] при участии протона молекулы растворителя. В ИК-спектре отработанного катализатора исчезают полосы поглощения карбонильных групп, что свидетельствует о полном изменении структуры кластера.

В отличие от (I) кластеры ( $\mu$ -H)Os<sub>3</sub>( $\mu$ -4-Vpy)(CO)<sub>10</sub> (II) и ( $\mu$ -H)Os<sub>3</sub>( $\mu$ -OCNHCH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>)(CO)<sub>10</sub> (III), иммобилизованные на полистироле (ПС) и полиакрилонитриле (ПА) демонстрировали стабильность кластерной структуры внутри полимерной матрицы в окислительных системах. Каталитическую активность нанесенных (II) и (III) исследовали в реакциях окисления циклогексена (ЦГ) молекулярным O<sub>2</sub> и гидроксилирования ЦГ циклогексенилгидропероксидом (ЦГГП) и

ТБГП ( $C_6H_6$ , Ar,  $50^\circ C$ ). Изученные катализаторы обладают двойственной функцией.

Они активны в реакции радикального распада гидропероксида по схеме:



что обуславливает их эффективность в реакции окисления ЦГ молекулярным  $O_2$ . Оценка констант, проведенная методом ингибиторов для катализатора (II)-ПС, дает значения  $K=1,86$  л/моль,  $k_i = 0,24$   $s^{-1}$ . Автоускоренный характер процесса окисления ЦГ обусловлен накоплением ЦГ в ходе реакции. С другой стороны, взаимодействие с гидропероксидом приводит к дополнительной активации катализатора с образованием лабильного интермедиата, способного оксигенировать олефины по молекулярному направлению. Процесс протекает с преимущественным образованием ненасыщенных спиртов. Параллельно происходит окислительная димеризация олефинов без затрагивания двойных связей с образованием несопряженных диенов. Показано, что полимерная матрица определяет макросвойства полимерного катализатора.

**ИССЛЕДОВАНИЕ НЕПОЛНОГО ГАЗОФАЗНОГО ОКИСЛЕНИЯ ТОЛУОЛА  
ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТОЙ –  $H_4PMo_{11}VO_{40}$  НАНЕСЕННОЙ НА  
АЛЮМОСИЛИКАТ – ШАС-2**

**INVESTIGATION OF PARTIAL OXIDATION OF TOLUENE IN VAPOR PHASE  
BY HETEROPOLY ACID  $H_4PMo_{11}VO_{40}$  SUPPORTED ON ALUMOSILICATE  
(SHAS-2)**

**Умбеткалиев А.К., Досумов К., Асильова Г.М. и Ергазиева Г.Е.**

**Umbetkaliyev A.K., Dosumov K., Asilova G.M. and Ergasiyeva G.E.**

Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского МО НПК  
Факс: (3272) 915-722; E-mail: orgcat@nursat.kz

The influence of heteropoly acid (HPA) -  $H_4PMo_{11}VO_{40}$  supported on aluminosilicate (SHAS-2) on the yield of benzoic acid in reaction of partial oxidation of toluene by oxygen of air is investigated. According to the results obtained, conversion degree of toluene to benzoic acid at optimum parameters ( $T$ ,  $W$ ,  $C_{tol}$ ) depends on concentration of HPA on SHAS-2. Increasing of HPA concentrates up to 30% on SHAS-2 increases yield of benzoic acid.

По литературным данным катализаторы превращения ароматических углеводородов должны обладать свойствами твердых кислот. Согласно [1,2], гетерополикислоты ГПК являются сильными протонными кислотами, превосходящими по силе обычные минеральные и твердые кислоты ( $H_2SO_4$ ,  $Al_2O_3$ - $SiO_2$ ) и эффективными катализаторами процессов основного и тонкого органического синтеза [3]. Так, в синтезе витаминов и этилового эфира ГПК показали гораздо более высокую активность, чем обычные традиционные катализаторы [4,5].

В этом сообщении представлены результаты исследования влияния гетерополикислоты -  $H_4PMo_{11}VO_{40}$  на выход бензойной кислоты в реакции неполного окисления толуола кислородом воздуха на носителе ШАС-2.

Катализаторы готовили методом пропитывания ШАС-2 ( $d=3\sim4$  мм) водного раствора -  $H_4PMo_{11}VO_{40}$ .

Эксперименты проводили в обычной проточной установке при атмосферном давлении (навеска катализатора – 2,5 г) в интервале: температур – 200-350°C, объемных скоростях – 500-3000  $\tau^{-1}$  и концентрации толуола в исходной системе воздуха – 13,72-385 г/м<sup>3</sup>.

Продукты реакции неполного окисления толуола анализировали хроматографически по методикам [6,7]. Кроме того, бензойную кислоту анализировали методом титрования щелочью 0,1 н NaOH.

Полученные результаты показали, что в интервале объемных скоростей 500-1500  $\tau^{-1}$ , где толуол в исходной смеси составляет 20,6 г/м<sup>3</sup>, оптимальной температурой конверсии толула в бензойную кислоту на 15% ГПК/ШАС-2 катализаторе является

200°C. Наибольшая степень превращения толуола в бензойную кислоту (3,89%) при 200°C на 15%ГПК/ШАС-2 катализаторе достигается при  $1500 \text{ } \tau^{-1}$ . Увеличение объемной скорости до  $2000 \text{ } \tau^{-1}$  привели к смещению температуры максимального превращения толуола в бензойную кислоту на 100°C в сторону высоких температур и росту степени превращения толуола в бензойную кислоту до 6%. Дальнейшее повышение объемных скоростей (выше  $2000 \text{ } \tau^{-1}$ ) и температур (выше 300°C) на 15%ГПК/ШАС-2 катализаторе не привели к росту степени превращения толуола в бензойную кислоту.

Заметное влияние на выход бензойной кислоты оказывает содержание толуола в исходной смеси воздуха. Так, при ее снижении от 20,6 г/м<sup>3</sup> до 13,2 г/м<sup>3</sup> степень превращения толуола в бензойную кислоту на 15%ГПК/ШАС-2 при 300°C и  $2000 \text{ } \tau^{-1}$  возрастает от 6,0 до 7,56%.

Значительный рост степени превращения толуола до бензойной кислоты (до 12,6%) наблюдается при увеличении концентрации ГПК до 30% на ШАС-2.

Повышение температуры до 350°C и объемной скорости до 3000-4000  $\tau^{-1}$ , а также концентрации толуола в исходной смеси от 20,6 до 48,0 г/м<sup>3</sup> на ГПК/ШАС-2 катализаторах привели к резкому снижению степени превращения толуола в бензойную кислоту. В продуктах реакции неполного окисления толуола обнаружены, кроме бензойной кислоты, еще бензальдегид и CO<sub>2</sub>.

Таким образом, полученные результаты показывают, что гетерополикислоты значительно увеличивают выход бензойной кислоты в реакции неполного окисления толуола кислородом воздуха и могут быть использованы в качестве катализаторов окисления ароматических углеводородов.

## Литература

- [1]И.В.Кожевников. Сб. тез. докл. II Всесоюзной конференции. Катализ и каталитические процессы химфарм заводов. Москва, 15-16 ноября 1989, ч.1, с.9.
- [2]К.И.Матвеев, Л.И.Кузнецова и др. Катализ и катализаторы. Новосибирск, 1998, с.110-114.
- [3]И.В.Кожевников. Успехи химии. 1987, т.56, № 9, с.1417.
- [4]С.М.Куликов, И.В.Кожевников и др. Сб. тез. докл. II Всесоюзной конференции. Катализ и каталитические процессы химфарм заводов. Москва, 15-16 ноября 1989, ч.1, с.142-143.
- [5]С.М.Куликов, С.Ц.Ханкасаева, И.В.Кожевников, там же, с.119-120.
- [6]Е.М.Казинин и др. Труды ВНИИМ, г.Тула, 1969, т.1, в.1, с.113-117.
- [7]Ш.Т.Дмитриев и др. Справочник «Санитарно-химический анализ загрязняющих веществ в окружающей среде», «Химия», Москва, 1989, с.275-276.

ВЛИЯНИЕ НИТЕВИДНОГО УГЛЕРОДА В ЗАУГЛЕРОЖЕННЫХ  
НАНЕСЕННЫХ НИКЕЛЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ НА АДСОРБЦИЮ SO<sub>2</sub>

INFLUENCE OF FILAMENTOUS CARBON IN CARBONIZED  
SUPPORTED NICKEL CATALYSTS ON ADSORPTION OF SO<sub>2</sub>

Умбеткалиев А.К., Ережеп Н., Досумов К., Мансурова Р.М.\* и Мансуров З.А.\*

Umbetkaliyev A.K., Erezhep H., Dosumov K., Mansurova R.M.\*and Mansurov Z.A.\*

Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского МО НПК К  
ул.Кунаева, 142, Алматы 480100, Республика Казахстан

Факс: (3272)915-722; E-mail: orgcat@nursat.kz

\*Казахский Государственный Национальный Университет им. Аль-Фараби  
ул. Карасай-батыра, 95, Алматы 480012, Республика Казахстан

The influence of carbonization of natural sorbents-clays and metal (Ni) supported on clay catalysts on adsorption SO<sub>2</sub> was studied by electron microscopy (EM) and thermo programmed desorption (TPD) method. It was shown that catalytic carbon forms as a result of carbonization of natural sorbents-clays and catalysts, which increases adsorption ability of natural sorbents-clays to SO<sub>2</sub>.

Охрана окружающей среды, в том числе воздушного бассейна, остается одной из важнейших проблем экологии.

Для очистки выбросных газов промышленных предприятий от окислов серы могут быть использованы природные сорбенты—глины, наиболее дешевые и не требующие больших затрат в добывче и изготовлении катализаторов.

В этом сообщении представлены результаты исследования влияния катализитического углерода, образующегося в результате зауглероживания природных сорбентов-глин месторождения Республики Казахстан и нанесенных никелевых катализаторов на адсорбцию SO<sub>2</sub>.

Методика зауглероживания природных сорбентов-глин и катализаторов и термодесорбции SO<sub>2</sub>, а также химический состав природных глин описаны ранее в работе [1].

Изучению закономерности и механизма образования катализитического углерода (нитевидного углерода) посвящен ряд обзоров [2-4]. Из анализа литературных данных следует, что катализитический углерод образуется при катализитическом разложении углеводородов, и это изучено чл.-корр. РАН Буюновым Р.А. и его сотрудниками в результате многолетних исследований причин дезактивации катализаторов разложения углеводородов. Согласно [2,3] образование катализитического углерода идет через «механизм карбидного цикла», предложенный Буюновым Р.А. [5].

Результаты исследования методом электронной микроскопии (ЭМ) показали, что при зауглероживании пропан-бутановой смесью природных глин и нанесенных на

глину никелевых катализаторов в интервале 723-1073 К образуется нитевидный углерод, количество которого зависит от температуры. Наибольшее количество образовавшегося нитевидного углерода наблюдали при 1073 К. Повышение температуры зауглероживания выше 1073 К привело к снижению общей концентрации нитевидного углерода, по всей видимости, это связано с разложением углеродсодержащего соединения. На ЭМ-снимках зауглероженной глины нитевидный углерод представлен в виде длинных цепочечных структур, диаметры которых колеблются в пределах от 20 до 100 нм. На зауглероженных никельсодержащих образцах нитевидный углерод обнаружен уже в виде разорванных нитей значительно меньших как в диаметре (от 8 до 50 нм), так и по длине, чем на самой глине, и повышение концентрации от 0,1% до 5% вес. никеля в катализаторах привело к общему росту содержания нитевидного углерода. Надо заметить, что на ЭМ-снимках также обнаружен металл (Ni) связанный с нитевидным углеродом в торце.

По данным ТПД с зауглероженной 5% Ni/глины ( $T_{\text{адс.} \text{SO}_2}=423\text{K}$ ) десорбируется в 4 раза больше  $\text{SO}_2$ , чем с зауглероженной глины, в виде двух пиков, что соответствует двум формам адсорбированного  $\text{SO}_2$  на поверхности катализаторов.

На ЭМ-снимках зауглероженного Ni-минерального катализатора, после адсорбции  $\text{SO}_2$  при 473, были обнаружены адсорбированные формы  $\text{SO}_2$ , связанные как с металлом (никелем), так и с нитевидным углеродом в виде рыхлых структур. После термодесорбции, на ЭМ-снимках диоксид серы обнаружить не удалось, однако хорошо были видны изменения структур нитевидного углерода. Такое изменение нитевидного углерода можно объяснить воздействием адсорбированного  $\text{SO}_2$ , поскольку  $\text{SO}_2$  имеет кислотный разрушающий характер.

Таким образом, полученные результаты показывают, что в качестве сорбентов очистки газов от  $\text{SO}_2$  можно использовать природные глины, а их модифицирование путем зауглероживания позволило значительно повысить их сорбционные характеристики.

#### Литература

- [1] Mansurova P.M., Umbetkaliyev A.K. et al., Eurasian Chem. Tech. Journal, 2001, v.3, №2, p.119-123.
- [2] Буюнов Р.А. Закоксовывание катализаторов. Новосибирск, Наука, 1983, 207с.
- [3] Буюнов Р.А., Чесноков В.В. Химия в интересах устойчивого развития, 1995, № 3, с.177-186.
- [4] Mansurov Z.A., Mansurova P.M. et al., Fouth combustion symposium, Turkey, Bursa, July 19-21, 1995, p.159-168.
- [5] Буюнов Р.А., Чесноков В.В. Катализ и катализаторы. 1998, с.91-93.

**Усачев Н.Я., Пчелкина И.А., Беланова Е.П., Казаков А.В., Атальян О.К. и  
Харламов В.В.**

**Usachev N.Ya., Pchelkina I.A., Belanova E.P., Kazakov A.V., Atal'yan O.K. and  
Kharlamov V.V.**

Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН  
Ленинский проспект, 47, ГСП-2, Москва 119992, Россия  
E-mail: ny@ioc.ac.ru; Факс: (8-095) 135-53-28

The series of Cu-, Pt- and Rh-containing catalysts in the reaction of selective CO oxidation in a hydrogen-rich gas mixture have been investigated. Oxygen conversion and selectivity of CO oxidation was varied from 2 to 98% and from 20 to 100%, correspondingly [temperature range of 60-140° C, composition of reaction gas mixture of 46% H<sub>2</sub>, 2% CO, 1% O<sub>2</sub> (air), balance He, and GHSV = 35000 h<sup>-1</sup>]. The ratio of the rate constants of CO and H<sub>2</sub> oxidation was shown to be in the range of 2-100. Compensation correlation between the parameters of Arrhenius equations for both reactions was found. Activation energies of the reactions depend on the composition of the catalyst and on the method of its preparation. It was shown that activation energies of CO and H<sub>2</sub> oxidation depend on the composition of catalysts and their preparation methods. These regularities allow to predict the reaction conditions to achieve the maximal selectivity and conversion of CO oxidation.

Глубокая очистка водородсодержащих газов от CO необходима при его использовании в топливных элементах. Такую очистку можно провести, например, путём селективного окисления CO [1,2]. В данной работе изучена активность сложных оксидов типа Ce<sub>x</sub>Zr<sub>(1-x)</sub>O<sub>4</sub> и Mn<sub>x</sub>Ce<sub>(1-x)</sub>O<sub>4</sub>, содержащих Cu, Pt или Rh, в реакции окисления CO в избытке водорода [проточный микрореактор, давление 1 атм., температурный интервал 60-140°C, газовая смесь - 46% H<sub>2</sub>, 2% CO, 1% O<sub>2</sub> (воздух), остальное He, V=35000 час<sup>-1</sup>]. Катализаторы были приготовлены различными методами соосаждения и охарактеризованы с помощью РФА и ТГ-ДТА. Константы скорости окисления CO ( $k_1$ ) и H<sub>2</sub> ( $k_2$ ) были рассчитаны по интегральным уравнениям для бимолекулярных параллельных реакций.

В исследованном диапазоне температур конверсия кислорода на различных катализаторах изменялась от 2 до 98%, селективность окисления CO - от 20 до 100%. Соотношение  $k_1/k_2$  находилось в диапазоне 2-100. Между параметрами уравнения Аррениуса (таблица) для различных катализаторов обнаружена компенсационная зависимость. Как правило, энергии активации окисления CO на Cu-содержащих катализаторах выше (20-35 ккал/моль), чем на Pt- и Rh-содержащих образцах (19-22 ккал/моль). В окислении водорода наблюдалась обратная картина. Интересно,

Энергии активации Е (ккал/моль) и  $\ln k_0$  для реакций окисления CO и водорода на различных катализаторах

№п/ п	Катализатор	Окисление CO		Окисление H <sub>2</sub>	
		E <sub>1</sub>	lnk <sub>01</sub>	E <sub>2</sub>	lnk <sub>02</sub>
1	50% CuO/MnCeO <sub>4</sub>	20.7	28.079	27.9	32.923
2	80% CuO/MnCeO <sub>4</sub>	22.1	30.218	18.3	20.999
3	50% CuO/MnCe <sub>0.5</sub> O <sub>3</sub>	27.6	37.852	19.6	23.231
4	80% CuO/MnCe <sub>0.5</sub> O <sub>3</sub>	26.1	35.980	10.1	10.837
5	80% CuO/CeZrO <sub>4</sub>	35.4	47.807	31.3	38.518
6	1%Pt/CeZrO <sub>4</sub>	19.9	26.511	23.1	28.667
7	1% Rh/CeZrO <sub>4</sub>	21.8	30.319	17.3	22.592
8	1% Rh/MnCeO <sub>4</sub>	21.5	28.266	29.9	35.795
9	2% Pt/Ce <sub>0.7</sub> Zr <sub>0.3</sub> O <sub>2</sub>	21.1	29.83	33.4	43.374
10	2% Pt/Ce <sub>0.7</sub> Zr <sub>0.3</sub> O <sub>2</sub>	18.8	23.881	24.7	29.668

что при росте E<sub>1</sub> значение E<sub>2</sub> может как увеличиваться (катализаторы №5 и 10), так и уменьшаться (катализаторы №4 и 10). Такое явление уже отмечалось в литературе для катализаторов на основе Fe-Co сплавов [3]. Кинетические параметры реакций зависят от состава катализатора и способа его приготовления. Так, катализаторы №9 и 10 отличались типом осадителя (NH<sub>4</sub>OH-№9 и K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-№10). На этих катализаторах E<sub>1</sub> близки, а E<sub>2</sub> сильно различаются. Наблюдаемые изменения, вероятно, отражают состояние активных компонентов каталитических систем. Это подтверждается данными термического и РФ-анализов о процессах формирования катализаторов и дисперсности оксидных и металлических фаз.

Таким образом, найденные закономерности изменения кинетических параметров реакций связаны с механизмом действия катализаторов и позволяют предсказывать условия реакции (температуру и объёмную скорость), при которых достигаются максимальные величины конверсии и селективности окисления CO.

#### Литература

- [1] S.H.Oh, R.M.Sinkevitch. J. Catal. 142 (1993) 254-262.
- [2] Y.Hasegawa, A.Ueda, K.Kusakabe, S.Morooka. Appl. Catal. A: Gen. 225 (2002) 109-115.
- [3] M.Stancheva, St.Manev, D.Lazarov. J. Alloys and Compounds, 234 (1996) 251-255.

ДЕГИДРАТАЦИЯ СПИРТОВ НА  $\text{Al}_2\text{O}_3$  И  $\text{ZrO}_2$  - СОДЕРЖАЩИХ  
КАТАЛИЗАТОРАХ И СВЯЗЬ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ С  
ЭЛЕКТРОНОАКЦЕПТОРНЫМИ СВОЙСТВАМИ ПОВЕРХНОСТИ

DEHYDRATION OF ALCOHOLS ON THE  $\text{Al}_2\text{O}_3$  AND  $\text{ZrO}_2$  - CONTAINING  
CATALYSTS AND RELATION BETWEEN CATALYTIC AND ELECTRON-  
ACCEPTOR PROPERTIES OF THE SURFACE

Фионов А.В., Бурова М.В., Тверитинова Е.А., Юров И.Ю., Харланов А.Н. и  
Ляшков В.М.

Fionov A.V., Burova M.V., Tveritinova E.A., Yurov I.Yu., Kharlanov A.N. and  
Lyashkov V.M.

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова  
Ленинские Горы, д.1, стр.3, ГСП-2, Москва 119992, Россия  
Факс: (+7-095) 939 45 75; E-mail: fionov@kge.msu.ru

Dehydration of C2-C4 alcohols as well as electron acceptor properties of alumina and/or zirconia based catalysts have been studied by pulse microcatalytic technique and EPR (or IR) spectroscopy of adsorbed probe molecules. It has been found that both the nature and the concentration of coordinatively unsaturated aluminum and zirconium ions play a role in the mechanism of the dehydration reaction and the activity of catalyst.

В настоящей работе проведено систематическое исследование каталитических свойств катализаторов на основе  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{ZrO}_2$  в реакции дегидратации спиртов C2-C4, представляющей значительный интерес для гетерогенного катализа [1], а также электроноакцепторных свойств поверхности.

Дегидратация спиртов проводилась импульсным микрокатализитическим методом. Электроноакцепторные свойства исследовались методами ЭПР парамагнитных комплексов антрахинона и ИК-спектроскопии диффузного отражения адсорбированного оксида углерода (II).

На основании полученных данных (табл. 1 и 2) можно сделать вывод, что как природа, так и концентрация электроноакцепторных центров оказывают влияние на механизм реакции и ее скорость. А именно, координационно-ненасыщенные (КН) ионы  $\text{Al}^{3+}$  катализируют протекание дегидратации через карбокатионный механизм (аналог E1), в то время как КН катионы  $\text{Zr}^{4+}$  - согласованный механизм (аналог E2). В результате активность катализаторов по отношению к вторичным спиртам оказывается пропорциональна концентрации КН  $\text{Al}^{3+}$ , а по отношению к первичным спиртам - пропорциональна концентрации КН  $\text{Zr}^{4+}$ . В случае катализатора 5 % мол.  $\text{Ho}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$

**PP-181**

более высокая по сравнению с чистым  $ZrO_2$  активность, возможно, связана с влиянием добавки ионов гольмия, приводящей к формированию неаддитивных свойств.

**Таблица 1.** Удельная поверхность и электроноакцепторные свойства исследованных катализаторов

	Катализатор			
	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	20 % мол. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$	$ZrO_2$	5 % мол. $\text{Ho}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$
$S_{уд}, \text{м}^2/\text{г}$	190	136	45	68
Максимумы п.п. комплексов CO ( $\text{см}^{-1}$ )	2200 2210	2193 2198	2181 2193	2183 2193
Концентрация КН $\text{Al}^{3+}$ , центров/ $\text{м}^2$ (измеренная методом ЭПР)	$2.8 \cdot 10^{17}$	$5 \cdot 10^{16}$	-	-
Концентрация парамагнитного комплекса антрахинона с КН $\text{Zr}^{4+}$ , центров/ $\text{м}^2$	-	$1 \cdot 10^{16}$	$1 \cdot 10^{17}$	$3 \cdot 10^{16}$

**Таблица 2.** Эффективные константы скорости  $k_{эфф}$  ( $\text{с}^{-1}\text{г}^{-1}$ ) дегидратации спиртов на изученных катализаторах при температуре 623 К

Субстрат	Катализатор			
	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	20 % мол. $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$	$ZrO_2$	5 % мол. $\text{Ho}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$
Этанол	0.07	0.08	0.4	0.8
Пропанол-1	0.4	0.5	0.6	1.3
Пропанол-2	2.7	2.0	1.9	4.6
Бутанол-1	0.7	0.8	1.1	2.3
Бутанол-2	6.8	3.4	3.3	11.6

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 02-03-32188) и ИНТАС (грант YSF 00-252).

[1] Bruce C. Gates, "Catalytic Chemistry", John Wiley & Sons, 1992. P.371.

**УГЛЕКИСЛОТНАЯ КОНВЕРСИЯ МЕТАНА НА Ni, Cr И La –СОДЕРЖАЩИХ  
КАТАЛИЗАТОРАХ**

**CARBON DIOXIDE CONVERSION OF METHANE ON Ni-, Cr-, and  
La-CONTAINING CATALYSTS**

**Фирсова А.А., Хоменко Т.И. и Морозова О.С.**

**Firsova A.A., Khomenko T.I. and Morozova O.S.**

Институт химической физики РАН им. Н.Н. Семенова  
ул. Косыгина, 4, Москва 117334, Россия  
Факс: + 7 – (095) – 938-21-56; E-mail: khomenko@polymer.chph.ras.ru

Carbon dioxide conversion of methane was catalyzed by supported and bulk NiO-containing catalysts. Introduction of chromium ions, as well as application of mechanical activation technique, both result in improvement of the catalytic properties at a lower NiO concentration in the sample, as compared to NiO/MgO catalyst prepared by impregnation technique. The catalytic activity of perovskites synthesized from La and Ni oxides was better, if NiO phase was in excess. As was illustrated by LRSA, TEM and TPR techniques, the presence of NiO phase “islands” on a MgO surface is a necessary condition for a good efficiency of a catalyst.

Реакция углекислотной конверсии метана привлекает большое внимание исследователей потому, что является одной из важнейших реакций, способных улучшить экологическое состояние окружающей среды. В настоящее время наиболее активными катализаторами этой реакции являются катализаторы NiO/MgO, состоящие из MgO, на поверхность которого методом пропитки нанесен активный компонент оксид никеля. Катализаторы со структурой перовскита, приготовленные на основе оксидов лантана и никеля, также весьма перспективны. Приготовление катализаторов методом пропитки является трудоемким и сопровождается образованием грязных сточных вод. Применение механохимической технологии значительно упрощает и ускоряет процесс синтеза катализаторов, делая его более экологически чистым.

В этой работе были изучены два типа Ni- и Ni-Cr –содержащих катализаторов: (1) приготовленные методом пропитки MgO растворами нитратов никеля и хрома из расчета 3–6 вес. % NiO и 0.25–3 вес % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с дальнейшим перетиранием, просушиванием и прокаливанием при 350°C и 800°C на воздухе; (2) приготовленные путем совместного помола в шаровой мельнице (энергонапряженность 1 вт/сек, время помола 1 час) NiO и MgO или NiO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и MgO, взятых в соответствующих пропорциях. Перовскитные катализаторы были синтезированы из гидроксида лантана и

оксида никеля различного приготовления с предварительной механической активацией (МА) и последующим прокаливанием при 850°C.

Испытание каталитической активности при 800°C в проточных условиях (реакционная смесь 43.13% CH<sub>4</sub>, 52.5% CO<sub>2</sub>, 4.08% N<sub>2</sub> и 0.38% O<sub>2</sub>) показало, что конверсия CH<sub>4</sub> не превышает 1.5% для нанесенных образцов (1 вес. % - 3 вес. %) NiO/MgO. Она достигает 65% только для образца 5% NiO/MgO.

Введение всего 0.25 вес. % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в образец 3 вес. % NiO/MgO приводит к увеличению конверсии CH<sub>4</sub> от 1.5 до 95%. Дальнейшее повышение концентрации Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до 3 вес. % не улучшает свойства катализатора.

Конверсия CH<sub>4</sub> на образце 3 вес. % NiO/MgO, приготовленном методом МА, составила 96%, селективность по H<sub>2</sub> и CO составила 96 и 90%, соответственно.

Применение методов локального рентгеноспектрального анализа, просвечивающей электронной микроскопии и термопрограммированного восстановления показало, что в случае нанесенных катализаторов равномерное распределение NiO на поверхности MgO, характерное для низкой концентрации NiO (<3 вес. %), нарушается при увеличении его содержания. На поверхности формируются макроскопические (~ 10 μm в диаметре) островки фазы NiO, имеющей характерную температуру восстановления 340°C. Сходные структуры образуются при модифицировании образца 3 вес. % NiO/MgO ионами хрома, которые препятствуют, вероятно, химическому взаимодействию между NiO и MgO. При МА распределение оксида никеля в MgO неравномерно, что также приводит к образованию островков фазы NiO на поверхности. Аналогичные структуры были обнаружены на поверхности лучшего перовскитного катализатора, состоящего из ромбоэдрической фазы LaNiO<sub>3</sub> и фазы NiO.

Работа была частично поддержана по гранту РФФИ 01-03-32803.

**КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО КАРБОНИЛИРОВАНИЯ  
АЛКИНОВ ПО ≡С–Н СВЯЗИ В РАСТВОРАХ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ**

**THE KINETICS AND MECHANISM OF ALKYNES OXIDATIVE  
CARBONYLATION ON ≡C–H BOND IN THE PALLADIUM COMPLEXES  
SOLUTIONS**

**Khabibulin V.R., Kulik A.V., Oshanina I.V., Bruk L.G., Temkin O.N., Ustynuk Y.A.\*,  
and Nosova V.M.\***

**Хабибулин В.Р., Кулик А.В., Ошанина И.В., Брук Л.Г., Темкин О.Н.,  
Устынюк Ю.А.\* и Носова В.М.\***

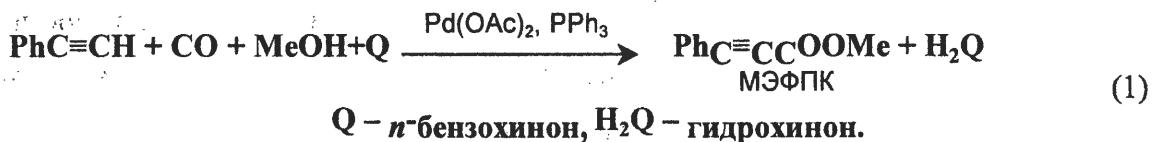
Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова  
пр. Вернадского 86, Москва 117571, Россия

E-mail: postgrad@mail.ru

\*Московский государственный университет им. М В. Ломоносова, Москва, Россия

The catalytic systems on the basis of Pd(II) and Pd(0) complexes were studied in the synthesis of alkynylcarboxylic acid esters by oxidative carbonylation of alkynes on C–H bond. The hypothetic mechanisms were suggested and kinetic research was carried out for discrimination of these hypotheses.

Каталитические системы на основе комплексов Pd позволяют синтезировать производные алкинилкарбоновых кислот карбонилированием алкинов по ≡C–H связи в мягких условиях. Одной из таких систем является  $\text{Pd}(\text{OAc})_2\text{--PPh}_3\text{--}n\text{-бензохинон}$  в метаноле:



Продуктом является метиловый эфир фенилпропиоловой кислоты (МЭФПК).

Были выдвинуты гипотезы о механизме процесса. Для проверки гипотез синтезированы новые комплексы Pd(0) с хиноном и испытаны в реакции (1). Проведенные эксперименты с варьированием степени окисления палладия в исходном соединении дают основание для предположения об участии комплекса Pd(0) в катализе реакции (1) (табл.).

Таблица.

Исходное соединение палладия	$R \cdot 10^2$ , моль/л·ч	S, %
Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	0,0	0,0
Pd(OAc) <sub>2</sub> + 2PPh <sub>3</sub>	4,3	58
Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	7,0	54
[Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> (Q)](H <sub>2</sub> Q) <sub>2</sub> Q	3,2	60
[Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> Q] <sub>2</sub> H <sub>2</sub> Q	8,0	63
[Pd(PPh <sub>3</sub> )Q] <sub>2</sub> 1/2A+1PPh <sub>3</sub>	4,2	68
Pd(dba) <sub>2</sub> + 2PPh <sub>3</sub>	3,1	72

Отношение [Q]/[Pd] = 17.

S - селективность образования МЭФПК на фенилацетилен; R - квазистационарная скорость образования МЭФПК.

Таким комплексом может быть Pd<sup>0</sup>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(CO)(Q) (схема):

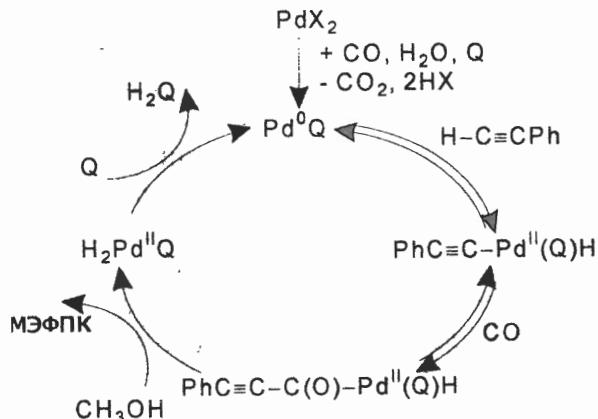


Схема. Механизм синтеза МЭФПК через стадию окислительного присоединения фенилацетилены по C-H связи к Pd(0)

Ключевым интермедиатом в этой реакции является алкинильный комплекс палладия, образующийся на стадии окислительного присоединения фенилацетилены к соединению палладия(0). Изучены кинетические закономерности при варьировании концентраций всех компонентов каталитической системы и реагентов. Расчетные кинетические данные удовлетворительно согласуются с экспериментальными, что, с учетом всех результатов, дает основание считать представленный механизм наиболее вероятным. В настоящее время проводится исследование реакции (1) методом <sup>1</sup>H и <sup>31</sup>P ЯМР.

Эта работа была поддержана РФФИ. Гранты: 01-03-32883, 02-03-06199.

## PP-184

### МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТОЯНИЙ МОЛЕКУЛ И РАДИКАЛОВ ГАЗА, УЧАСТВУЮЩИХ В ГЕТЕРОГЕННЫХ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ

### METHODS TO DEFINE THE STATE OF GAS MOLECULES AND RADICALS, PARTICIPATED IN HETEROGENEOUS CHEMICAL TRANSFORMATIONS

**Харламов В.Ф., Бармин А.В., Макушев И.А., Рогожина Т.С.,  
Быковский М.И. и Ануфриев К.М.**

**Kharlamov V.F., Barmin A.V., Makushev I.A., Rogozhina T.S., Bykovskii M.I. and  
Anufriev K.M.**

Орловский государственный технический университет, Орел, Россия  
E-mail: kondr@ostu.ru

Будем периодически вводить в прокачиваемый через реактор газ дополнительные порции («пакеты») молекул реагирующих на поверхности твердого тела веществ. Длительность  $\tau$  прохождения через реактор «пакета» активных молекул выбирается из условия их пренебрежимо малого влияния на состояние поверхности за время  $\tau$ . В этом случае, исследуя зависимость амплитуды пульсаций скорости реакции от плотности «пакета» активных молекул и концентрации хемосорбированных молекул реагирующих веществ, может быть получена однозначная информация о состояниях участвующих в гетерогенных химических превращениях молекул газа.

Исследованы механизмы гетерогенных реакций  $H + H \rightarrow H_2$ ,  $CO + O \rightarrow CO_2$ , протекающих на поверхности меди, платины и люминофоров ZnS-Cu и CaO-Mn. В опытах одновременно регистрировали кинетические кривые концентрации адсорбированных на поверхности образца частиц  $N(t)$ , величины динамического эффекта реакции  $F(t) = GJ(t)$  и интенсивности радикалорекомбинационной люминесценции  $I(t) = \eta J(t)$ , где  $G$  и  $\eta$  - коэффициенты. Газ ( $H_2$  или  $CO_2$ ) при давлении  $P = 50$  Па непрерывно прокачивали через реактор с образцом. Два одинаковых высокочастотных генератора возбуждали газовые разряды в присоединенных к реактору разрядных трубках. Каждый из двух разрядов был стационарным или импульсным. Длительность каждого импульса 1 с, частота их следования  $0.02\text{ s}^{-1}$ . Импульсный разряд периодически увеличивал концентрацию п активных частиц в газе на величину  $\Delta n$  (создавал их «пакеты»). Величины  $n$  и  $\Delta n$  определяли в относительных единицах по интенсивности свечения активных частиц в плазме разряда.

Другой метод релаксационных измерений состоит в формировании «пакета» активных частиц с длительностью его прохождения через реактор 0,1 с и длительностью фронта нарастания их концентрации в реакторе  $\Delta t = 10$  мс. Для этого в разрядную трубку с помощью электромагнитного клапана за 0,6 с вводили дополнительную порцию газа из буферного объема с давлением  $10^4$  Па и одновременно зажигали импульсный разряд.

Полученные данные свидетельствуют о протекании гетерогенных реакций  $H + H \rightarrow H_2$  и  $CO + O \rightarrow CO_2$  при  $n \approx (10^{14} - 10^{15})\text{ см}^{-3}$  по механизму рекомбинации физически адсорбированных частиц. Обнаружены эффекты энергообмена в слое адсорбированных частиц, приводящие к росту скорости их гетерогенной рекомбинации.

**ВЛИЯНИЕ МОДИФИЦИРОВАНИЯ ОКСИДОМ ИНДИЯ НА СТРУКТУРУ  
ГИДРОКСИЛЬНОГО ПОКРОВА И ЭЛЕКТРОНОАКЦЕПТОРНЫЕ СВОЙСТВА  
ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ**

**THE INFLUENCE OF THE MODIFYING BY INDIUM OXIDE ON THE  
HYDROXYL GROUPS AND ELECTRON ACCEPTOR PROPERTIES OF  
ZIRCONIA CATALYSTS**

**Харланов А.Н. и Лунин В.В.**

**Kharlanov A.N. and Lunin V.V.**

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова  
Ленинские горы, 1, стр.3, Москва 119992, Россия  
Факс: (7-095)9394575; E-mail: kharl@kge.msu.ru

Диоксид циркония в течение нескольких десятилетий привлекает внимание как эффективный катализатор ряда реакций, в частности гидрирования бутадиена 1,3 молекулярным водородом, Н-Д обмена, селективного восстановления оксидов азота углеводородами и др. Высокая электронная проводимость оксида индия и твердых растворов на его основе (в частности с добавлением  $ZrO_2$  [1,2]) обусловили его применение в качестве материала для сенсоров газов-восстановителей ( $CO$ ,  $H_2$ ) [1,3], кроме того, на поверхности  $In_2O_3$  и твердых растворов на его основе возможно каталитическое восстановление газов-восстановителей хемосорбированным кислородом. В связи с этим исследование адсорбционных и каталитических свойств бинарной системы  $In_2O_3-ZrO_2$  представляет особый интерес.

Проведено исследование влияние добавки оксида индия (3-10 мол.%) на кристаллическую структуру, гидроксильный покров и электроноакцепторные свойства диоксида циркония. Образцы были получены методом соосаждения из раствора оксинитрата циркония и нитрата индия раствором  $NH_4OH$  с последующим прокаливанием.

Показано, что присутствие  $In_2O_3$  оказывает существенное влияние на фазовые переходы, происходящие в бинарной системе. Отмечено присутствие тетрагонального и кубического  $ZrO_2$  и отсутствие рефлексов, соответствующих  $In_2O_3$ . На основании анализа областей ОКР и сдвига высокоугловых пиков сделан вывод, что основная часть  $In_2O_3$  локализуется в виде рентгеноаморфной фазы между кристаллитами  $ZrO_2$ , предотвращая, таким образом, его спекание.

Гидроксильный покров модифицированного оксидом индия диоксида циркония имеет отличия от гидроксильного покрова чистого  $ZrO_2$ . Отмечено влияние добавки  $In_2O_3$  на соотношение участков поверхности с разной кристаллографической ориентацией и формирование поверхности с большей концентрацией дефектов.

Методом ИК-спектроскопии адсорбированного  $CO$  обнаружено присутствие на поверхности бинарных систем электроноакцепторных центров более сильных, чем ЛКЦ диоксида циркония.

**Литература**

- [1] А.Ч. Гурло, М.И. Ивановская, ЖФХ, 1998, Т. 72, N 2, С. 364.
- [2] D.I. Bronin, B.L. Kuzin, H. Nafe, F. Aldinger, Solid State Ionics, V.120 (1999), P.13.
- [3] T.Maunula, Y. Kintaichi, M. Inaba, M. Haneda, K. Sato, H. Hamada, Appl. Catal. B, V.15 (1998), P. 291.

Цветков О.Н.

Tsvetkov O.N.

ОАО "Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти"

Авиамоторная, 6, Москва 111116, Россия

Факс (095) 361-12-85; E-mail: vniinp@insar.ru

The mechanisms of cationic  $\alpha$ -olefin oligomerisation in the presence of complexes  $\text{AlCl}_3$  and  $\text{BF}_3$  render the significant influence on the chemical composition and on the MMD of the reaction products. At fast oligomerisation by the chain mechanism in the presence of complexes  $\text{AlCl}_3$  besides target oligomers of  $\alpha$ -olefins the small amount of paraffin and cyclic hydrocarbons are formed, this is connected with one of the routes of a chain breakage; for oligomers it is typical to have the wide MMD, which parameters are connected with the composition of a complex and the conditions of reaction. The slow oligomerisation in the presence of the complexes  $\text{BF}_3$  promotes generation of the more homogeneous hydrocarbon composition and the narrower MMD of the oligomers.

В соответствии с составом продуктов реакции и наблюдаемой кинетикой реакции механизм катионной цепной олигомеризации  $\alpha$ -олефинов в присутствии разнолигандных комплексов  $\text{AlCl}_3$  представляется как последовательный процесс, включающий протолитическое инициирование цепи с образованием ионной пары, рост, передачу цепи на мономер и обрыв цепи; параллельно может иметь место изомеризация мономерного алкилкатаиона во внутренний олефин. Помимо олигомеров  $\alpha$ -олефинов в ходе реакции образуется некоторое количество парафиновых, циклоолеиновых, циклодиолеиновых и даже алкиларomaticеских углеводородов; их возникновение связано с одним из маршрутов обрыва растущей катионной цепи, а именно, отщеплением гидрид-иона от образовавшегося олигомера. ММР олигомеров, синтезированных в присутствии комплексов  $\text{AlCl}_3$ , прямо зависит от концентрации катализатора, что связано с ионно-парным механизмом роста цепи. Кроме этого на ММР олигомеров оказывают влияние состав каталитического комплекса и температура реакции.

Под действием комплексов  $\text{BF}_3$  идет более медленная и более селективная олигомеризация  $\alpha$ -олефинов, практически без образования циклических структур. ММР олигомеров получается значительно более узким с преимущественным содержанием углеводородов с небольшой степенью олигомеризации. Это говорит о возможности прохождения олигомеризации в присутствии комплексов  $\text{BF}_3$  по ступенчатому механизму.

**ACID MODIFICATION AND CATALYTIC ACTIVITY OF NATURAL  
PHILLIPSITE**

**КИСЛОТНАЯ МОДИФИКАЦИЯ И КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
ПРИРОДНОГО ФИЛЛИПСИТА**

Tsitsishvili G.V., Tsintskaladze G.P. and Tsitsishvili V.G.

Цицишвили Г.В., Цинцкаладзе Г.П. и Цицишвили В.Г.

Melikishvili Institute of Physical and Organic Chemistry GAS  
5 Jikia str., Tbilisi 380086, Georgia  
E-mail: gamma@access.sanet.ge

Catalytic transformation of methanol on the natural phillipsite from the Akhaltsikhe deposit, Eastern Georgia, and on its acidic modifications have been studied. The highest dehydration activity is obtained for the sample treated in 0.5N solution of hydrochloric acid, the highest yield of formaldehyde is secured by phillipsite treated in 0.1N solution; in spite of low crystalline phase content for the sample treated in 1N solution, it is characterized by pronounced dehydration and dehydrogenation activity.

The successful utilization of zeolite catalysts is associated with their molecular sieve and highly acidic properties. Catalytic transformation of methanol in presence of the oxygen (dehydration to dimethyl ether, DME, dehydrogenation to formaldehyde, and oxidation to carbon monoxide and carbon dioxide) on natural phillipsite from the Akhaltsikhe deposit, Tsinubani plot,  $(\text{Na}_{1.36}\text{K}_{0.70}\text{Ca}_{1.40}\text{Mg}_{0.64})[\text{Al}_{4.20}\text{Si}_{11.5}\text{O}_{32}]5.6\text{H}_2\text{O}$ , and on its modified forms have been studied. Phillipsite-containing rock was crushed, sifted and washed, 1 mm grains were used. Acid treatment was carried out in solutions of hydrochloric acid, under static conditions, at 90°C, for 2 hours and with a solid:liquid ratio of 1:40. Treated samples were washed in distilled water until no chloride anions could be detected and dried at 100°C. Characterization of modified samples is given in the Table 1. Powder X-ray diffraction patterns were obtained from a DRON-2 diffractometer, employing the Cu-K $\alpha$  line and scanning at 1° per minute. IR spectra were recorded in the region 1600-400 cm $^{-1}$  in a Karl Zeiss UR-20 spectrometer, using the KBr pellet technique.

Table 1. Characterization of phillipsite samples

Sample	[HCl]	Si/Al	Zeolite phase (XRD), %	IR – D <sub>615</sub> /D <sub>435</sub>
P	0	2.74	85	0.235
P-0.1	0.1N	2.75	84.8	0.231
P-0.5	0.5N	2.94	55.6	0.151
P-1	1.0N	3.87	37.0	0.101

## PP-187

Activation and regeneration of samples before catalytic reactions was carried out in a flow of hot air at 250°C, for 1 hour. Catalytic reactions were carried out at temperatures in a range of 280-550°C, in a flow cell connected with the gas chromatograph LHM, USSR. Main experimental results are given in the Figure 1.

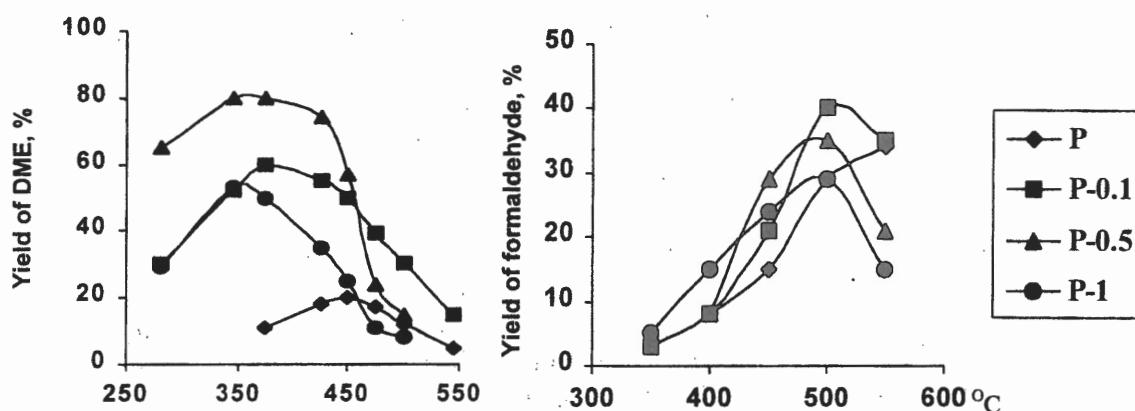


Fig. 1. Dependence of yield of DME and formaldehyde on the temperature of catalytic reaction

Powder XRD patterns and IR spectra of heated samples testify stability of the crystalline structure in a temperature range up to 250-280°C. Content of the crystalline phase is decreasing at higher temperatures: by 10% in a range of 300-360°C, by 13% at 360-450°C, and by 40% at 500°C. Intensities of the strongest lines corresponding with d-spacings of 2.75, 3.18, and 7.12 Å were used as reference in XRD patterns, intensity of the intertetrahedral oscillation band at 615 cm<sup>-1</sup> in IR spectra was used for the same reason.

Acid treatment in diluted solution (0.1N) evokes insignificant changes in XRD pattern and IR spectrum, treatment in solutions of higher concentration results in decrease of XRD lines intensity and in transformation of IR spectra. Acid treatment in concentrated solutions results in decrease of the crystalline phase content by approx. 55-60% for 2N solution, and by approx. 85% for 5N solution.

Untreated phillipsite is characterized by low dehydration activity, the methanol is transformed in formaldehyde and carbon oxides mainly. The highest dehydration activity has the sample treated in 0.5N solution, the yield of DME is 80% at approx. 350°C. The highest yield of formaldehyde (40%) is secured at approx. 500°C by phillipsite treated in 0.1N solution. In spite of low crystalline phase content for the sample treated in 1N solution, it is characterized by pronounced dehydration and dehydrogenation activity: 55% of DME at 350°C, and 30% of formaldehyde at 450°C.

**IR SPECTROSCOPIC EVIDENCE FOR THIOPHENE ISOTOPIC SCRAMBLING  
ON CaO**

**ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН В ТИОФЕНЕ, АДСОРБИРОВАННОМ НА CaO,  
ПО ДАННЫМ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ**

**Tsyganenko A.A., Can F.\* and Maugé F.\***

**Цыганенко А.А., Кан Ф.\* и Може Ф.\***

Fock Institute of Physics, The University of St. Petersburg, St. Petersburg 198504, Russia

E-mail: [tsyg@photonics.phys.spbu.ru](mailto:tsyg@photonics.phys.spbu.ru)

\*Laboratoire Catalyse et Spectrochimie, UMR CNRS 6506, ISMRA, Université de Caen,  
14050 Caen, Cedex, France

E-mail: [francoise.mauge@ismra.fr](mailto:francoise.mauge@ismra.fr)

Studies of thiophene adsorption and transformations on solid surfaces are of a great importance for sulphur removal from petroleum. However up to now most of our knowledge on thiophene adsorption deal with sulphide catalysts, acidic oxides and zeolites. Interaction of thiophene with basic sites has not been investigated yet. In this work, by IR spectroscopy at variable temperatures the mechanism of thiophene adsorption and transformations was studied on CaO activated at 973 K. Adsorption of thiophene, 2,5-deuteriothiophene and thiophene-d<sub>4</sub> has been proceeded at 170-300 K. For deuterated molecules IR analysis of desorbed gas was performed.

Molecular adsorption of thiophene on CaO is accompanied by slight changes of vibrational frequencies of adsorbed molecules and surface hydroxyl groups. One could suppose that thiophene molecules form weak H-bonds of CH groups with lone electron pairs of oxygen atoms of surface or of basic OH groups. On the most basic surface oxygen ions of CaO thiophene dissociation also occurs already at 200 K, leading to the formation of new OH groups and 'thiophenide' C<sub>4</sub>H<sub>3</sub>S<sup>-</sup> anions, as evidenced by the spectra of isotopic compounds. Most of such chemisorbed thiophene could be pumped off at 300 K, however complete removal of surface reaction products needs evacuation at elevated temperatures.

Analysis of the desorbed gas provides evidence for the catalytic reaction of isotopic scrambling of 2,5-deuteriothiophene that takes place already at 220 K. This leads to the appearance of numerous thiophene isotopomers, including usual thiophene and completely deuterated thiophene-d<sub>4</sub>, thus showing that isotopic exchange takes place in all four hydrogen position of the molecule.

Basic oxygen atoms of CaO activated at high temperature are known to chemisorb CO with the formation of "carbonite" CO<sub>2</sub><sup>2-</sup> ions [1] and to be active sites of the reaction of low

## PP-188

temperature homomolecular isotopic exchange of CO [2]. To find out, if the same sites account for thiophene dissociation and isotopic scrambling, experiments with preliminary poisoning of surface sites by chemisorbed CO or by adsorption of D<sub>2</sub>O followed by evacuation at 723 K have been carried out. As expected, the hydroxylated surface after pretreatment at 723 K chemisorbs neither CO, nor thiophene and has very low activity in isotopic scrambling reaction. However, specific poisoning of the most basic sites by CO adsorption at 300 K does not stop the scrambling completely. Thus, these are less basic sites that account for the low temperature carbonate formation and for thiophene dissociation, that also act as active centres of the observed reaction of thiophene isotopic scrambling.

We believe that the established mechanism of thiophene interaction with basic oxygen sites could be important for other reactions of sulphur compounds catalysed by bases.

### References

- [1] D.S.Bystrov, M.A.Babaeva, S.F.Gerasimov, A.A.Tsyganenko. 4-th All-Union conf. on mechanism of catalytical reactions. Moscow, 1986, Abstr., p. 226-230 (In Russian).
- [2] M.A.Babaeva, A.A.Tsyganenko. React. Kinetics Catal. Lett. 34, 9-14, 1987.

**ИЗУЧЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ВЛИЯНИЯ МЕДИ НА ТЕРМИЧЕСКИЕ  
ПРЕВРАЩЕНИЯ ЛИГНОЦЕЛЛЮЗНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

**THE STUDY OF CATALYTICAL INFLUENCE OF COPPER ON THERMAL  
TRANSFORMATIONS OF LIGNOCELLULOSIC MATERIALS**

**Чесноков Н.В., Микова Н.М., Наймушина Л.В. и Кузнецов Б.Н.**

**Chesnokov N.V., Mikova N.M., Naimushina L.V. and Kuznetsov B.N.**

Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск, Россия

Красноярский государственный университет, Красноярск, Россия

Fax: +7(3912)439342; E-mail: bnk@krsk.infotel.ru

The influence of copper on the process of Cu-modified cellulose, aspen wood and cedar nutshell carbonization with the formation of carbonaceous structure during pyrolysis at 500-700°C has been studied. The variation of introduced metal state from Cu<sup>2+</sup> for initial samples to Cu<sup>0</sup> and Cu<sup>1+</sup> - ions for pyrolyzed samples has been detected by EPR-spectroscopy. The textural characteristics of obtained carbonaceous products have been investigated by FTIR-spectroscopy and SEM, TGA/DTA and BET techniques. Cu-containing active carbons were found to catalyze  $\alpha$ -pinene hydrogenation reaction.

Одним из перспективных направлений в конструировании металлы-содержащих углеродных катализаторов является модифицирование лигноцеллюлозных материалов соединениями переходных металлов с последующей карбонизацией. Вводимые добавки металлов могут оказывать каталитическое влияние на процессы термического превращения лигноцеллюлозного материала, при этом одновременно происходит и химическая трансформация введенного металла.

В качестве инструментальных методов изучения влияния меди на сложный характер структурных превращений лигноцеллюлозного материала (сульфитная целлюлоза, древесина осины, скорлупа кедрового ореха) в ходе термической обработки в температурном интервале 250-700°C были использованы методы FTIR- (DRIFT) и ЭПР-спектроскопии. В зависимости от условий предобработки исходного сырья, температуры пиролиза и концентрации вводимого металла выявлены общие закономерности формирования медь-содержащих углеродных продуктов.

Обнаружено, что в карбонизованных образцах медь присутствует в металлическом состоянии и в виде ионов Cu<sup>+1</sup>. Совокупность ИК- и ЭПР данных свидетельствует о том, что в процессе пиролиза Си-модифицированных образцов целлюлозы реакции разрыва С-О-С связей и реакции конденсации частично деструктированных фрагментов целлюлозы, приводящие к образованию поликонденсированных углеродных структур,

## **РР-189**

начинаются при более низких температурах по сравнению с немодифицированными системами.

TG/DTA-изучение показало, что вводимые в целлюлозное сырьё добавки меди способствуют сдвигу начала интенсивных процессов термораспада в низкотемпературную область. Этот сдвиг для Си-содержащих образцов целлюлоз составляет  $50^{\circ}\text{C}$ , а для образцов древесины осины и скорлупы орехов –  $15^{\circ}$  и  $20^{\circ}\text{C}$ , соответственно.

Влияние введенного металла на удельную поверхность карбонизованных продуктов зависит от природы используемого исходного лигноцеллюлозного сырья. Наибольший эффект введенной меди зарегистрирован для образцов сульфитной целлюлозы (поверхность полученного углеродного материала достигает  $600 \text{ м}^2$ ), отличающейся низким содержанием лигнина по сравнению с образцами древесины осины и скорлупы кедрового ореха. Однако, более высокий выход углеродного продукта наблюдается для карбонизованных образцов с большим содержанием лигнина – древесины осины (22% лигнина) и скорлупы кедрового ореха (52% лигнина).

Введенные в растительные полимеры соединения меди оказывают каталитическое действие не только на реакции конденсации, протекающие при термическом превращении биомассы, но и могут ускорять реакции деполимеризации, формируя развитую пористую структуру в углеродном продукте. Более высокая удельная поверхность карбонизованных Си-замещенных образцов целлюлозы по сравнению с лигноцеллюлозными образцами обусловлена особенностями строения целлюлозы и склонностью её ОН-групп к взаимодействию с соединениями металлов, что обеспечивает более равномерное его распределение в исходном образце.

На основании исследований методом сканирующей электронной микроскопии сделан вывод о волокнистой структуре полученных углеродных материалов, что открывает возможности для снижения гидравлического сопротивления загрузки катализатора, нанесенного на такие подложки.

Получены сведения о влиянии состояния введенного в углеродную матрицу металла на каталитические свойства в реакции гидрирования  $\alpha$ -пинена при температуре реакции  $270^{\circ}\text{C}$ .

Авторы выражают благодарность за финансовую поддержку в рамках программы «ИНКО-КОПЕРНИКУС» (грант ERBIC 15 CT98 0804) и «Университеты России» (грант УР.05.01.021).

**MICROPORODIFFUSIONAL CATALYTIC EFFECT****МИКРОПОРОДИФУЗИОННЫЙ КАТАЛИТИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ****Shabalin L.I.****Шабалин Л.И.**

Siberian Research Institute of Geology, Geophysics and Mineral Resources  
 Potaninskaya str. 6, Novosibirsk 630099, Russia

The author has elaborated an idea about existence of microporodiffusional catalytic effect (MDC- effect), manifesting itself in microporous of watercontaining mediums – micropores and joints of rocks, in zeolites, biological cells, during corrosion of metals and so on (Shabalin, 1998). The effect is based on notion about molecular-kinetic force of decondensation of the superficial layer of liquid, solid and gaseous substances (Shabalin, 2001) and of water first of all (Shabalin, 2000). The essence of the effect is as follows: when molecules of substances dissolved in water enter micropores, firstly, they accelerate their chemical interaction with the walls of micropores (in geological metasomatic processes in the earth's crust) or accelerate catalysis on zeolites at the expense of more frequent collisions of molecules with micropores walls and, secondly, the removing of reaction products from micropores is accelerating. The action of the effect is confirmed experimentally and examined by the example of geological processes with elaboration of new conception ore- and magma formation, called molecular-kinetic (Shabalin, 2002).

**References**

- [1] Shabalin L.I. Self-Organization System of the Nature. Novosibirsk, 1998, 235p.
- [2] Shabalin L.I. Force of Decondensation of the Superficial Layer of Water as a Fundamental Natural Phenomenon, Generating Exchange of Substances (claim for discovery). Novosibirsk, 2000, 155p.
- [3] Shabalin L.I. Force of Decondensation of the Superficial Layer of Liquid, Solid and Gaseous Substances. Novosibirsk, 2001, 192p.
- [4] Shabalin L.I. Bases of molecular-kinetic conception of ore- and magma formation. Novosibirsk, 2002. 200p.

**ВЛИЯНИЕ АЛКЕНА НА ПРОТЕКАНИЕ СТАДИИ  $\beta$ -ЭЛИМИНИРОВАНИЯ ГИДРИДА ПАЛЛАДИЯ В КАТАЛИТИЧЕСКОМ ЦИКЛЕ РЕАКЦИИ ХЕКА**

**THE INFLUENCE OF ALKENE ON THE PALLADIUM HYDRIDE  
 $\beta$ -ELIMINATION STEP IN THE HECK REACTION**

**Шмидт А.Ф. и Смирнов В.В.**

**Schmidt A.F. and Smirnov V.V.**

Иркутский государственный университет, химический факультет,

Ул. К.Маркса, 1, Иркутск 664003, Россия

E-mail: aschmidt@chem.isu.ru

A kinetic study of the Heck reaction mechanism was carried out. The effect of cross-influence of alkenes during the competitive arylation reaction was found. A new mechanism of the palladium hydride  $\beta$ -elimination step in the Heck reaction was proposed.

Каталитическая реакция Хека (1) обладает огромным синтетическим потенциалом. Однако проблемой остается недостаточная изученность механизма катализа реакции, а, следовательно, и невозможность осмысленного поиска новых более эффективных катализитических систем.



Проведенное нами кинетическое исследование механизма реакции (1) позволило утверждать, что лимитирующей стадией в каталитическом цикле реакции Хека является  $\beta$ -эlimинирование гидрида палладия [1]. Однако, в реакциях фенилирования различных алканов значения частных порядков реакции по алкену в некоторых случаях отклонялись от нуля. После доказательства скорость определяющего характера стадии  $\beta$ -элиминирования, можно считать, что чувствительность скорости реакции Хека к концентрации алкена вызвана его прямым участием в этой стадии. Для проверки этого предположения был использован метод конкурирующих реакций. В случае проведения конкурентного арилирования двух алканов становится возможным влияние одного алкена на стадию  $\beta$ -элиминирования в реакционном маршруте другого. С целью подтверждения подобного перекрестного взаимовлияния было проведено конкурентное фенилирование стирола и метилметакрилата в различных соотношениях. Доказательством наличия взаимовлияния алканов в каталитическом цикле реакции явилась экстремальная зависимость скорости фенилирования стирола от концентрации метилметакрилата. Это подтверждает участие молекулы алкена в стадии  $\beta$ -элиминирования гидрида палладия.

Предложен новый бимолекулярный механизм протекания стадии  $\beta$ -элиминирования (в отличие от традиционно предполагавшегося мономолекулярного) с участием молекулы исходного алкена. Этот маршрут аналогичен известному механизму стадии переноса цепи на ненасыщенный субстрат, который хорошо изучен в реакциях полимеризации олефинов.

Работа выполнена при поддержке министерства образования РФ (грант № Е05-00-03) и Российского фонда фундаментальных исследований (Проект № 02-03-32446а).

[1] Шмидт А.Ф., Смирнов В.В. "Исследование кинетики реакции Хека методом конкурирующих реакций." Кинетика и катализ, 42(6) (2001) 876-881.

**КИНЕТИКА ГИДРИРОВАНИЯ БЕНЗОЛА НА НАНЕСЕННЫХ  
ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ В ПРИСУТСТВИИ СЕРНИСТЫХ  
СОЕДИНЕНИЙ**

**KINETICS OF BENZENE HYDROGENATION WITH SULFUR COMPOUNDS ON  
PALLADIUM CATALYSTS**

**Юркина О.В.**

**Yurkina O.V.**

ООО Производственное объединение «Киришинефтеоргсинтез» (ООО «КИНЕФ»)

г. Кириши, Ленинградской области, Россия

Факс: (8268) 91 386; E-mail: Yurkina\_O\_V@kinef.ru

Основными направлениями энергетической стратегии России до 2020 года является модернизация и коренная реконструкция нефтеперерабатывающих предприятий, а именно: дальнейшее углубление переработки нефти, увеличение доли процессов вторичной переработки, расширение ассортимента и повышение качества получаемых продуктов [1]. Ужесточение экологических норм на топливо, вводимых во всех развитых странах, значительно повышает значимость гидропроцессов, в частности, процессов гидрообессеривания и процессов глубокого гидрирования ароматических углеводородов. Развитие таких процессов позволит получать высококачественные моторные топлива (бензины, керосины, дизельные топлива, жидкые парафины и другие).

В основе разработки технологического процесса лежит подбор наиболее эффективного катализатора. Обычно процесс проводят в присутствии катализаторов, содержащих металлы платиновой группы, несмотря на их чувствительность к отравлению сернистыми соединениями, которые в том или ином количестве содержат нефтяные дистилляты.

Отравляющее действие сернистых соединений значительно снижается при использовании для платиновых металлов носителей, обладающих повышенной поверхностной кислотностью. Применение подобных катализаторов и открыло возможность гидрирования нефтяных дистиллятов в промышленных условиях при относительно низких температурах (~300°C) и давлениях (4,0-5,0 МПа).

В этой связи представляет как научный, так и практический интерес исследование влияния природы носителей на кинетику гидрирования ароматических углеводородов на палладиевых катализаторах, нанесенных на носители с различной кислотностью: Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+A (A- добавка, увеличивающая кислотность носителя), Pd/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>.

Изучение кинетики реакции гидрирования бензола проводили на безградиентной циркуляционной и проточной установках, описанных ранее [2,3]. Смеси, содержащие различные количества серы, готовили добавлением к бензолу тиапропана, гексантиола-1 и тиофена.

Отмечено, что в начальный период времени наблюдалось резкое снижение активности катализатора, которая спустя 3-5 часов в зависимости от типа катализатора и содержания серы в бензоле выходила на равновесное плато.

## PP-192

По устойчивости к действию сернистых соединений катализаторы можно расположить в ряд:  $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ,  $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3+\text{A}$  ( $\text{A}$ - добавка, увеличивающая кислотность носителя),  $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 = 1:3:27$ .

Отмечено, что границы кинетической области при гидрировании бензола в присутствии сернистых соединений значительно расширяются. Внешнедиффузационные факторы не сказываются уже при линейных скоростях.

Идентичные результаты получены и при гидрировании бензола на катализаторе  $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  на безградиентной циркуляционной установке, что подтверждает надежность данных, полученных на проточной установке.

Выведено эмпирическое уравнение, описывающее характер изменения скорости реакции в зависимости содержания серы в бензоле.

Рассчитаны значения кажущейся энергии активации и предэкспоненциального членов уравнения Аррениуса для каждой концентрации серы в бензоле.

Снижение скорости гидрирования бензола происходит за счет уменьшения предэкспоненциального члена уравнения Аррениуса (с 4,6 до 3,1 для  $\text{Pd}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ). Значения кажущейся энергии активации возрастают незначительно с 3,6 до 10,3 кДж/моль.

Полученные данные объясняются взаимодействием атомов палладия с электроноакцепторными центрами (Н-ценры) носителя по донорно-акцепторному механизму, что приводит к образованию на атомах палладия дефицита электронной плотности, приводящей к облегчению взаимодействия палладия с неподеленной электронной парой серы, который в условиях реакции быстро разлагается с образованием соединений типа  $\text{PdSH}$  и  $\text{PdS}$ . Связь между палладием и серой в этих соединениях, очевидно, обусловлена не донорно-акцепторным, а электростатическим взаимодействием по типу ионных соединений. В результате этого электронная плотность от палладия оказывается смещенной к атому серы, что приводит к увеличению электронодефицитности поверхности катализатора в целом, в том числе и соседних атомов палладия. Это приводит к снижению способности последних образовывать электростатические связи с анионом серы.

Таким образом, образование отравленных центров палладия снижает способность к отравлению оставшихся. Этим, вероятно, и объясняется наличие плато на кривой зависимости активности катализатора от концентрации серы в сырье.

Полученные закономерности гидрирования ароматических углеводородов могут быть использованы при проектировании процессов гидрооблагораживания бензина и дизельного топлива.

### Литература

- [1] А.Р. Шахназаров. - Основные итоги 2000 года и перспективы развития на ближайшее пятилетие.- Материалы отраслевого совещания главных технологов нефтеперерабатывающих предприятий России и СНГ.-Ярославль.-24-25 апреля 2001г.
- [2] Степанов Н.Ф. Разработка аппаратуры кинетических исследований нефтехимических процессов.-Дис. На соискание уч.ст.канд.техн.наук.-Л.:ВНИИНЕФТЕХИМ.-1972.-с.120.
- [3] Байбус О.В., Пилявский В.П., Соловьев А.Ф. Установка для исследования кинетики газофазных реакций.-Информационный листок.-Л.:ЦНТИ.-1978.-№1253-78.

**ФАЗОВЫЕ ПЕРЕХОДЫ НИКЕЛЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА В РЕАКЦИИ  
ОКИСЛЕНИЯ СО**

**PHASE TRANSITIONS OF THE NICKEL CATALYST IN CO OXIDATION**

**Яцимирский В.К., Бударин В.Л. и Диюк В.Е.**

**Yatsimirsky V.K., Budarin V.L. and Diyuk V.Y.**

Киевский национальный университет им. Т. Шевченко  
ул. Владимирская, 64, Киев 01033, Украина  
E-mail: [yats@chem.univ.kiev.ua](mailto:yats@chem.univ.kiev.ua)

This work is devoted to the research of the influence of changes in phase composition in the system Ni-NiO-gas phase on the structure of catalyst active center and catalytic activity. The red-ox reactions in Ni-NiO-CO-O<sub>2</sub> system are investigated and the conditions of phases formation in surface layer of solid are determined. The catalytic action of Ni-NiO system in various conditions and the basic characteristics of active centers are determined. It is shown that the mechanism changing of the CO oxidation on NiO and NiO reduction with CO occurred at temperature of phase transition ferromagnetic-paramagnetic in Ni (Curie temperature 633K). It is established that a nickel catalyst in CO oxidation can be in two stationary states. At T>633K the stationary state of the catalyst corresponds to heterogeneous system Ni-NiO with a nickel content 0,15-0,25 % and nickel particles size 45-50Å. At T<633K the stationary state of the catalyst corresponds to one-phase system. It is shown that for description of catalytic action of Ni-NiO it is necessary to have information about not only at local level but also at supramolecular structure of system.

Исследование влияния фазовых переходов катализатора на механизм протекания реакции является одним из направлений изучения каталитического действия. В данной работе исследованы превращения поверхностного слоя никелевого катализатора (исходный образец NiO) в реакции окисления CO кислородом, а также влияние фазового состава и магнитного состояния катализатора на механизм окисления CO.

При исследовании окисления CO на NiO установлено, что смена механизма реакции происходит при температуре Кюри никеля (T=633±2K). Предложена кинетическая схема, описывающая реакцию выше и ниже температуры Кюри. При T>633K в процессе реакции происходит образование фазы металлического никеля (по данным РФЭС и магнитной восприимчивости) и окисление CO протекает на границе раздела фаз Ni-NiO. При T<633K не происходит изменение фазового состава катализатора. Образцы катализатора являются либо антиферромагнитными и состоят только из NiO, либо парамагнитными и содержат кластеры из 3-5 атомов никеля.

Изучена кинетика фазовых превращений в системе Ni-NiO-O<sub>2</sub>-CO и определены условия возникновения и развития фаз в приповерхностном слое катализатора.

## **PP-193**

Эффективные константы скорости окисления металлического никеля кислородом и восстановления NiOmonoоксидом углерода и отдельных стадий кинетической схемы каталитического окисления CO совпадают при  $T>633K$ .

При исследовании окисления мелкодисперсного никеля кислородом найдено, что процесс окисления проходит в два этапа. Сначала на поверхности никелевой частицы образуется сплошной слой оксида различной толщины (в зависимости от температуры). На втором этапе происходит рост слоя оксида в глубину частицы.

При изучении восстановления NiO monoоксидом углерода в неизотермических условиях показано, что процесс образования зародышей металлического никеля связан с их магнитным состоянием. Невыгодным является образование ферромагнитного зародыша из-за необходимости согласования спинов отдельных атомов. Влияние магнитного состояния зародыша на вероятность его появления подтверждено также на примере восстановления системы NiO-CuO.

Применение носителей (на примере терморасширенного графита), поверхность которых обладает восстановительными свойствами, позволяет увеличить количество активных центров, содержащих никель, что существенно повышает каталитическую активность никелевого катализатора.

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ  
АКТИВНОСТЬ В ОКИСЛЕНИИ СО ОКСИДНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ  
ЖЕЛЕЗА**

**PHYSICAL CHEMICAL PROPERTIES AND CATALYTIC ACTIVITY OF  
MULTICOMPONENT FERRIC OXIDE SYSTEMS IN CO OXIDATION**

**Яцимирский В.К., Максимов Ю.В.\*, Суздалев И.П.\*, Ищенко Е.В., Гайдай С.В.,  
Хоменко Н.Н. и Филиппова Л.В.**

**Yatsimirsky V.K., Maksimov Yu.B.\*, Suzdalev I.P.\*, Ischenko E.V., Gayday S.V.,  
Khomenko N.N. and Philippova L.V.**

Киевский национальный университет им. Т. Шевченко  
ул. Владимирская, 64, Киев 01033, Украина

\*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН  
ул. Kosыгина, 4, Москва 19991, Россия

The goal of the research was systematic study of catalytic activity and volume and surface properties of binary oxide systems Fe-Co, Co-Cu, Fe-Cu and triple oxide system Fe-Co-Cu. The temperature of 100% CO conversion ( $T_{100}$ ) was taken as the measure of catalytic activity. Surface properties of the catalysts was studied by thermo-programmed desorption (TPD); volume properties were analyzed using Mossbauer spectroscopy.

It was found out that among all other studied samples the triple catalyst containing 5,00%Fe, 4,75%Co, 90,25%Cu showed the highest catalytic activity ( $T_{100} = 100^\circ\text{C}$ ). Appearance of hysteresis on the curve  $T_{100}$  against  $T_{\text{exp}}$  may be connected with the presence of the low temperature form of adsorbed water ( $T_{\text{max}} < 300^\circ\text{C}$ ). TPD spectra have shown, that on the surface of oxide catalysts in the course of adsorption the CO molecule converts into  $\text{CO}_2$ . Four forms of  $\text{CO}_2$  were available on the catalyst surface; among them the  $\alpha_2$ -form with  $T_{\text{max}}=100-140^\circ\text{C}$  was found only on the catalyst surface for which  $T_{100} < 140^\circ\text{C}$ . We suppose that  $\alpha_2$ -form mainly corresponds to the conversion of CO into  $\text{CO}_2$ . Using Mossbauer spectroscopy two forms of "clusters" were found:  $\text{Fe}^{3+}$  (magn.)-1 and  $\text{Fe}^{3+}$  (magn.)-2, with different  $H_{\text{in}}$  and cluster size.

Целью работы было систематическое изучение каталитической активности и состояния объема и поверхности двойных Fe-Co, Co-Cu, Fe-Cu и тройной Fe-Co-Cu оксидных систем, тестируемых в реакции окисления CO. Мерой активности была температура 100%-ного превращения CO в  $\text{CO}_2$  ( $T_{100}$ ). Состояние поверхности катализаторов изучалась методом термодесорбции (ТД). Объемные свойства катализаторов анализировали с помощью Мессбауэрской спектроскопии.

Добавление кобальта в системе Fe-Co повышает каталитическую активность образцов. Образец 85%Fe, 15%Co имеет наивысшую активность ( $T_{100} = 116^\circ\text{C}$ ). В системе Co-Cu максимальную активность проявляет образец 95%Co, 5%Cu ( $T_{100} = 128^\circ\text{C}$ ). В системе Fe-Cu наивысшую активность показал образец 15%Fe, 85%Cu

## РР-194

( $T_{100} = 130^\circ\text{C}$ ). Самую высокую активность среди всех изученных катализаторов показал тройной состав 5,00%Fe; 4,75%Co и 90,25%Cu ( $T_{100} = 100^\circ\text{C}$ ).

ТД спектры показали, что вода адсорбируется на поверхности оксидных катализаторов в двух формах: с температурами максимумов ( $T_{\max}$ )  $< 300^\circ\text{C}$  и  $> 300^\circ\text{C}$ . Появление гистерезиса на зависимости  $T_{100}=f(T_{\exp})$  наблюдается только тогда, когда в ТД спектрах появляется вода с  $T_{\max} < 300^\circ\text{C}$ .

Установлено, что в процессе адсорбции CO на поверхности оксидных катализаторов CO превращается в  $\text{CO}_2$ , который фиксируется во время десорбции масс-спектрометром. Установлено 4 формы десорбируемого  $\text{CO}_2$ :  $\alpha_1$  -  $T_m < 100^\circ\text{C}$ ;  $\alpha_2$  -  $T_m = 100-140^\circ\text{C}$ ;  $\alpha_3$  -  $T_m = 140-300^\circ\text{C}$ ;  $\alpha_4$  -  $T_m > 500^\circ\text{C}$ . На поверхности образцов, для которых при  $T < 140^\circ\text{C}$  конверсия CO составляет 100%, обнаружена только  $\alpha_2$ -форма. По-видимому, ее образование благоприятно для процесса окисления CO в  $\text{CO}_2$ .

Мессбауэровские исследования показали, что в оксидной системе Fe-Co соотношение “крупных” кластеров ( $\text{Fe}^{3+}(\text{магн.})-1$ ) и “малых” кластеров ( $\text{Fe}^{3+}(\text{магн.})-2$ ) приблизительно одинаково для всех образцов. У самого активного образца (15%Fe, 85%Co) на фоне этого соотношения наблюдается максимальное количество “парамагнитной” составляющей (13%). Сравнение хода кривой каталитической активности с полученными данными показывает, что при появлении “парамагнитной” составляющей каталитическая активность резко увеличивается. Для активного образца в оксидной Fe-Cu системе (Fe-15%, Cu-85%) наблюдается максимальное количество “малых” кластеров ( $\text{Fe}^{3+}(\text{магн.})-2$ ) – 64%. У всех остальных образцов этой системы соотношение этих двух видов “кластеров” одинаковое (исключение составляет образец Fe-50%, Cu-50%). У образца (5,00%Fe; 4,75%Co и 90,25%Cu) с максимальной каталитической активностью ( $T_{100} = 100^\circ\text{C}$ ) найден только один вид “кластеров”:  $\text{Fe}^{3+}(\text{магн.})$  с  $H_{in} = 47,6 \text{ T}$ .

**КАТАЛИТИЧЕСКИЕ И АДСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА Cu/ZSM-5 И Cu/ERI  
ЦЕОЛИТОВ В ОКИСЛЕНИИ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА**

**CATALYTIC AND ADSORPTION PROPERTIES OF Cu-CONTAINING ZEOLITES  
Cu/ZSM-5 AND Cu/ERI IN OXIDATION OF CARBON MONOXIDE**

**Яцимирский В.К., Олексенко Л.П., Тельбиз Г.М.\*, Швец А.В\* и Кузьмич И.В.**

**Yatsimirsky V.K., Oleksenko L.P., Telbiz G.M.\*, Shvetz A.V.\* and Kuzmich I.V.**

Киевский национальный университет им. Т. Шевченко

Владимирская, 64, Киев 01033, Украина

\*Институт физической химии НАН Украины,  
проспект Науки, 31, Киев 03039, Украина

E-mail: yats@chem.univ.kiev.ua

Adsorption properties and catalytic activity of Cu/ERI and Cu/ZSM-5 in the reaction of CO oxidation by molecular oxygen were compared. The influence of zeolite structure on the peculiarities of metal active centres formation in the Cu/ERI and Cu/ZSM-5 obtained from the solutions  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  and  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  was studied. The various valence states of Cu ions along with their binding sites in matrixes of erionite and ZSM-5 zeolites were established by IR spectroscopy. It was shown that in accordance with IR-data of adsorbed CO at zeolite systems the stability of carbonyl complexes CO with copper ions correlated with the catalytic activity of the Cu-containing zeolites in CO oxidation in the presence of these materials.

Синтетические цеолиты являются классом соединений, ионообменные свойства и структура которых обуславливают широкие возможности их применения в качестве носителей для катализаторов.

Медь-содержащие цеолиты Cu/Erionite (Cu/ERI) и Cu/ZSM-5 получали ионным обменом из растворов  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  и  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$ .

Cu/ZSM-5 и Cu/ERI проявляют высокую каталитическую активность в окислении CO при температурах 250-300°C, при этом более активен Cu/ZSM-5. Использование при синтезе  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$  приводит к получению более активных систем, как в случае Cu/ZSM-5, так и Cu/ERI.

Образцы Cu-цеолитов изучались методом ИК спектроскопии адсорбированной CO *in situ*. ИК-спектры адсорбированной CO позволяют идентифицировать различные состояния ионов меди в цеолитах, так как значение  $\nu_{\text{CO}}$  в карбонильных комплексах зависит от заряда меди, степени ионности-ковалентности связи катион-кислород, координационного состояния меди и структуры ее ближайшего окружения.

Появление на поверхности цеолитов Cu/ERI и Cu/ZSM-5 химически связанных  $\text{Cu}^+$  центров адсорбции CO является результатом термовакуумной обработки поверхности

## PP-195

или предварительной ее обработки в токе  $H_2$ , а также возможно за счет восстановления в ходе адсорбции CO. Ранее проведенные нами исследования показали [1], что восстановление ионов меди  $Cu^{2+}$  до  $Cu^+$  на поверхности цеолитов происходит также в процессе катализитической реакции окисления CO.

Разница в катализитических свойствах медь-цеолитных систем связана с наличием различных состояний ионов меди и их различным распределением в цеолитах, что, в свою очередь, может влиять на механизм адсорбции CO на этих катализаторах в процессе окисления CO. Особенности состояния ионов меди, т.е. наличие слабых ассоциатов (кластеров) ионов меди в каналах матрицы цеолита ZSM-5 и существование изолированных ионов меди в структуре цеолита в случае Cu/ERI является одной из причин разной катализитической активности Cu/ERI и Cu/ZSM-5 в окислении CO. Следует отметить, что на более активных в окислении CO катализаторах реализуется более слабосвязанная форма адсорбированного CO на активных центрах  $Cu^+$ .

- [1] Олекsenko Л.П., Яцимирский В.К., Кузьмич И.В., Зуб В.Я. Теор. эксп. хим., 2000, т.36, №3, с.301.

## LIST OF PARTICIPANTS

### ABOUKAÏS Antoine

Laboratoire de Catalyse et Environnement,  
Université du Littoral - Côte d'Opale, MREID  
145, avenue Maurice Schumann  
59140 Dunkerque  
**France**  
Tel.: +33 3 28 65 82 56  
Fax: +33 3 28 65 82 39  
E-mail: aboukais@univ-littoral.fr

### BASILE Angelo

Research Institute on Membrane and  
Modelling of Chemical Reactors,  
c/o University of Calabria  
via P. Bucci, cubo 17/C  
87030 Rende (CS)  
**Italy**  
Tel.: +39 0984 492011  
Fax: +39 0984 402103  
E-mail: basile@irmerc.cs.cnr.it

### 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

### BORBÁTH 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

### COURCOT Dominique

Laboratoire de Catalyse et Environnement  
145, avenue Maurice Schumann  
59140 Dunkerque  
**France**  
Tel.: +33 3 28658261  
Fax: +33 3 28658239  
E-mail: courcot@univ-littoral.fr

### DIBLITZ Klaus

Inorganic Speciality Chemicals,  
SASOL GERMANY GmbH  
Anckelmannsplatz 1  
D-20537 Hamburg  
**Germany**  
Tel.: +49 (0) 40 63684 1244  
Fax: +49 (0) 40 63684 3626  
E-mail: Klaus.Diblitz@de.sasol.com

### DRIOLI Enrico

Research Institute on Membrane Technology -  
ITM-CNR  
University of Calabria  
Via P. Bucci 17/C  
87030 Rende  
**Italy**  
Tel.: +39 984 492039/402706  
Fax: +39 984 402103  
E-mail: e.drioli@irmerc.cs.cnr.it

### EHWALD Hermann

Institute of Applied Chemistry  
Richard-Willstaetter-Str. 12  
D-12489 Berlin  
**Germany**  
Tel.: +49-30-63924345  
Fax: +49-30-63924344  
E-mail: ehwald@aca-berlin.de

### GOLOV Pavlo

Shimadzu Europe GmbH  
Albert-Hahn-Strasse 6-10  
D-47269 Duisburg  
**Germany**  
Tel.: +49 203 7687 221  
Fax: +49 203 76 87 286  
E-mail: Golov@shimadzu.de

### GÓRALSKI Jacek

Technical University of Lodz  
ul. Zwirki 36  
90-924 Lodz  
**Poland**  
Tel.: +48 42 6313134  
Fax: +48 42 6313126  
E-mail: jgoral@ck-sg.p.lodz.pl

### HÄVECKER Michael

Fritz-Haber-Institut der MPG  
Faradayweg 4-6  
14195 Berlin  
**Germany**  
Tel.: +49 30 8413 4422  
Fax: +49 30 8413 4401  
E-mail: mh@fhi-berlin.mpg.de

### HAJEK Jan

Abo Akademi University,  
Laboratory of Industrial Chemistry  
Biskopsgatan 8  
50200 Abo/Turku  
**Finland**  
Tel.: +358 2 215 4559  
Fax: +358 2 215 4479  
E-mail: Jan.Hajek@abo.fi

### HUISKAMP Joseph

Eindhoven University of Technology  
P.O. Box 513, 5600 MB Eindhoven  
**The Netherlands**  
Tel.: +31402472648  
Fax: +31402767097  
E-mail: J.G.M.H.Huiskamp@tue.nl

**JOYNER Richard W.**  
Catalysis Research Centre,  
Department of  
Chemistry and Physics,  
Nottingham Trent University  
Clifton Lane  
NG11 8NS Nottingham  
**UK**  
Tel.: +44-115-948-6837  
Fax: +44-115-948-6838  
E-mail: richard.joyner@ntu.ac.uk

**JÓZWIAK Wojciech Kazimierz**  
Technical University of Lodz  
ul. Zwirki 36  
90-924 Lodz  
**Poland**  
Tel.: 0048 42 6313106  
Fax: 0048 42 6313126  
E-mail: wjodziak@ck-sg.p.lodz.pl

**KARSKI Stanislaw**  
Institute of General and Ecological Chemistry,  
Technical University of Lodz  
ul. Zwirki 36  
90-924 Lodz  
**Poland**  
Tel.: +48 42 631 31 16  
Fax: +48 42 631 31 30  
E-mail: karski@ck-sg.p.lodz.pl

**KEMNITZ Erhard**  
Institute for Chemistry,  
Humboldt-University Berlin  
Brook-Taylor-Strasse 1-2  
D-12489 Berlin  
**Germany**  
Tel.: +49-30-20937555  
Fax: +49-30-20937277  
E-mail: erhard.kemnitz@chemie.hu-berlin.de

**KNOP-GERICKE Axel**  
Fritz-Haber Institut der  
Max-Planck-Gesellschaft,  
Dept. Inorganic Chemistry  
Faradayweg 4-6  
14195 Berlin  
**Germany**  
Tel.: +49 30 8413 44 22  
Fax: +49 30 8413 44 01  
E-mail: knop@fhi-berlin.mpg.de

**KOZHEVNIKOV Ivan**  
Department of Chemistry,  
University of Liverpool  
L69 7ZD Liverpool  
**UK**  
Tel.: +44 151 794 2938  
Fax: +44 151 794 3589  
E-mail: kozhev@liverpool.ac.uk

**KUMAR Narendra**  
Laboratory of Industrial Chemistry,  
Abo Akademi University  
Biskopsgatan 8  
20500 Turku/Abo  
**Finland**  
Tel.: +358 2 215 4555  
Fax: +358 2 2154479  
E-mail: nkumar@abo.fi

**MALYSCHEW Alexander**  
Inorganic Speciality Chemicals,  
SASOL GERMANY GmbH  
Anckelmannsplatz 1  
D-20537 Hamburg  
**Germany**  
Tel.: +49 (0) 40 63684 1244  
Fax: +49 (0) 40 63684 3626  
E-mail: alexander.malyschew@de.sasol.com

**MANIECKI Tomasz Przemyslaw**  
Technical University of Lodz  
ul. Zwirki 36  
90-924 Lodz  
**Poland**  
Tel.: +48 42 6313134  
Fax: +48 42 6313126  
E-mail: tmanieck@ck-sg.p.lodz.pl

**MATATOV-MEYTAL Yurii Iosif**  
Dept. Chemical Engineering,  
Technion-Israel Institute of Technology  
Technion City  
32 000 Haifa  
**Israel**  
Tel.: 972 4 829 4238  
Fax: 972 4 823 0476  
E-mail: ceuri@tx.technion.ac.il

**MIKKOLA Jyri-Pekka Tuomo**  
Lab. of Industrial Chemistry,  
Process Chemistry Group, Abo Akademi  
Biskopsgatan 8  
20500 Turku/Abo  
**Finland**  
Tel.: +358 2 215 4574  
Fax: +358 2 215 4479  
E-mail: jpmikkol@abo.fi

**MIRODATOS Claude**  
Institut de Recherches sur la Catalyse, CNRS  
2, Avenue Albert Einstein  
F-69626 Villeurbanne Cedex  
**France**  
Tel.: +33 04 72.44.53.66  
Fax: +33 04 72.44.53.99  
E-mail: mirodato@catalyse.univ-lyon1.fr

**MURZIN Dmitry Yu.**  
Lab. of Industrial Chemistry,  
Process Chemistry Group, Abo Akademi  
Biskopsgatan 8,  
20500 Turku/Abo  
**Finland**  
Tel.: +35822154985  
Fax: +35822154479  
E-mail: dmurzin@abo.fi

**PAPARGYRIS Athanasios**  
General Dep Applied Sciences,  
Technological Educational Institute of Larissa  
Nea Ktiria Larissa  
41110 Larissa  
**Greece**  
Fax: +30-410-610803  
E-mail: papargyr@teilar.gr, edp@uth.gr

**PÉREZ-RAMÍREZ Javier**  
Norsk Hydro ASA,  
Section Hydrocarbon Processes  
and Catalysis  
Hydroveien (P.O. Box 2560)  
N-3907 Porsgrunn  
**Norway**  
Tel.: +47 35 927673  
Fax: +47 35 923043  
E-mail: javier.perez.ramirez@hydro.com

**RENOUPREZ Albert**  
Institut de Recherches  
sur la Catalyse, CNRS  
2, Avenue Albert Einstein  
F-69626 Villeurbanne Cedex  
**France**  
Fax: +33 (0)472445390  
E-mail: renoupre@catalyse.univ-lyon1.fr

**van SANTEN Rutger**  
Eindhoven University of Technology,  
P.O. Box 513, 5600 MB Eindhoven  
**The Netherlands**  
Tel.: +31402472260  
Fax: +31402767097  
E-mail: r.a.v.santen@tue.nl

**SCHULZ Hans**  
Engler-Bunte Institut,  
University of Karlsruhe  
Kaiserstrasse 12  
76128 Karlsruhe  
**Germany**  
Tel.: +49-721-2961  
Fax: +49-721-606 172  
E-mail: Hans.Schulz@ciw.uni-karlsruhe.de

**SIFFERT Stephane**  
Laboratoire de Catalyse et Environnement  
145, avenue Maurice Schumann  
F-59140 Dunkerque  
**France**  
Tel.: +33 3 28658256  
Fax: +33 3 28658239  
E-mail: siffert@univ-littoral.fr

**SOLOVEICHIK Grigorii**  
General Electric Global Research Center,  
One Research Circle  
12309 Niskayuna, NY  
**USA**  
Tel.: +1 518 387-7906  
Fax: +1 518 387-6662  
E-mail: soloveichik@crd.ge.com

**SPOJAKINA Alla**  
Institute of Catalysis,  
Bulgarian Academy of Sciences  
11, G.Bonchev str.  
1113 Sofia  
**Bulgaria**  
Tel.: +359-2 793569  
Fax: +359-2 756116  
E-mail: kiyky@ic.bas.bg

**STEINHOFF Bert**  
Shimadzu Europe GmbH  
Albert-Hahn-Strasse 6-10  
D-47269 Duisburg  
**Germany**  
Tel.: + 49 203 7687 200  
Fax: + 49 203 7666 225  
E-mail: BS@shimadzu.de

**WITOŃSKA Izabela**  
Institute of General and Ecological Chemistry,  
Technical University of Lodz  
ul. Zwirki 36  
90-924 Lodz  
**Poland**  
Tel.: +48 42 631 31 16  
Fax: +48 42 631 31 30  
E-mail: witonska@ck-sg.p.lodz.pl

**ZECCHINA Adriano**  
Dipartimento di Chimica Inorganica  
University of Turin,  
via P. Giuria,  
7I-10125 Turin  
**Italy**  
E-mail: adriano.zecchina@unito.it

**ZHIZHKUN Svetlana**  
Chem.-Eng. Department,  
Riga Technical University  
14/24 Azenes St.  
LV 1048 Riga  
**Latvia**  
Fax: +371 7615785  
E-mail: S\_Zhizhun@hotmail.com

**АБДРЕИМОВА Румия Рустамовна**  
Институт органического катализа и  
электрохимии им. Д.В. Сокольского МО и НРК  
ул. Д. Кунаева, 142  
480100 Алматы  
**Казахстан**  
Tel.: (3272) 916724  
Fax: (3272) 915722  
E-mail: abdreimioce@nursat.kz

**АБДУЛЛАЕВА Алия Сириновна**  
Московская государственная академия  
тонкой химической технологии  
им. М.В. Ломоносова  
просп. Вернадского, 86  
117571 Москва  
**Россия**  
Tel.: (095)4348641  
Fax: (095)4348711  
E-mail: lbruk@cityline.ru

**АБРАМОВА Людмила Аркадьевна**  
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН  
Ленинский просп., 47  
119991 Москва  
**Россия**  
Tel.: (095) 938-35-48  
Fax: (095) 135-53-28  
E-mail: aad@ioc.ac.ru

**АВДЕЕВ Василий Иванович**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
просп. Акад. Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия**  
Tel.: (3832) 341064  
Fax: (3832) 34056  
E-mail: via@catalysis.nsk.su

**АКУЛОВА Галина Викторовна**  
Институт органического катализа и  
электрохимии им. Д.В. Сокольского МО и НРК  
ул. Кунаева, 142  
480100 Алматы  
**Казахстан**  
Tel.: (3272) 916790  
Fax: (3272) 915722  
E-mail: orgcat@nursat.kz

**АЛЕКСЕЕВ Борис Васильевич**  
Чувашский государственный  
университет им. И.Н. Ульянова  
Московский пр., 15  
428009 Чебоксары, Чувашия  
**Россия**  
Tel.: (8352) 49-79-62  
E-mail: borisal@chuvsu.ru

**АЛЕКСЕЕВ Сергей Юрьевич**  
РНЦ "Курчатовский институт",  
Институт водородной энергетики и  
плазменных технологий  
пл. Курчатова, 1  
123182 Москва  
**Россия**  
Tel.: (095) 1969349  
E-mail: alex@hepti.kiae.ru

**АЛЕШКОВА Марина Михайловна**  
Институт органического катализа и  
электрохимии им. Д.В. Сокольского МО и НРК  
ул. Кунаева, 142  
480100 Алматы  
**Казахстан**  
Tel.: (7 3272) 916724  
Fax: (7 3272) 915722  
E-mail: orgcat@nursat.kz

**АЛИЕВА Лейлуфер Имран кызы**  
Институт нефтехимических процессов  
им. Ю.Г. Мамедалиева НАНА  
ул. Н. Рафиева, 30  
370025 Баку  
**Азербайджан**  
Tel.: (99412) 90-34-10  
Fax: (99412) 90-35-20  
E-mail: anipcp@dcacs.ab.az

**АМОСОВА Инна Сергеевна**  
Институт органического синтеза УрО РАН  
ул. С. Ковалевской, 20  
620219 Екатеринбург  
**Россия**  
Tel.: (3432) 49-35-35  
Fax: (3432) 74-11-89  
E-mail: cc@ios.uran.ru

**АНДРЕЕВ Всеволод Владимирович**  
Чувашский государственный  
университет им. И.Н. Ульянова, кафедра УИТС  
Московский пр., 15  
428015 Чебоксары, Чувашия  
**Россия**  
E-mail: avv@chuvsu.ru

**АНДРЕЙКОВ Евгений Иосифович**  
Институт органического синтеза УрО РАН  
ул. С. Ковалевской, 20  
620219 Екатеринбург  
**Россия**  
Tel.: (3432) 49-35-35  
Fax: (3432) 74-11-89  
E-mail: cc@ios.uran.ru

**АРТЕМОВ Арсений Валерьевич**  
Московский государственный университет  
дизайна и технологий  
ул. Садовническая, 33  
113806 Москва  
**Россия**  
Tel.: (095) 237-01-01  
Fax: (095) 237-04-08  
E-mail: ippolitov@igic.ras.ru

**АХМЕДЬЯНОВА Раиса Ахтямовна**  
Казанский государственный  
технологический университет  
ул. К. Маркса, 68  
420015 Казань, Татарстан  
**Россия**  
Tel.: (8432) 194214  
Fax: (8432) 365323  
E-mail: achra@kstu.ru или achra@rambler.ru

**БАБАЕВА Инна Альбертовна**  
ООО «Компания Катахим»  
ул. Гиляровского, 31  
107996 Москва  
**Россия**  
Tel.: (095)-284-88-97  
Fax: (095)-284-82-59  
E-mail: catachem@mtu-net.ru

**БАДАМШИНА Эльмира Рашатовна**  
Институт проблем химической физики РАН  
Институтский пр., 18  
142432 Черноголовка, Московская обл.  
**Россия**  
Fax: (096) 515 54 20  
E-mail: badamsh@icp.ac.ru

**БАЖЕНОВ Юрий Петрович**

ЗАО "Каучук"  
ул. Техническая, 14  
453110 Стерлитамак, Башкортостан  
**Россия**  
Tel.: (3473) 29-40-26  
Fax: (3473) 25-33-45  
E-mail: postmaster@sfugntu.bashnet.ru

**БАЖИРОВА Наиля Гильмутдиновна**

Всероссийский НИИ углеводородного сырья  
ул. Н. Ершова, 35А  
420045 Казань, Татарстан  
**Россия**  
Tel.: (8432) 72-17-16  
Fax: (8432) 72-40-93  
E-mail: VNIIUS@tbit.ru

**БАРЫШНИКОВА Наталья Анатольевна**

ООО «Тольяттикаучук», ЦЗЛ  
Ул. Новозаводская, 8  
445007 Тольятти  
**Россия**  
Tel.: (8482)29-90-42; (8482)29-98-01  
Fax: (8482)70-15-18  
E-mail: czl@rubber.avtograd.ru

**БАХОНИНА Елена Игоревна**

Стерлитамакский филиал Уфимского государственного нефтяного технического университета  
пр. Октября, 2  
453118 Стерлитамак, Башкортостан  
**Россия**  
Tel.: (3473) 24-24-78  
Fax: (3473) 24-24-08  
E-mail: nshulaev@sfugntu.bashnet.ru

**БЕКК Ирене Эгоновна**

Институт катализа  
им. Г.К. Борескова СО РАН  
просп. Акад. Лаврентьевса, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия**  
Tel.: (3832)39-73-55  
E-mail: beck@catalysis.nsk.su

**БЕЛОВ Геннадий Петрович**

Институт проблем химической физики РАН  
Институтский просп., 14  
142432 Черноголовка, Московская обл.  
**Россия**  
Tel.: (096)-522-2642  
Fax: (096)-515-5420  
E-mail: gbelov@cat.icp.ac.ru

**БЕЛОУСОВ Валерий Васильевич**

Научно-исследовательский институт стали  
ул. Дубнинская, 81а  
127411 Москва  
**Россия**  
Tel.: (095) 484-64-92  
Fax: (095) 485-43-95  
E-mail: mail@niistali.ru

**БЕСПАЛОВА Наталия Борисовна**

Институт нефтехимического синтеза  
им. А.В. Топчиева РАН  
Ленинский просп., 29  
119991 Москва  
**Россия**  
Tel.: (095)9554130  
Fax: (095) 230 22 24  
E-mail: bnb@ips.ac.ru

**БОКИН Алексей Иванович**

ЗАО "Каучук"  
ул. Техническая, 14  
453110 Стерлитамак, Башкортостан  
**Россия**  
Tel.: (2473) 29-42-04  
Fax: (2473) 25-33-45  
E-mail: postmaster@sfugntu.bashnet.ru

**БОНДАРЕВА Валентина Михайловна**

Институт катализа  
им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Акад. Лаврентьевса, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия**  
Tel.: (383)-39-72-96  
Fax: (383)-34-30-56  
E-mail: valent@catalysis.nsk.su

**БОРОВКОВ Виктор Юрьевич**

Институт органической химии  
им. Н.Д. Зелинского РАН  
Ленинский просп., 47  
117913 Москва  
**Россия**  
Tel.: (095)938-36-26  
Fax: (095)135-53-28  
E-mail: borovkov@ioc.ac.ru

**БОРОНИН Андрей Иванович**

Институт катализа  
им. Г.К. Борескова СО РАН  
просп. Акад. Лаврентьевса, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия**  
Tel.: (3832) 397310  
Fax: (3832) 343056  
E-mail: boronin@catalysis.nsk.su

**БРАНИЦКИЙ Геннадий Алексеевич**

Белорусский государственный университет  
ул. Ленинградская, 14  
220050 Минск  
**Беларусь**  
Tel.: (017) 2 26 49 98  
Fax: (017) 2 26 49 98

**БРОВКИН Александр Юрьевич**

ОАО "Воскресенские минеральные удобрения"  
ул. Заводская, 1  
140200 Воскресенск, Московская обл.  
**Россия**  
Tel.: (09644) 4-23-49  
Fax: (09644) 2-69-51  
E-mail: david@vmu.voskresensk.ru

**БРУК Лев Григорьевич**  
Московская государственная академия  
тонкой химической технологии  
им. М.В. Ломоносова  
просп. Вернадского, 86  
117571 Москва  
**Россия**  
Tel.: (095)4348641  
Fax: (095)4348711  
E-mail: lbruk@cityline.ru

**БРЫЛЯКОВ Константин Петрович**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия**  
Tel.: (3832) 341877  
Fax: (3832) 343766  
E-mail: bryliako@catalysis.nsk.su

**БУКАЛОВ Виталий Прокопьевич**  
ЗАО "Уралтехногенмет"  
ул. Энгельса, 19  
624140 Кировград  
**Россия**  
Tel.: (34357) 40-960  
Fax: (34357) 40-960  
E-mail: UTM@utm.ru, MCHI@tlms.ru

**БУЛГАКОВ Рамиль Галилович**  
Институт нефтехимии и катализа АН РБ и УНЦ РАН  
просп. Октября, 141  
450075 Уфа, Башкортостан  
**Россия**  
Tel.: (3472)312750  
Fax: (3472)312750  
E-mail: ink@anrb.ru

**БУРОВА Мария Викторовна**  
Московский государственный  
университет им. М.В. Ломоносова  
Химический факультет  
Ленинские горы, д.1, стр. 3  
11992 Москва  
**Россия**  
Tel.: (095)9393278  
Fax: (095)9394575  
E-mail: mvburova@rambler.ru,  
mvburova@mail.ru

**БУХТИЯРОВ Валерий Иванович**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
просп. Акад. Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия**  
Tel.: (3832)341771  
Fax: (3832)34 30 56  
E-mail: vib@catalysis.nsk.su

**БЫЧКОВ Виктор Юрьевич**  
Институт химической физики  
им. Н.Н. Семенова РАН  
ул. Косыгина, 4  
117334 Москва  
**Россия**  
Tel.: (095)939-75-47  
E-mail: bychkov@polymer.chph.ras.ru

**ВАРГАФТИК Михаил Натанович**  
Институт общей и неорганической химии  
им. Н.С. Курнакова РАН  
Ленинский просп., 31  
119991 Москва  
**Россия**  
Tel.: (095)995 4865  
Fax: (095)954 1279  
E-mail: mvar@igic.ras.ru

**ВАРЛАМОВ Владимир Трофимович**  
Институт проблем химической физики РАН  
Институтский просп., 14  
142432 Черноголовка, Московская обл.  
**Россия**  
Tel.: (095) 720-49-59  
Fax: (096) 2-515-54-20  
E-mail: Varlamov@icp.ac.ru

**ВАСИЛЬЕВА Нелли Александровна**  
Институт катализа  
им. Г.К. Борескова СО РАН  
просп. Акад. Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия**  
Tel.: (3832) 34-45-53  
Fax: (3832) 34-30-56  
E-mail: nel@catalysis.nsk.su

**ВЕРЕЩАГИН Сергей Николаевич**  
Институт химии и химической  
технологии СО РАН  
просп. К. Маркса, 42  
660049 Красноярск  
**Россия**  
Tel.: (3912)-439431  
Fax: (3912)-439431  
E-mail: snv@krsk.infotel.ru

**ВИЛЬДАНОВ Азат Фаридович**  
Всероссийский НИИ  
углеводородного сырья  
ул. Н. Ершова, 35А  
420045 Казань, Татарстан  
**Россия**  
Tel.: (8432) 72-17-16  
Fax: (8432) 72-40-93  
E-mail: VNIIUS@tbit.ru

**ВИНОКУРОВА Марина Викторовна**  
Институт проблем химической  
физики РАН  
Институтский проспект, 18  
142432 Черноголовка, Московская обл.  
**Россия**  
Fax: (096) 576 4009  
E-mail: led@icp.ac.ru

**ВОДОЛАЖСКИЙ Сергей Васильевич**  
АООТ "ВНИИНефтехим"  
Железнодорожный пр., 40  
143148 Санкт-Петербург  
**Россия**  
Tel.: (812) 560 95 77  
Fax: (812) 560 95 77  
E-mail: devekki@yandex.ru

**ВОДЯНКИНА Ольга Владимировна**  
Томский государственный университет  
просп. Ленина, 36  
634050 Томск  
**Россия**  
Tel.: (3822)426312  
Fax: (3822)426195  
E-mail: vodyankina\_o@mail.ru

**ВОРОБЬЕВ Павел Борисович**  
Институт химических наук  
им. А.Б. Бекетурова МО НРК  
ул. Ш.Уалиханова, 106  
480100 Алматы  
**Казахстан**  
Tel.: (3272)-91-30-41  
Fax: (3272)-91-57-65  
E-mail: ics\_rk@hotmail.com

**ВОРОНОВА Гульнара Альфридовна**  
Томский политехнический университет  
просп. Ленина, 30  
634034 Томск  
**Россия**  
Tel.: (382-2)415-474  
Fax: (382-2)415-865  
E-mail: voronovag@mail2000.ru

**ВОСМЕРИКОВ Александр Владимирович**  
Институт химии нефти СО РАН  
Просп. Академический, 3  
634021 Томск  
**Россия**  
Tel.: (382 2) 25 80 21  
Fax: (382 2) 25 84 57  
E-mail: pika@ipc.tsc.ru

**ГАЛАНОВ Сергей Иванович**  
Томский государственный университет  
просп. Ленина, 36  
634050 Томск  
**Россия**  
Tel.: (3832)420386  
E-mail: galanov@xf.tsu.tomsk.su

**ГЕЙДЕРИХ Алексей Всеволодович**  
Институт органической химии  
им. Н.Д. Зелинского РАН  
Ленинский просп., 47  
119991 Москва  
**Россия**  
Tel.: (095)1355359  
Fax: (095)1355359  
E-mail: rix@ioc.ac.ru

**ГЕХМАН Александр Ефимович**  
Институт общей и неорганической химии  
им. Н.С. Курнакова РАН  
Ленинский просп., 31  
119991 Москва  
**Россия**  
Tel.: (095) 9554865  
Fax: (095) 9541279  
E-mail: gekhman@igic.ras.ru

**ГИЛЬМАНОВ Хамит Хамисович**  
ОАО «Нижнекамскнефтехим»  
423570 Нижнекамск, Татарстан  
**Россия**  
Tel.: (8432) 720324  
Fax: (8432) 720324  
E-mail: segorova@rambler.ru

**ГЛАДКИЙ Алексей Юрьевич**  
Институт катализа  
им. Г.К. Борескова СО РАН  
просп. Акад. Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия**  
Fax: (3832)34 30 56  
E-mail: gladky@catalysis.nsk.su

**ГОЛОДОВ Валентин Александрович**  
Институт органического катализа и  
электрохимии им. Д.В. Сокольского МО и НРК  
ул. Кунаева, 142  
480100 Алматы  
**Казахстан**  
Tel.: (3272)91-67-24  
Fax: (3272)915-722  
E-mail: orgcat@nursat.kz

**ГОЛУБИНА Елена Владимировна**  
Московский государственный университет  
им. М.В.Ломоносова  
Химический факультет  
Ленинские горы, д. 1, строен. 9  
119992 Москва  
**Россия**  
Tel.: (095)9393337  
Fax: (095)9394575  
E-mail: golubina@kge.msu.ru

**ГОРБУНОВ Анатолий Иванович**  
ГНЦ РФ Государственный НИИ химии и  
технологии элементоорганических  
соединений  
шоссе Энтузиастов, 38  
111123 Москва  
**Россия**  
Tel.: (095) 273-79-88  
Fax: (095) 273-13-23  
E-mail: eos@eos.incotrade.ru

**ГОРОДЕЦКИЙ Владимир Владимирович**  
Институт катализа  
им. Г.К. Борескова СО РАН  
просп. Акад. Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия**  
Tel.: (3832)39-73-15  
Fax: (3832)34-30-56  
E-mail: gorodetsk@catalysis.nsk.su

**ГОРОДСКИЙ Сергей Николаевич**  
Московская государственная академия  
тонкой химической технологии  
им. М.В. Ломоносова  
просп. Вернадского, 86  
117571 Москва  
**Россия**  
Tel.: (095)4348641  
Fax: (095)4348711  
E-mail: lbruk@cityline.ru

**ГРИЩУК Богдан Дмитриевич**  
Тернопольский государственный  
педагогический университет  
М. Кривоноса, 2  
46027 Тернополь  
**Украина**  
Tel.: (0352)33-30-01  
Fax: (0352)33-55-50  
E-mail: baranovsky@tspu.edu.ua

**ГУМЕРОВ Асхат Мухаметзянович**  
Казанский государственный  
технологический университет  
кафедра химической кибернетики  
ул. К. Маркса, 68  
420015 Казань, Татарстан  
**Россия**  
Tel.: (8432) 90 35 86  
Fax: (8432) 76 95 38  
E-mail: vskodi@rambler.ru

**ДАВЛЕТБАЕВА Ильсия Муллаяновна**  
Казанский государственный  
технологический университет  
кафедра ТСК  
ул. К. Маркса, 68  
420015 Казань, Татарстан  
**Россия**  
Tel.: (8432) 19 42 14  
Fax: (8432) 76 95 38  
E-mail: dim@cniit.ksu.ras.ru

**ДАВЫДОВ Владимир Яковлевич**  
Московский государственный университет  
им. М.В. Ломоносова  
Химический факультет  
Ленинские горы  
119899 Москва  
**Россия**  
Tel.: (095) 939 19 26  
E-mail: VYaDavydov@phys.chem.msu.ru

**ДАМИНЕВ Рустем Рифович**  
Стерлитамакский филиал  
Уфимского государственного  
нефтяного технического университета  
пр. Октября, 2  
453118 Стерлитамак, Башкортостан  
**Россия**  
Tel.: (3473) 24-33-88  
Fax: (3473) 24-24-08  
E-mail: nshulaev@sfugntu.bashnet.ru

**ДАНИЛОВА Ирина Геннадьевна**  
Институт катализа  
им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Акад. Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия**  
Tel.: (3832) 39 73 59  
E-mail: vera@catalysis.nsk.su

**ДВОЯШКИН Нариман Камилович**  
Альметьевский нефтяной институт  
ул. Ленина, 2  
423400 Альметьевск, Татарстан  
**Россия**  
Tel.: (8553) 31-00-46  
Fax: (8553) 23-14-77  
E-mail: nar\_dvoyashkin@mail.ru

**ДЕ ВЕККИ Андрей Васильевич**  
АООТ "ВНИИНефтехим"  
Железнодорожный пр., 40  
143148 Санкт-Петербург  
**Россия**  
Tel.: (812) 560 95 77  
Fax: (812) 560 95 77  
E-mail: devekki@yandex.ru

**ДЕДОВ Алексей Георгиевич**  
Российский государственный университет  
нефти и газа им. И.М. Губкина  
кафедра ОНХ  
Ленинский просп., 65  
119991, Москва  
**Россия**  
Tel.: (095)1358436  
Fax: (095)1358436  
E-mail: inorchem@gubkin.ru

**ДЕРГАЧЕВ Александр Александрович**  
Институт органической химии  
им. Н.Д. Зелинского РАН  
Ленинский проспект, 47  
119991 Москва  
**Россия**  
Tel.: (095)1377098  
E-mail: SEKRETARY@ioc.ac.ru

**ДЖЕМИЛЕВ Усеин Меметович**  
Институт нефтехимии и катализа  
АН РБ и УНЦ РАН  
проспект Октября, 141  
450075 Уфа, Башкортостан  
**Россия**  
Tel.: (3472) 312792  
Fax: (3472) 312750  
E-mail: ink@anrb.ru

**ДМИТРИЕВ Дмитрий Викторович**  
Московская государственная академия  
тонкой химической технологии  
им. М.В. Ломоносова  
просп. Вернадского, 86  
117571 Москва  
**Россия**  
Tel.: (095)4348141  
Fax: (095)4348711  
E-mail: evst@postman.ru

**ДОБРОВОЛЬСКИЙ Юрий Анатольевич**  
Институт проблем химической физики РАН  
Институтский пр., 14  
142432 Черноголовка, Московская обл.  
**Россия**  
Tel.: (096) 522-16-57  
E-mail: dobr@icp.ac.ru

**ДУБКОВ Константин Александрович**  
Институт катализа  
им. Г.К. Борескова СО РАН  
просп. Акад. Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия**  
Tel.: (3832)-34-46-07  
E-mail: dubkov@catalysis.nsk.su

**ДЫКМАН Аркадий Самуилович**  
АООТ "ВНИИНефтехим"  
Железнодорожный пр., 40  
193148 Санкт-Петербург  
**Россия**  
Tel.: (812)3200091  
Fax: (812)3200092  
E-mail: dyk@peterlink.ru, az@peterlink.ru

**ЕВСТИГНЕЕВА Елена Михайловна**  
Московская государственная академия  
тонкой химической технологии  
им. М.В. Ломоносова  
просп. Вернадского, 86  
117571 Москва  
**Россия**  
Tel.: (095)4348141  
Fax: (095)4348711  
E-mail: evst@postman.ru

**ЕГОРОВА Екатерина Владимировна**  
Московская государственная академия  
тонкой химической технологии  
им. М.В. Ломоносова  
просп. Вернадского, 86  
117571 Москва  
**Россия**  
Tel.: (095) 246-48-23  
Fax: (095) 434-87-11  
E-mail: nhsigt@unesco.mitht.rssi.ru

**ЕГОРОВА Светлана Робертовна**  
Казанский государственный  
технологический университет  
ул. К. Маркса, 68  
420015 Казань, Татарстан  
**Россия**  
Tel.: (8432) 720324  
Fax: (8432) 720324  
E-mail: Segorova@kstu.ru, Segorova@rambler.ru

**ЕЛИЗАРОВА Алла Владимировна**  
Институт нефтехимического синтеза  
им. А.В. Топчиева РАН  
Ленинский проспект, 29  
119991 Москва  
**Россия**  
Tel.: (095)955-43-87  
E-mail: lebedeva@ips.ac.ru

**ЕЛИСЕЕВ Олег Леонидович**  
Институт органической химии  
им. Н. Д. Зелинского РАН  
Ленинский просп., 47  
119991 Москва  
**Россия**  
Tel.: (095) 1356338  
E-mail: albert@ioc.ac.ru

**ЕЛОХИН Владимир Иванович**  
Институт катализа  
им. Г.К. Борескова СО РАН  
просп. Акад. Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия**  
Tel.: (3832)344770  
Fax: (3832)343056  
E-mail: elokhin@catalysis.nsk.su

**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: bobm@nursat.kz

**ЕРМИЛОВА Маргарита Мееровна**  
Институт нефтехимического синтеза  
им. А.В. Топчиева РАН  
Ленинский просп., 29  
119991 Москва  
**Россия**  
Tel.: (095)9554378  
Fax: (095)2302224  
E-mail: ermilova@ips.ac.ru

**ЖАВОРОНКОВА Ксения Николаевна**  
Российский химико-технологический  
университет им. Д.И. Менделеева  
Миусская площадь, 9  
125047 Москва  
**Россия**  
Tel.: (095) 496-69-38  
Fax: (095) 490-75-23  
E-mail: lija7@cityline.ru

**ЖЕНСА Андрей Вячеславович**  
Российский химико-технологический  
университет им. Д.И. Менделеева  
Миусская площадь, 9  
125047 Москва  
**Россия**  
Tel.: (095) 9786589  
Fax: (095) 9786589  
E-mail: kolts@muctr.edu.ru

**ЖЕСКО Татьяна Евгеньевна**  
АООТ "ВНИИНефтехим"  
Железнодорожный пр., 40  
193148 Санкт-Петербург  
**Россия**  
Tel.: (812)5604534  
Fax: (812)5604534  
E-mail: zhesko@mail.spbnit.ru

**ЖИДОМИРОВ Георгий Михайлович**  
Институт катализа  
им. Г.К. Борескова СО РАН  
просп. Акад. Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия**  
Tel.: (3832)341064  
Fax: (3832)343056  
E-mail: Zhi@catalysis.nsk.su

**ЖИЖИНА Елена Георгиевна**  
Институт катализа  
им. Г.К.Борескова СО РАН  
просп. Акад. Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия**  
Tel.: (3832)341063  
Fax: (3832)343056  
E-mail: zhizh@catalysis.nsk.su

**ЗАЖИГАЛОВ Валерий Алексеевич**  
Институт сорбции и проблем эндоэкологии  
НАН Украины  
Ул. Наумова, 13  
03164 Киев  
**Украина**  
Tel.: (044)4529330  
Fax: (044)4529327  
E-mail: zazhigal@ispe.kiev.ua

**ЗАКАРИНА Нелли Аскаровна**  
Институт органического катализа и  
электрохимии им. Д.В. Сокольского МО и НРК  
ул. Кунаева, 142  
480100 Алматы  
**Казахстан**  
Tel.: (3272)-916790  
Fax: (3272)-915722  
E-mail: orgcat@nursat.kz

**ЗАХАРОВ Иван Иванович**  
Институт катализа  
им. Г.К.Борескова СО РАН  
просп. Акад. Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия**  
Tel.: (3832)34-10-64  
Fax: (3832)343056  
E-mail: ivan@catalysis.nsk.su

**ЗЕЛИНСКИЙ Станислав Николаевич**  
Иркутский государственный университет  
К. Маркса, 1  
664003 Иркутск  
**Россия**  
E-mail: 358541@mail.ru

**ЗИНЕНКОВ Андрей Владимирович**  
АООТ "ВНИИНефтехим"  
Железнодорожный пр., 40  
143148 Санкт-Петербург  
**Россия**  
Tel.: (812) 560 95 77  
Fax: (812) 560 95 77  
E-mail: devekki@yandex.ru

**ЗУЕВ Юрий Федорович**  
Казанский институт биохимии и биофизики  
КазНЦ РАН  
а/я 30  
420111 Казань, Татарстан  
**Россия**  
Tel.: (8432) 38 72 66  
Fax: (8432) 38 75 77  
E-mail: zuev@mail.knc.ru

**ИБРАШЕВА Райхан Хасановна**  
Казахский национальный университет  
Карасай Батыра, 95а  
480012 Алматы  
**Казахстан**  
Tel.: (3272)-63-56-80  
Fax: (3272)-63-56-80  
E-mail: bobm@nursat.kz

**ИВАНОВ Алексей Алексеевич**  
Институт катализа  
им. Г.К. Борескова СО РАН  
просп. Акад. Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия**  
Tel.: (3832) 34-46-82  
E-mail: aaivanov@catalysis.nsk.su

**ИВАНОВА Ирина Игоревна**  
Московский государственный  
университет им. М.В. Ломоносова  
Ленинские горы  
Химический факультет  
119992 Москва  
**Россия**  
Tel.: (095)9393570  
Fax: (095)9328846  
E-mail: iiivanova@phys.chem.msu.ru

**ИВАНЧЕВ Сергей Степанович**  
Санкт-Петербургский филиал Института  
катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
просп. Добролюбова, 14  
197198 Санкт-Петербург  
**Россия**  
Tel.: (812) 2380890  
Fax: (812) 2330002  
E-mail: ivanchev@SM2270.spb.edu

**ИРИСОВА Капитолина Николаевна**  
ООО "Компания Катахим"  
Ул. Гиляровского, 31  
107996 Москва  
**Россия**  
Tel.: (095)-284-82-42  
Fax: (095)-284-82-59  
E-mail: catachem@mtu-net.ru

**ИСМАГИЛОВ Зинфер Ришатович**  
Институт катализа  
им. Г.К. Борескова СО РАН  
просп. Акад. Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия**  
Tel.: (383 2) 341219  
Fax: (3832) 397352  
E-mail: zri@catalysis.nsk.su

**ИСУПОВА Любовь Александровна**

Институт катализа  
им. Г.К. Борескова СО РАН  
просп. Акад. Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия**  
Tel.: (3832) 343763  
Fax: (3832) 343056  
E-mail: isupova@catalysis.nsk.su

**ИТКУЛОВА Шолпан Сембаевна**

Институт органического катализа и  
электрохимии им. Д.В. Сокольского МО и НРК  
ул. Кунаева, 142  
480100 Алматы  
**Казахстан**  
Tel.: (3272)-916826  
Fax: (3272)-915722  
E-mail: orgcat@nursat.kz

**КАЗАНСКИЙ Владимир Борисович**

Институт органической химии  
им. Н.Д. Зелинского РАН  
Ленинский просп., 47  
117913 Москва  
**Россия**  
Tel.: (095)137 74 00  
Fax: (095)135 53 28  
E-mail: vbk@ioc.as.ru

**КАИЧЕВ Василий Васильевич**

Институт катализа  
им. Г.К. Борескова СО РАН  
просп. Акад. Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия**  
Tel.: (3832)-397286  
Fax: (3832)-343056  
E-mail: vvk@catalysis.nsk.su

**КАЛИНКИН Александр Васильевич**

Институт катализа  
им. Г.К. Борескова СО РАН  
просп. Акад. Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия**  
Tel.: (383)397286  
Fax: (383)343056  
E-mail: profcom@catalysis.nsk.su

**КАМАЛОВ Герберт Леонович**

Физико-химический институт  
им. А.В. Богатского НАНУ  
Люстдорфская дорога, 86  
65080 Одесса  
**Украина**  
Tel.: (0482) 65-30-46  
Fax: (0482) 65-30-46  
E-mail: gerbert\_kamalov@ukr.net

**КАПЛАН Анатолий Моисеевич**

Институт химической физики  
им. Н.Н. Семенова РАН  
ул. Косыгина, 4  
117977 Москва  
**Россия**  
Tel.: (095)939-72-75  
Fax: (095)939-45-75  
E-mail: knn@kge.msu.ru

**КАРАМЯН Дереник Рачикович**

Ереванский НИИ "Пластполимер"  
пр. Аршакуняц, 127  
375007 Ереван  
**Армения**  
Tel.: (374-1)44-32-20)  
Fax: (374-1)48-80-90)  
E-mail: proa359@stalker-tc.am

**КАРАСИК Андрей Анатольевич**

Институт органической и физической  
химии им. А.Е. Арбузова РАН, КНЦ  
ул. Арбузова, 8  
420088 Казань, Татарстан  
**Россия**  
Tel.: (8432)-75-23-92  
Fax: (8432)-75-22-53  
E-mail: karasik@iopc.kcn.ru

**КАСАИКИНА Ольга Тарасовна**

Институт химической физики  
им. Н.Н. Семенова РАН  
ул. Косыгина, 4  
117977 Москва  
**Россия**  
Tel.: (095)9397169  
Fax: (095)9382156  
E-mail: kasaikina@chph.ras.ru

**КАСЬЯНОВА Лилия Зайнулловна**

ЗАО "Каучук"  
ул. Техническая, 14  
453110 Стерлитамак, Башкортостан  
**Россия**  
Tel.: (3473) 29-40-26  
Fax: (3473) 25-33-45  
E-mail: postmaster@sfgntu.bashnet.ru

**КАЦМАН Евгений Александрович**

Московская государственная академия  
тонкой химической технологии  
им. М.В. Ломоносова  
просп. Вернадского, 86  
117571 Москва  
**Россия**  
Tel.: (095)2676380  
E-mail: katsman@aha.ru

**КВОН Рэн Ил**

Институт катализа  
им. Г.К. Борескова СО РАН  
просп. Акад. Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия**  
Tel.: (3832) 397264  
Fax: (3832) 343056  
E-mail: kvon@catalysis.nsk.su

**КИВЕЛИ Тамара Николаевна**  
ЗАО "Щелковский катализаторный завод"  
ул. Заводская, 2  
141000 Щелково  
**Россия**  
Tel.: (095) 745-05-52  
Fax: (095) 745-05-52  
E-mail: catalyst@flex.ru

**КИПРИАНОВА Лидия Андреевна**  
Институт физической химии  
им. Л.В. Писаржевского НАНУ  
просп. Науки, 31  
03039 Киев  
**Украина**  
Tel.: +38044 265-54-14  
Fax: +38044 265-62-16  
E-mail: instphch@ukrtel.com

**КЛЮЕВ Михаил Васильевич**  
Ивановский государственный  
университет  
ул. Ермака, 39  
153025 Иваново  
**Россия**  
Tel.: (0932)-37-37-03  
Fax: (0932) 32-66-00  
E-mail: Duraushe@yandex.ru

**КЛЯМКИНА Алла Нисоновна**  
Институт химической физики  
им. Н.Н. Семенова РАН  
ул. Косыгина, 4  
119991 Москва  
**Россия**  
Tel.: (095)939-73-71  
Fax: (095)137-82-84  
E-mail: klyamkina@center.chph.ras.ru

**КНЯЗЕВ Алексей Сергеевич**  
Институт химии нефти СО РАН  
пр. Академический, 3  
634021 Томск  
**Россия**  
Tel.: (3822)426312  
Fax: (3822)258457  
E-mail: kas854@mail.ru

**КОГАН Виктор Миронович**  
Институт органической химии  
им. Н.Д. Зелинского РАН  
Ленинский просп., 47  
117913 Москва  
**Россия**  
Tel.: (095) 1358910  
Fax: (095) 1355328  
E-mail: kogan@gagarinclub.ru

**КОКОРИН Александр Ильич**  
Институт химической физики  
им. Н.Н. Семенова РАН  
ул. Косыгина, 4  
119991 Москва  
**Россия**  
Tel.: (095) 1376130  
Fax: (095)1376130  
E-mail: kokorin@chph.ras.ru

**КОНИН Григорий Александрович**  
Институт химической физики  
им. Н.Н. Семенова РАН  
ул. Косыгина, 4  
119991 Москва  
**Россия**  
Tel.: (095) 9397189  
Fax: (095) 9382156  
E-mail: konin@polymer.chph.ras.ru

**КОПТИЮГ Игорь Валентинович**  
Международный томографический  
центр СО РАН  
ул. Институтская, 3а  
630090 Новосибирск  
**Россия**  
Tel.: (3832)333561  
Fax: (3832)331399  
E-mail: koptyug@tomo.nsc.ru

**КОПЫЛОВ Александр Юрьевич**  
Всероссийский НИИ  
углеводородного сырья  
ул. Н. Ершова, 35а  
420045 Казань, Татарстан  
**Россия**  
Tel.: (8432) 72-17-16  
Fax: (8432) 72-40-93  
E-mail: VNIIUS@tbit.ru

**КОРОТЧЕНКО Василий Николаевич**  
Московский государственный  
университет им. М.В. Ломоносова  
Химический факультет  
Ленинские горы,  
119899 Москва  
**Россия**  
Tel.: (095)9392276  
Fax: (095)9328846  
E-mail: vassili\_k@mail.ru

**КОСТИНА Варвара Алексеевна**  
Институт органической химии  
им. Н.Д. Зелинского РАН  
Ленинский просп., 47  
119991 Москва  
**Россия**  
Tel.: (095)-9383516  
E-mail: albert@ioc.ac.ru

**КОЧУБЕЙ Дмитрий Иванович**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
просп. Акад. Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия**  
Tel.: (3832) 34 47 69  
Fax: (3832) 34 30 56  
E-mail: kochubey@catalysis.nsk.su

**КРАСНИКОВ Сергей Владиславович**  
Ярославский государственный  
технический университет  
Московский просп., 88  
150023 Ярославль  
**Россия**  
Tel.: (0852) 44-05-29  
E-mail: krasnikov.ystu.chem@rambler.ru

**КРЫЛОВ Олег Валентинович**  
Институт химической физики  
им. Н.Н. Семенова РАН  
ул. Косыгина, 4  
119991 Москва  
**Россия**  
Tel.: (095) 939-7168  
Fax: (095) 938-2156  
E-mail: korchak@chph.ras.ru

**КРЫЛОВА Алла Юрьевна**  
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН  
Ленинский просп., 47  
119991 Москва  
**Россия**  
Tel.: (095)-1356393  
E-mail: albert@ioc.ac.ru

**КРЫЛОВА Ирина Владимировна**  
Московский государственный  
университет им. М.В. Ломоносова  
Химический факультет  
Ленинские горы, д.1, стр.3  
119992 Москва  
**Россия**  
Tel.: (095) 939-33-22  
Fax: (095) 932-88-46  
E-mail: krylova@kge.msu.ru

**КУЗНЕЦОВ Владимир Львович**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
просп. Акад. Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия**  
Tel.: (3832) 343765  
Fax: (3832) 343056  
E-mail: kuznet@catalysis.nsk.su

**КУЗНЕЦОВ Борис Николаевич**  
Институт химии и химической  
технологии СО РАН  
ул. К. Маркса, 42  
660049 Красноярск  
**Россия**  
Tel.: (3912) 494894  
Fax: (3912) 439342  
E-mail: bnk@icct.ru, inm@icct.ru

**КУЗНЕЦОВА Ирина Николаевна**  
Институт проблем комплексного освоения недр РАН  
Крюковский тупик, 4  
111020 Москва  
**Россия**  
Tel.: (095) 2188039  
Fax: (095) 3608960  
E-mail: iren-kuznetsova@mail.ru

**КУЗНЕЦОВА Наталья Николаевна**  
Московский государственный  
университет им. М.В. Ломоносова  
Химический факультет  
Ленинские горы, д.1, стр.3  
119899 Москва  
**Россия**  
Tel.: (095)939 4575  
Fax: (095)939 4575  
E-mail: knn@gc.msu.ru

**КУЗНЕЦОВА Нина Ивановна**  
Институт катализа  
им. Г.К. Борескова СО РАН  
просп. Акад. Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия**  
Tel.: (3832) 39 73 53  
E-mail: kuznina@catalysis.nsk.su

**КУЗНЕЦОВА Татьяна Георгиевна**  
Институт катализа  
им. Г.К. Борескова СО РАН  
просп. Акад. Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия**  
Tel.: (3832) 343764  
Fax: (3832) 343056  
E-mail: tania.kuznetsova@catalysis.nsk.su

**КУЗЬМИН Алексей Евгеньевич**  
Институт нефтехимического синтеза  
им. А.В. Топчиева РАН  
Ленинский просп., 29  
119991 Москва  
**Россия**  
Tel.: (095)9554152  
E-mail: kuzmin@ips.ac.ru

**КУЗЬМИНА Раиса Ивановна**  
Саратовский государственный университет  
Астраханская, 83  
410026 Саратов  
**Россия**  
Tel.: (4852)52-50-07  
E-mail: kuzminaraisa@mail.ru

**КУЛИК Александр Викторович**  
Московская государственная академия  
тонкой химической технологии  
им. М.В. Ломоносова  
просп. Вернадского, 86  
117571 Москва  
**Россия**  
Tel.: (095)4348641  
Fax: (095)4348711  
E-mail: avkulik@yahoo.com

**КУРИНА Лариса Николаевна**  
Томский государственный университет  
пр. Ленина, 36  
634050 Томск  
**Россия**  
Tel.: (3822) 426312  
Fax: (3822)416295  
E-mail: vodyankina\_o@mail.ru

**КУРКИНА Елена Сергеевна**  
Московский государственный  
университет им. М.В. Ломоносова  
Факультет ВМиК  
Ленинские горы  
119899 Москва  
**Россия**  
Tel.: (095) 939-40-79  
Fax: (095) 939-25-96  
E-mail: Kurkina@cs.msu.su

**КУРЛЯНДСКАЯ Инна Исааковна**  
Федеральное Государственное унитарное предприятие  
Научно-исследовательский институт "Синтез" с КБ  
ул. Угрешская, 2, а/я 56  
109088, Москва  
**Россия**  
Tel.: (095) 279-8459  
Fax: (095) 279-4684  
E-mail: aglazunov@mtu-net.ru

**КУСТОВ Леонид Модестович**  
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН  
Ленинский просп., 47  
119991 Москва  
**Россия**  
Tel.: (095) 137 29 35  
E-mail: LMK@ioc.ac.ru

**ЛАВРЕНОВ Александр Валентинович**  
Омский филиал Института катализа  
им. Г.К. Борескова СО РАН  
ул. Нефтезаводская, 54  
644040 Омск  
**Россия**  
Tel.: (3812) 66 43 14  
E-mail: lavr@incat.okno.ru

**ЛАМБЕРОВ Александр Адольфович**  
Казанский государственный  
технологический университет  
ул. К. Маркса, 68  
420032 Казань, Татарстан  
**Россия**  
Tel.: (8432) 36 58 92  
Fax: (8432) 36 58 92  
E-mail: Segorova@kstu.ru, Segorova@rambler.ru

**ЛАПИДУС Альберт Львович**  
Институт органической химии  
им. Н.Д. Зелинского РАН  
Ленинский просп., 47  
117913 Москва  
**Россия**  
Tel.: (095) 938 3675  
Fax: (095) 135-53-03  
E-mail: albert@ioc.ac.ru

**ЛЕБЕДЕВА Валентина Ивановна**  
Институт нефтехимического синтеза  
им. А.В. Топчиева РАН  
Ленинский просп., 29  
119991 Москва  
**Россия**  
Tel.: (095)955-43-87  
Fax: (095)230-22-24  
E-mail: lebedeva@ips.ac.ru

**ЛЕВАНОВ Александр Владимирович**  
Московский государственный университет  
им. М.В. Ломоносова  
Химический факультет  
Ленинские горы, д.1, стр.3  
119992 Москва  
**Россия**  
Tel.: (095) 939-36-85  
Fax: (095) 939-45-75  
E-mail: levanov@kge.msu.ru

**ЛЕВАНОВА Светлана Васильевна**  
Самарский государственный технический  
Университет  
ул. Куйбышева, 153  
443010 Самара  
**Россия**  
Tel.: (846)-2335255  
E-mail: kinterm@sstu.edu.ru

**ЛЕВИН Олег Владимирович**  
ООО «Новокуйбышевский завод  
катализаторов»  
446207 Новокуйбышевск, Самарская обл.  
**Россия**  
Tel.: (84635)98695  
Fax: (8462)336426  
E-mail: nzk@satcomtel.ru

**ЛИН Галина Ивановна**  
Институт нефтехимического синтеза  
им. А.В. Топчиева РАН  
Ленинский просп., 29  
117912 Москва  
**Россия**  
Tel.: (095) 954-13-95  
Fax: (095) 230-22-24  
E-mail: lin@ips.ac.ru

**ЛИСАЧЕНКО Андрей Андреевич**  
Научно-исследовательский институт  
физики им. В.А. Фока  
Санкт-Петербургский государственный  
университет  
ул. Ульяновская, 1  
198504 Санкт-Петербург  
**Россия**  
Tel.: (812) 4284564  
Fax: (812) 4287240  
E-mail: lisachen@photonics.phys.spbu.ru

**ЛИХОЛОБОВ Владимир Александрович**  
Омский филиал Института катализа  
им. Г.К. Борескова СО РАН  
ул. Нефтезаводская, 54  
644040, Омск  
**Россия**  
Tel.: (3812)664450  
Fax: (3832)342453  
E-mail: likhvl@catalysis.nsk.su

**ЛОКТЕВ Алексей Сергеевич**  
Российский государственный университет  
нефти и газа им. И.М. Губкина  
кафедра ОНХ  
Ленинский просп., 65  
119991, Москва  
**Россия**  
Tel.: (095)1358436  
Fax: (095)1358436  
E-mail: inorchem@gubkin.ru

**ЛОКТЕВА Екатерина Сергеевна**  
Московский государственный  
университет им. М.В. Ломоносова  
Химический факультет  
Ленинские горы, 1, строен. 9  
111222 Москва  
**Россия**  
Tel.: (095)9393337  
Fax: (095)9394575  
E-mail: les@kge.msu.ru

**ЛУНИН Валерий Васильевич**  
Московский государственный  
университет им. М.В. Ломоносова  
Химический факультет  
Ленинские горы, 1, строен. 9  
111222 Москва  
**Россия**  
Tel.: (095)939 35 71  
Fax: (095)939 4575  
E-mail: vvlunin@kge.msu.ru

**ЛЫСОВА Анна Александровна**  
Международный Томографический  
центр СО РАН  
ул. Институтская, За  
630090 Новосибирск  
**Россия**  
Tel.: (3832) 333561  
Fax: (3832) 331399  
E-mail: lysova@tomo.nsc.ru

**МАЗГАРОВ Ахмет Мазгарович**  
Всероссийский НИИ углеводородного сырья  
ул. Н. Ершова, 35а  
420045 Казань, Татарстан  
**Россия**  
Tel.: (8432) 72-72-99  
Fax: (8432) 72-40-93  
E-mail: VNIIUS@tbit.ru

**МАЛКИМАН Вениамин Иосифович**  
УНИХИМ с опытн. заводом  
ул. 8 марта, 5  
620014 Екатеринбург  
**Россия**  
Tel.: (3432)71-23-43 (71-23-91)

**МАСЛЕННИКОВ Станислав Владимирович**  
Нижегородский государственный  
университет им. Н.И. Лобачевского  
Химический факультет  
пр. Гагарина, 23/5  
603600 Нижний Новгород  
**Россия**  
Tel.: (8312)657225  
E-mail: masv@uic.nnov.ru

**МАТВЕЕВ Анатолий Владимирович**  
Международный Томографический  
центр СО РАН  
ул. Институтская, За  
630090 Новосибирск  
**Россия**  
Tel.: (3832)333561  
Fax: (3832)331399  
E-mail: matveev@tomo.nsc.ru

**МАТЫШАК Валерий Андреевич**  
Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН  
ул. Косыгина, 4  
117334 Москва  
**Россия**  
Tel.: (095)-939-71-89  
E-mail: matyshak@polymer.chph.ras.ru

**МЕРИНОВА Вероника Валерьевна**  
Казанский государственный  
технологический университет  
ул. К. Маркса, 68  
420015 Казань, Татарстан  
**Россия**  
Tel.: (8432)194-214  
Fax: (8432)36-53-23  
E-mail: lymkina@mail.ru

**МЕШКОВА Ирина Николаевна**  
Институт химической физики  
им Н.Н. Семенова РАН  
ул. Косыгина, 4  
119991 Москва  
**Россия**  
Tel.: (095) 939-73-73  
Fax: (095) 137-82-84  
E-mail: lnov@center.chph.ras.ru

**МИРГОРОДСКАЯ Алла Бенционовна**  
Институт органической и физической  
химии им. А.Е. Арбузова КНЦ  
ул. Акад. Арбузова, 8  
420088 Казань, Татарстан  
**Россия**  
Tel.: (8432) 75-22-93  
Fax: (8432) 752253  
E-mail: vos@iopc.kcn.ru

**МИТИН Антон Викторович**  
Московский государственный  
университет им. М.В. Ломоносова  
Химический факультет  
Ленинские горы, д. 1, стр. 3  
119992 Москва  
**Россия**  
Tel.: (095)-9393618  
Fax: (095)-9393618  
E-mail: ankashin@org.chem.msu.ru

**МИХАЙЛЕНКО Елена Леонидовна**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
просп. Акад. Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия**  
Tel.: (383 2) 37 67  
Fax: (383 2) 34 30 56  
E-mail: milena@catalysis.nsk.su

**МИХАЙЛИЧЕНКО Анатолий Игнатьевич**  
Российский химико-технологический  
университет им. Д.И. Менделеева  
Миусская площадь, 9  
125190 Москва  
**Россия**  
Tel.: (095) 978-86-00  
Fax: (095) 978-86-00  
E-mail: mikhayl@muctr.edu.ru

**МИХАЛЕНКО Ирина Ивановна**  
Российский университет дружбы народов  
кафедра физ. и кол. химии  
ул. Миклухо-Маклая, 6  
1117198 Москва  
**Россия**  
Tel.: (095) 952-07-4  
Fax: (095) 952-07-45  
E-mail: imikhalenko@mx.pfu.edu.ru

**МИШАКОВ Илья Владимирович**  
Институт катализа  
им. Г.К. Борескова СО РАН  
просп. Акад. Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия**  
Tel.: (3832)-34-49-01  
E-mail: mishakov@catalysis.nsk.su

**МОИСЕЕВ Илья Иосифович**  
Институт общей и неорганической химии  
им. Н.С. Курнакова РАН  
Ленинский просп., 31  
119991 Москва  
**Россия**  
Tel.: (095) 9521203  
Fax: (095) 9541279  
E-mail: iimois@igic.ras.ru

**МОЛЧАНОВ Виктор Викторович**  
Институт катализа  
им. Г.К. Борескова СО РАН  
просп. Акад. Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия**  
Tel.: (3832) 344553, 344901  
Fax: (3832) 343056  
E-mail: molchanov@catalysis.nsk.su

**МОНАКОВ Юрий Борисович**  
Институт органической химии УНЦ РАН  
просп. Октября, 71  
450054 Уфа, Башкортостан  
**Россия**  
Tel.: (3472)-35-61-66  
Fax: (3472)-35-61-66  
E-mail: monakov@anrb.ru

**МОРОЗОВ Лев Николаевич**  
Ивановский государственный  
химико-технологический университет  
пр. Ф. Энгельса, 7  
153460 Иваново  
**Россия**  
Tel.: (0932) 32-74-10  
E-mail: tis@icti.ivanovo.su

**МОРОЗОВА Ольга Сергеевна**  
Институт химической физики  
им. Н.Н. Семенова РАН  
ул. Косыгина, 4  
119991 Москва  
**Россия**  
Tel.: (095)939-7195  
Fax: (095)938-2156  
E-mail: om@polymer.chph.ras.ru

**МОРЯКОВА Светлана Саримовна**  
Альметьевский нефтяной институт  
ул. Ленина, 2  
423400 Альметьевск, Татарстан  
**Россия**  
Tel.: (8553)31-00-46  
Fax: (8553)23-14-77  
E-mail: Nar\_Dvoyashkin@mail.ru

**МУЗЫКАНТОВ Виталий Степанович**  
Институт катализа  
им. Г.К. Борескова СО РАН  
Просп. Акад. Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия**  
Tel.: (3832)39-73-08  
E-mail: muzykantov@catalysis.nsk.su

**МУШИНА Евгения Ароновна**  
Институт нефтехимического синтеза  
им. А.В. Топчиева РАН  
Ленинский просп., 29  
119991 Москва  
**Россия**  
Tel.: (095) 955 41 76  
Fax: (095) 230 22 24  
E-mail: mushina@ips.ac.ru

**НЕДОРЕЗОВА Полина Михайловна**  
Институт химической физики  
им. Н.Н. Семенова РАН  
ул. Косыгина, 4  
119991 Москва  
**Россия**  
Tel.: (095)939-73-71  
Fax: (095)137-82-84  
E-mail: pned@center.chph.ras.ru

**НЕНАЙДЕНКО Валентин Георгиевич**  
Московский государственный  
университет им. М.В. Ломоносова  
Химический факультет  
Ленинские горы  
119899 Москва  
**Россия**  
Tel.: (095)9392276  
Fax: (095)9328846  
E-mail: nen@acylium.chem.msu.ru

**НЕХАЕВА Лидия Алексеевна**  
Институт нефтехимического синтеза  
им. А.В. Топчиева РАН  
Ленинский просп., 29  
119991 Москва  
**Россия**  
Tel.: (095)9554125  
Fax: (095)2302224  
E-mail: Nekhaev@ips.ac.ru

**НОВИКОВ Александр Автономович**  
Томский политехнический университет  
пр. Ленина, 30  
634034 Томск  
**Россия**  
Tel.: (3822)-415-443  
Fax: (3822)-415-235  
E-mail: tomskaleks@mail.ru

**НОВИКОВА Елена Владимировна**  
Институт проблем химической физики РАН  
142432 Черноголовка, Московская обл.  
**Россия**  
Tel.: (096)-522-2642  
Fax: (096)-515-5420  
E-mail: novik@cat.icp.ac.ru

**НОВОКШОНОВА Людмила Александровна**  
Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН  
ул. Косыгина, 4  
119991 Москва  
**Россия**  
Tel.: (095)939-73-73  
Fax: (095)137-82-84  
E-mail: lnov@center.chph.ras.ru

**НОСКОВ Александр Степанович**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
просп. Акад. Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия**  
Tel.: (3832)34 18 78  
Fax: (3832)34 18 78  
E-mail: noskov@catalysis.nsk.su

**НОСКОВ Юрий Геннадьевич**  
Научно-исследовательский  
физико-химический институт  
им. Л.Я. Карпова  
ул. Воронцово поле, 10  
103064 Москва  
**Россия**  
Tel.: (095)9161719 доб.1-18  
E-mail: noskov@cc.nifhi.ac.ru

**ОРЕХОВА Наталья Всеволодовна**  
Институт нефтехимического синтеза  
им. А.В. Топчиева РАН  
Ленинский просп., 29  
119991 Москва  
**Россия**  
Tel.: (095)9554378  
Fax: (095)2302224  
E-mail: orekhova@ips.ac.ru

**ОРЛИК Светлана Никитична**  
Институт физической химии  
им. Л.В. Писаржевского НАНУ  
просп. Науки, 31  
03039 Киев  
**Украина**  
Tel.: (044)265 66 78  
Fax: (044)265 62 16  
E-mail: ipcukr@sovam.com;  
Sorlyk@Yahoo.co.uk

**ОСТРОВСКИЙ Виктор Ефимович**  
Научно-исследовательский  
физико-химический институт  
им. Л.Я. Карпова  
Воронцово поле, 10  
103064 Москва  
**Россия**  
Tel.: (095) 932-4788  
Fax: (095) 975-2450  
E-mail: vostrov@cc.nifhi.ac.ru

**ПАВЛОВА Светлана Николаевна**  
Институт катализа  
им. Г.К. Борескова СО РАН  
просп. Акад. Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия**  
Tel.: (3832) 342672  
Fax: (3832) 343056  
E-mail: pavlova@catalysis.nsk.su

**ПАНОВ Геннадий Иванович**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
просп. Акад. Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия**  
Tel.: (3832)-34-44-52  
Fax: (3832)-34-30-56 / 46-87  
E-mail: panov@catalysis.nsk.su

**ПАРМОН Валентин Николаевич**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
просп. Акад. Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия**  
Tel.: (383 2) 34 32 69  
Fax: (383 2) 34 32 69  
E-mail: parmon@catalysis.nsk.su

**ПАТМАР Эдисон Святославович**  
Чувашский государственный университет  
им. И.Н. Ульянова  
Московский просп., 15  
429900 Цивильск, Чувашия  
**Россия**  
Tel.: (8352)498738  
Fax: (8352)428090  
E-mail: edi@chuvsu.ru

**ПАУКШТИС Евгений Александрович**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
просп. Акад. Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия**  
Tel.: (3832)-397281  
Fax: (3832)-343766  
E-mail: vera@catalysis.nsk.su

**ПАХОМОВ Николай Александрович**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
просп. Акад. Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия**  
Tel.: (3832)345453  
E-mail: pakhomov@catalysis.nsk.su

**ПЕСКОВ Николай Владимирович**  
Московский государственный  
Университет им. М.В. Ломоносова  
Факультет ВМиК  
Ленинские горы  
119992 Москва  
**Россия**  
Tel.: (095) 939-40-79  
Fax: (095) 939-25-96  
E-mail: peskov@cs.msu.su

**ПЕСТУНОВА Оксана Павловна**  
Институт катализа  
им. Г.К. Борескова СО РАН  
просп. Акад. Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия**  
Tel.: (3832)-342563  
Fax: (3832)-343056  
E-mail: oxanap@catalysis.nsk.su

**ПЕТРОВ Иван Яковлевич**  
Институт угля и углехимии СО РАН  
Советский просп., 18  
650099 Кемерово  
**Россия**  
Tel.: (3842) 36 80 22  
Fax: (3842) 21 18 38  
E-mail: chem@kemnet.ru

**ПЕТРОВ Лев Васильевич**  
Институт проблем химической  
физики РАН  
Институтский просп., 14  
142432 Черноголовка, Московская обл.  
**Россия**  
Fax: (096)-515-54-20  
E-mail: petrov@icp.ac.ru

**ПИВОВАРОВА Ирина Владимировна**  
Институт катализа  
им. Г.К. Борескова СО РАН  
просп. Акад. Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия**  
Tel.: (3832)341878  
Fax: (3832)341878  
E-mail: pivo@catalysis.nsk.su

**ПИКЕРСКИЙ Игорь Эдуардович**  
Институт нефте- и углехимического синтеза  
Иркутский государственный университет  
а/я 124  
664033 Иркутск  
**Россия**  
Tel.: (3952) 46-16-86  
Fax: (3952) 46-22-00  
E-mail: Pikersky@mail.ru

**ПОДВАЛЬНАЯ Наталья Владимировна**  
Институт химии твердого тела  
УрО РАН  
ул. Первомайская, 91  
620219 Екатеринбург  
**Россия**  
Tel.: (3432)493009  
Fax: (3432)744495  
E-mail: volkov@ihim.uran.ru

**ПОДОЛЬСКИЙ Юрий Яковлевич**  
Институт нефтехимического синтеза  
им. А.В. Топчиева РАН  
Ленинский просп., 29  
119991 Москва  
**Россия**  
Tel.: (095) 955 43 81  
Fax: (095) 230 22 24  
E-mail: podolsky@ips.ac.ru

**ПОДЬЯЧЕВА Ольга Юрьевна**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
просп. Акад. Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия**  
Tel.: (3832)397357  
Fax: (3832)397352  
E-mail: pod@catalysis.nsk.su

**ПОЛИКАРОВ Иван Васильевич**  
Институт нефтехимического синтеза  
им. А.В. Топчиева РАН  
Ленинский просп., 29  
117912 Москва  
**Россия**  
Tel.: (095) 955-43-27  
Fax: (095) 137-43-20  
E-mail: polikar@ips.ac.ru

**ПОЛУБЕНЦЕВА Маргарита Федоровна**  
Институт нефте- и углехимического синтеза  
Иркутский государственный университет  
а/я 124  
664033 Иркутск  
**Россия**  
Tel.: (3952) 46-16-86  
Fax: (3952) 46-22-00  
E-mail: pikersky@mail.ru

**ПОПОВА Нина Михайловна**  
Институт органического катализа и  
электрохимии им. Д.В. Сокольского МО и НРК  
ул. Кунаева, 142  
480100 Алматы  
**Казахстан**  
Tel.: (3272) 91-66-32  
Fax: (3272) 91-57-22  
E-mail: orgcat@nursat.kz

**ПОПОВА Галина Яковлевна**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
просп. Акад. Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия**  
Tel.: (393)-39-72-96  
Fax: (3832) 34 30 56  
E-mail: gyap@catalysis.nsk.su

**ПРОСВИРИН Игорь Петрович**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
просп. Акад. Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия**  
Tel.: (3832)-39-72-86  
Fax: (3832)-34-30-56  
E-mail: prsv@catalysis.nsk.su

**ПУТИЛОВ Александр Валентинович**  
Департамент развития технологий  
Министерство промышленности, науки и технологий  
Российской Федерации  
Миусская пл., 3  
125993 Москва  
**Россия**  
Tel.: (095) 229 32 69, (095) 229 18 79  
Fax: (095) 229 60 54  
E-mail: science@user.cdromclub.ru

**ПУШКИН Анатолий Николаевич**  
Московский государственный  
университет им. М.В. Ломоносова  
Химический факультет  
Ленинские горы  
119899 Москва  
**Россия**  
Tel.: (095) 939 15 43  
Fax: (095) 939 19 51  
E-mail: anpushkin@rambler.ru

**РЕУТОВА Ольга Антоновна**  
Омский государственный университет  
Химический факультет  
просп. Мира, 55а  
644077 Омск  
**Россия**  
Tel.: (3812)642485  
Fax: (3812)642410  
E-mail: reutova@univer.omsk.su

**РЕШЕТЕНКО Татьяна Валентиновна**  
Институт катализа  
им. Г.К. Борескова СО РАН  
просп. Акад. Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия**  
Tel.: (383-2)-34-26-70  
E-mail: t\_reshetenko@mail.ru

**РЕШЕТНИКОВ Сергей Иванович**  
Институт катализа  
им. Г.К.Борескова СО РАН  
просп. Акад. Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия**  
Tel.: (3832)331618  
E-mail: resh@catalysis.nsk.su

**РИШИНА Лаура Абрамовна**  
Институт химической физики  
им. Н.Н. Семенова РАН  
ул. Косыгина, 4  
117977 Москва  
**Россия**  
Tel.: (095) 939-73-79  
Fax: (095) 137-82-84  
E-mail: rishina@online.ru

**РОЗДЯЛОВСКАЯ Татьяна Александровна**  
Институт технической химии УрО РАН  
ул. Ленина, 13  
614990 Пермь  
**Россия**  
Tel.: (3422)124434  
Fax: (3422)126237  
E-mail: cheminst@mpm.ru

**РОЗОВСКИЙ Александр Яковлевич**  
Институт нефтехимического синтеза  
им. А.В.Топчиева РАН  
Ленинский просп., 29  
117912 Москва  
**Россия**  
Tel.: (095)954-13-95  
Fax: (095)230-22-24  
E-mail: rozovsk@ips.ac.ru

**РОМАНОВА Разия Гусмановна**  
Казанский государственный  
технологический университет  
кафедра АХСМК  
ул. К. Маркса, 68  
420015 Казань, Татарстан  
**Россия**  
Tel.: (8432) 194266  
Fax: (8432) 720324  
E-mail: rrg@kstu.ru

**РОССИЙСКОВ Евгений Владимирович**  
ОАО "Тюменская нефтяная компания"  
Шипок, 18/2  
115093 Москва  
**Россия**  
Tel.: (095) 745-89-57  
Fax: (095) 960-24-37  
E-mail: EVRossiyskov@tnk.ru

**РОСТОВЩИКОВА Татьяна Николаевна**  
Московский государственный университет  
им. М.В. Ломоносова  
Химический факультет  
Ленинские горы  
119899 Москва  
**Россия**  
Tel.: (095)9393498  
Fax: (095)9328846  
E-mail: rtn@kinet.chem.msu.ru

**РУДЕНКО Александр Прокофьевич**  
Московский государственный университет  
им. М.В. Ломоносова  
Химический факультет  
Ленинские горы  
119899 Москва  
**Россия**  
Tel.: (095) 939 15 43  
Fax: (095) 939 19 51  
E-mail: anpushkin@rambler.ru

**САВЕЛЬЕВА Галина Андреевна**  
Институт органического катализа и  
электрохимии им. Д.В. Сокольского МОН РК  
ул. Кунаева, 142  
480100 Алматы  
**Казахстан**  
Tel.: (3272)91-64-74  
Fax: (3272) 91-57-22  
E-mail: orgcat@nursat.kz

**САДЕНОВА Маржан Ануарбековна**  
Институт органического катализа и  
электрохимии им. Д.В. Сокольского МО и НРК  
ул. Кунаева, 142  
480100 Алматы  
**Казахстан**  
Tel.: (3272)91-66-32, 91-64-73  
Fax: (3272)915-722  
E-mail: orgcat@nursat.kz

**САДОВСКАЯ Екатерина Михайловна**  
Институт катализа  
им. Г.К. Борескова СО РАН  
просп. Акад. Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия**  
Tel.: (3832)343679  
Fax: (3832)343056  
E-mail: sadovsk@catalysis.nsk.su

**САДЫКОВ Владислав Александрович**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
просп. Акад. Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия**  
Tel.: (3832) 34 37 63  
Fax: (3832) 34 30 56  
E-mail: sadykov@catalysis.nsk.su

**САЛАНОВ Алексей Николаевич**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
просп. Акад. Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия**  
Tel.: (3832) 34-42-55  
E-mail: salanov@catalysis.nsk.su

**САМОХИН Павел Владимирович**  
Институт нефтехимического синтеза  
им. А.В. Топчиева РАН  
Ленинский просп., 29  
117912 Москва  
**Россия**  
Tel.: (095) 955-41-14  
Fax: (095) 230-22-24  
E-mail: samokhin@ips.ac.ru

**САРМУРЗИНА Алма Гайсановна**  
Казахский национальный университет  
им. Аль-Фараби  
ул. Карасай Батыра, 95а  
480012 Алматы  
**Казахстан**  
Tel.: (3272)927026 д.21-28  
E-mail: olga@lorton.com

**САУРАМБАЕВА Людмила Ивановна**  
Институт химических наук  
им. А.Б. Бектурова МО и НРК  
ул. Ш. Уалиханова, 106  
480100 Алматы  
**Казахстан**  
Tel.: (3272) 91-30-41  
Fax: (3272) 91-57-65  
E-mail: pochtennaya@yahoo.com

**САФИР Романна Евгеньевна**  
Российский университет дружбы народов  
кафедра ФКХ  
ул. Орджоникидзе, 3  
1117198 Москва  
**Россия**  
Tel.: (095)955-07-14  
E-mail: jserov@sci.pfu.edu.ru

**СЕМЕНДЯЕВА Наталья Леонидовна**  
Московский государственный университет  
им. М.В. Ломоносова  
Факультет ВмК  
Ленинские Горы  
119992 Москва  
**Россия**  
Tel.: (095)939-40-79  
Fax: (095)939-25-96  
E-mail: NatalyS@cs.msu.su

**СЕРОВ Юрий Михайлович**  
Российский университет дружбы народов  
ул. Миклухо-Маклая, 6  
1117198 Москва  
**Россия**  
Tel.: (095) 952-07-45  
Fax: (095) 952-07-45  
E-mail: jserov@sci.pfu.edu.ru

**СИЛЬЧЕНКОВА Ольга Николаевна**  
Институт химической физики  
им. Н.Н. Семенова РАН  
ул. Косыгина, 4  
119991 Москва  
**Россия**  
Tel.: (095) 9397189  
Fax: (095)9382156  
E-mail: matyshak@polymer.chph.ras.ru

**СИМАГИНА Валентина Ильинична**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
просп. Акад. Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия**  
Tel.: (3832)342336  
Fax: (3832)342336  
E-mail: simagina@catalysis.nsk.su

**СИМЕНЦОВА Ирина Ивановна**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
просп. Акад. Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия**  
Tel.: (3832)-344109  
Fax: (3832) 34 30 56  
E-mail: Yurieva@catalysis.nsk.su

**СИНЕВ Михаил Юрьевич**  
Институт химической физики  
им. Н.Н. Семенова РАН  
ул. Косыгина, 4  
119991 Москва  
**Россия**  
Tel.: (095) 9397547  
Fax: (095) 939 7417  
E-mail: sinev@center.chph.ras.ru

**СКВОРЦОВ Николай Константинович**  
Санкт-Петербургский государственный  
технологический институт  
Московский пр., 26  
198013 Санкт-Петербург  
**Россия**  
Tel.: (812)-259-47-42  
Fax: (812)-316-31-44  
E-mail: devekki@yahoo.com

**СЛАВИНСКАЯ Елена Марковна**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
просп. Акад. Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия**  
Tel.: (3832) 34 17 51  
Fax: (3832) 34 18 78  
E-mail: lesla@catalysis.nsk.su

**СЛИНЬКО Марина Михайловна**  
Институт химической физики  
им. Н.Н. Семенова РАН  
ул. Косыгина, 4  
117334 Москва  
**Россия**  
Tel.: (095)-9397504  
E-mail: slinko@polymer.chph.rus.ru

**СМИРНОВ Михаил Юрьевич**  
Институт катализа  
им. Г.К. Борескова СО РАН  
просп. Акад. Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия**  
Tel.: (3832)397286  
Fax: (3832)343056  
E-mail: smirnov@catalysis.nsk.su

**СМИРНОВ Владимир Владимирович**  
Иркутский государственный университет  
Химический факультет  
ул. К. Маркса, 1  
664003 Иркутск  
**Россия**  
Tel.: (3952)-462856  
E-mail: aschmidt@chem.isu.ru

**СМИРНОВ Владимир Владимирович**  
Московский государственный университет  
им. М.В. Ломоносова  
Химический факультет  
Ленинские горы  
119899 Москва  
**Россия**  
Tel.: (095)9393498  
Fax: (095)9328846  
E-mail: smirnov@kinet.chem.msu.ru

**СМУРОВА Лидия Александровна**  
Институт химической физики  
им. Н.Н. Семенова РАН  
ул. Косыгина, 4  
117977 Москва  
**Россия**  
Tel.: (095)9397169  
Fax: (095)9382156  
E-mail: kasaikina@chph.ras.ru

**СНЫТНИКОВ Павел Валерьевич**  
Институт катализа  
им. Г.К. Борескова СО РАН  
просп. Акад. Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия**  
Tel.: (3832) 344789  
Fax: (3832) 343056  
E-mail: pvsnyt@catalysis.nsk.su

**СОБОЛЕВ Владимир Иванович**  
Институт катализа  
им. Г.К. Борескова СО РАН  
просп. Акад. Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия**  
Tel.: (3832)-344607  
E-mail: sobolev@catalysis.nsk.su

**СОБЯНИН Владимир Александрович**  
Институт катализа  
им. Г.К. Борескова СО РАН  
просп. Акад. Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия**  
Tel.: (3832)34 43 06  
Fax: (3832)34 30 56  
E-mail: sobyanin@catalysis.nsk.su

**СОКОЛОВА Наталья Павловна**  
Институт физической химии РАН  
Ленинский пр., 31  
119991 Москва  
**Россия**  
Tel.: (095) 955 46 52  
Fax: (095) 952 53 08  
E-mail: glazunov@lmm.phyche.msk.su

**СОЛОМОНИК Игорь Григорьевич**  
Институт органической химии  
им. Н.Д. Зелинского РАН  
Ленинский просп., 47  
119991 Москва  
**Россия**  
Tel.: (095)1356338  
E-mail: sig@ioc.ac.ru

**СОЛЯНИКОВ Вячеслав Маркович**  
Институт проблем химической физики РАН  
Институтский просп., 14  
142432 Черноголовка, Московская обл.  
**Россия**  
Fax: (096) 515-54-20  
E-mail: petrov@icp.ac.ru

**СОПИН Владимир Федорович**  
Казанский государственный  
технологический университет  
кафедра АХСМК  
ул. К. Маркса, 68  
420015 Казань, Татарстан  
**Россия**  
Tel.: (8432) 194266  
Fax: (8432) 720324  
E-mail: rrg@kstu.ru

**СПИРИДОНОВ Алексей Алексеевич**  
Институт катализа  
им. Г.К. Борескова СО РАН  
просп. Акад. Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия**  
Tel.: (3832)39 73 09  
Fax: (3832)343056  
E-mail: pub@catalysis.nsk.su

**СТАРОВЕРОВ Дмитрий Вячеславович**  
Российский химико-технологический  
университет им. Д.И. Менделеева  
Миусская пл., 9  
125047 Москва  
**Россия**  
Tel.: (095)978-95-54  
Fax: (095)9733136  
E-mail: stardv@muctr.edu.ru

**СТАРОКОНЬ Евгений Владимирович**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
просп. Акад. Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия**  
Tel.: (3832)344607  
Fax: (3832)343056  
E-mail: starokon@catalysis.nsk.su

**СТАРЦЕВ Анатолий Николаевич**  
Институт катализа  
им. Г.К. Борескова СО РАН  
просп. Акад. Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия**  
Tel.: (3832)34 33 14  
Fax: (3832)34 30 56  
E-mail: startsev@catalysis.nsk.su

**СТАРЦЕВА Людмила Яковлевна**  
Институт катализа  
им. Г.К. Борескова СО РАН  
просп. Акад. Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия**  
Tel.: (383 2) 34 12 97  
Fax: (383 2) 34 12 97  
E-mail: star@catalysis.nsk.su

**СТАХЕЕВ Александр Юрьевич**  
Институт органической химии  
им. Н.Д. Зелинского РАН  
Ленинский просп., 47  
119991 Москва  
**Россия**  
Tel.: (095)-135-6342  
Fax: (095)-137-2935  
E-mail: st@ioc.ac.ru

**СТЕПАНОВ Александр Григорьевич**  
Институт катализа  
им. Г.К. Борескова СО РАН  
просп. Акад. Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия**  
Tel.: (383 2) 397350  
Fax: (383 2) 34 30 56  
E-mail: a.g.stepanov@catalysis.nsk.su

**СТРИЖАКОВА Юлия Александровна**  
Самарский государственный  
технический университет  
ул. Куйбышева, 153  
443010 Самара  
**Россия**  
Tel.: (8462)-335255  
E-mail: kinterm@sstu.edu.ru

**СУЛЬМАН Эсфирь Михайловна**  
Тверской государственный  
технический университет  
ул. А. Никитина, 22  
170026 Тверь  
**Россия**  
Tel.: (0822)449317  
Fax: (0822)449317  
E-mail: sulman@online.tver.ru

**СЮРАКШИН Андрей Владимирович**  
Институт проблем химической физики РАН  
Институтский пр-т, 14  
142432 Черноголовка, Московская обл.  
**Россия**  
Tel.: (096-52)21783  
E-mail: action@icp.ac.ru

**ТАЛИСМАН Елена Львовна**  
ООО "Компания Катахим"  
ул. Гиляровского, 31  
107996 Москва  
**Россия**  
Tel.: (095)-284-82-42  
Fax: (095)-284-82-59  
E-mail: catachem@mtu-net.ru

**ТАРАБАНЬКО Валерий Евгеньевич**  
Институт химии и химической технологии СО РАН  
пр. К. Маркса, 42  
660049 Красноярск  
**Россия**  
Tel.: (3912)-494897  
Fax: (3912)-439342  
E-mail: veta@icct.ru, veta@krsk.info

**ТЕМКИН Олег Наумович**  
Московская государственная академия  
тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова  
просп. Вернадского, 86  
117571 Москва  
**Россия**  
Tel.: (095)4348641  
Fax: (095)4348711  
E-mail: lbruk@cityline.ru

**ТЕТЕНОВА Ольга Александровна**  
Институт технической химии УрО РАН  
ул. Ленина, 13  
614990 Пермь  
**Россия**  
Tel.: (3422)124434  
Fax: (3422)126237  
E-mail: cheminst@mpm.ru

**ТИХОНОВА Лилия Павловна**  
Институт прикладных проблем  
физики и биофизики НАНУ  
ул. Службова, 3  
03142 Киев  
**Украина**  
Tel.: (380) 44-423 0845  
Fax: (380) 44-423 0845  
E-mail: tikh@svitonline.com

**ТКАЧЕНКО Олег Юрьевич**  
Московская государственная академия  
тонкой химической технологии им. М.В.Ломоносова  
кафедра физической химии  
просп. Вернадского, 86  
117571 Москва  
**Россия**  
Tel.: (095) 434-81-41  
E-mail: out@pochtamt.ru

**ТОКМАЧЕВ Андрей Михайлович**  
Научно-исследовательский физико-химический  
институт им. Л.Я. Карпова  
Воронцово поле, 10  
103064 Москва  
**Россия**  
Tel.: (095)9173903 доб. 1-15  
Fax: (095)9752450  
E-mail: tokm@chat.ru

**ТОКТАБАЕВА Надежда Федоровна**  
Институт органического катализа и  
электрохимии им. Д.В. Сокольского МО и НРК  
ул. Кунаева, 142  
480100 Алматы  
**Казахстан**  
Tel.: (3272) 91-68-26  
Fax: (3272) 91-57-22  
E-mail: orgcat@nursat.kz

**ТОРОСЯН Гагик Ованесович**  
Государственный инженерный  
университет Армении  
ул. Теряна, 105  
375000 Ереван  
**Армения**  
Tel.: (374 1) 52 48 32  
Fax: (374 1) 561551  
E-mail: hau@dolphin.com

**ТРЕТЬЯКОВ Валентин Филиппович**  
Институт нефтехимического синтеза  
им. А.В. Топчиева РАН  
Ленинский просп., 29  
119991 Москва  
**Россия**  
Tel.: (095)9554271  
Fax: (095)2302224  
E-mail: tretjakov@ ips.ac.ru

**ТРИФОНОВ Сергей Владимирович**  
ОАО «Нижнекамскнефтехим»  
423550 Нижнекамск, Татарстан  
**Россия**  
Tel.: (8555) 379860  
Fax: (8555) 379860  
E-mail: serg-trifonov@mtu-net.ru,

**ТРУСОВ Александр Иванович**  
Московская государственная академия  
тонкой химической технологии  
им. М.В. Ломоносова  
просп. Вернадского, 86  
117571 Москва  
**Россия**  
Tel.: (095) 246-48-23  
E-mail: nhsigt@unesco.mitht.rssi.ru

**ТРУХАН Сергей Николаевич**  
Институт катализа  
им. Г.К. Борескова СО РАН  
просп. Акад. Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия**  
Tel.: (3832) 344769  
Fax: (3832) 343056  
E-mail: trukhan@catalysis.nsk.su

**ТУКАЕВА Юлия Тимуровна**  
Ярославский государственный  
технический университет  
Московский пр., 88  
150053 Ярославль  
**Россия**  
Tel.: (0852) 44-68-45  
Fax: (0852) 44-87-93  
E-mail: bazurin@mail.ru

**ТУНГАТАРОВА Светлана Александровна**  
Институт органического катализа и  
электрохимии им. Д.В. Сокольского МО и НРК  
ул. Кунаева, 142  
480100 Алматы  
**Казахстан**  
Tel.: (3272)91-66-32, 91-64-73  
Fax: (3272)915-722  
E-mail: orgcat@nursat.kz

**ТЫЧИНСКАЯ Людмила Юрьевна**  
Институт физико-органической химии  
НАНБ  
ул. Сурганова, 13  
220072 Минск  
**Беларусь**  
Tel.: (017)2842371  
Fax: (017)2841679  
E-mail: ifoch@ifoch.bas-net.by

**УМБЕТКАЛИЕВ Аскар Кадырович**  
Институт органического катализа и  
электрохимии им. Д.В.Сокольского МОН РК  
ул. Кунаева, 142  
480100 Алматы  
**Казахстан**  
Tel.: (3272)91-66-32, 91-64-73  
Fax: (3272)915-722  
E-mail: orgcat@nursat.kz

**УСАЧЕВ Николай Яковлевич**  
Институт органической химии  
им. Н.Д. Зелинского РАН  
Ленинский просп., 47  
119992 Москва  
**Россия**  
Tel.: (095) 137-63-52  
Fax: (095) 135-53-28  
E-mail: ny@ioc.ac.ru

**ФЛИД Виталий Рафаилович**  
Московская государственная академия  
тонкой химической технологии  
им. М.В. Ломоносова  
пр. Вернадского, 86  
117571 Москва  
**Россия**  
Tel.: (095)4347331  
Fax: (095)4348711  
E-mail: vflid@cityline.ru

**ФРОЛОВ Вадим Михайлович**  
Институт нефтехимического синтеза  
им. А.В. Топчиева РАН  
Ленинский просп., 29  
119991 Москва  
**Россия**  
Tel.: (095) 955-41-94  
Fax: (095) 230-22-24  
E-mail: frolov@ips.ac.ru

**ХАБИБУЛИН Вильдар**  
Московская государственная академия тонкой  
химической технологии им. М.В. Ломоносова  
Алтуфьевское шоссе, 82  
127349 Москва  
**Россия**  
E-mail: postgrad@mail.ru

**ХАДЖИЕВ Саламбек Наибович**  
Институт нефтехимического синтеза  
им. А.В. Топчиева РАН  
Ленинский просп., 29  
117912 Москва  
**Россия**  
Tel.: (095)955-43-05  
Fax: (095)955-43-05  
E-mail: ecotek@dol.ru

**ХАЙРУЛИН Сергей Рифович**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
Просп. Акад. Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия**  
Tel.: (383-2)-34-26-70  
Fax: (383-2)-39-73-52  
E-mail: sergk@catalysis.nsk.su

**ХАЛИЛОВ Леонард Мухибович**  
Институт нефтехимии и катализа АН РБ и УНЦ РАН  
просп. Октября, 141  
450075 Уфа, Башкортостан  
**Россия**  
Tel.: (3472)313527  
Fax: (3472)312750  
E-mail: ink@anrb.ru

**ХАРЛАМОВ Владимир Федорович**  
Орловский государственный  
технический университет  
кафедра физики  
Наугорское шоссе, 29  
302020 Орел  
**Россия**  
Tel.: (0862) 419844  
Fax: (0862) 416684  
E-mail: kondr@ostu.ru

**ХАРЛАНОВ Андрей Николаевич**  
Московский государственный университет  
им. М.В. Ломоносова  
Химический факультет  
Ленинские горы, д.1, стр.3  
119992 Москва  
**Россия**  
Tel.: (095)939-33-22  
Fax: (095)939-45-75  
E-mail: kharl@kge.msu.ru

**ХОЛДЕЕВА Оксана Анатольевна**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
просп. Акад. Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия**  
Tel.: (3832)344573  
E-mail: khold@catalysis.nsk.su

**ХОЛУЙСКАЯ Светлана Николаевна**  
Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН  
ул. Косыгина, 4  
117977 Москва  
**Россия**  
Tel.: (095)9397382  
Fax: (095)9382156  
E-mail: soho@chph.ras.ru

**ЦАРЕВ Василий Николаевич**  
Институт элементоорганических соединений  
им. А.Н. Несмиянова РАН  
ул. Вавилова, 28  
119991 Москва  
**Россия**  
Tel.: (095)-1352548  
Fax: (095)-1356471  
E-mail: tsarev@ineos.ac.ru

**ЦВЕТКОВ Олег Николаевич**  
ОАО "Всероссийский научно-исследовательский  
институт по переработке нефти"  
ул. Авиамоторная, 6  
111116 Москва  
**Россия**  
Tel.: (095)361-27-10  
Fax: (095)361-12-85  
E-mail: vniinp@insar.ru

**ЦИНЦАЛАДЗЕ Георгий Петрович**  
Институт физической и органической химии  
им. П. Меликишвили АН Грузии  
ул. Джикия, 5  
380086 Тбилиси  
**Грузия**  
Tel.: (9532) 221771  
Fax: (9532) 333268  
E-mail: gamma@access.sanet.ge

**ЦИЦИШВИЛИ Владимир Георгиевич**  
Институт физической и органической химии  
им. П. Меликишвили АН Грузии  
ул. Джикия, 5  
380086 Тбилиси  
**Грузия**  
Tel.: +99532 330274  
Fax: +99532 333268  
E-mail: gamma@access.sanet.ge

**ЦИЦИШВИЛИ Георгий Владимирович**  
Институт физической и органической химии  
им. П. Меликишвили АН Грузии  
ул. Джикия, 5  
380086 Тбилиси  
**Грузия**  
Tel.: +99532 330274  
Fax: +99532 333268  
E-mail: gamma@access.sanet.ge

**ЦОДИКОВ Марк Вениаминович**  
Институт нефтехимического синтеза  
им. А.В. Топчиева РАН  
Ленинский просп., 29  
119992 Москва  
**Россия**  
Tel.: (095) 955-42-39  
E-mail: tsodikov@ips.ac.ru

**ЦЫГАНЕНКО Алексей Алексеевич**  
Научно-исследовательский институт  
физики им. В.А. Фока  
Санкт-Петербургский государственный университет  
ул. Ульяновская, 1  
198504 Санкт Петербург, Петродворец  
**Россия**  
Tel.: (812)4284579  
Fax: (812)4287240  
E-mail: tsyg@photonics.phys.spbu.ru

**ЧЕПАЙКИН Евгений Григорьевич**  
Институт структурной макрокинетики и  
проблем материаловедения РАН  
142432 Черноголовка, Московская обл.  
**Россия**  
Tel.: (095)962-80-06  
Fax: (095)962-80-40  
E-mail: echepr@ism.ac.ru (grig@ism.ac.ru)

**ЧЕРНАВСКИЙ Петр Александрович**  
Московский государственный университет  
им. М.В. Ломоносова  
Химический факультет  
Ленинские горы  
119899 Москва  
**Россия**  
Tel.: (095) 939-49-13  
Fax: (095) 932-88-46  
E-mail: chern@kge.msu.ru

**ЧЕРНЯВСКИЙ Валерий Сергеевич**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
просп. Акад. Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия**  
Tel.: (3832)-344607  
E-mail: cher@catalysis.nsk.su

**ЧЕРНЯК Михаил Юрьевич**  
Институт химии и химической технологии СО РАН  
пр. К. Маркса, 42  
660049 Красноярск  
**Россия**  
Tel.: (3912)-494897  
Fax: (3912)-439342  
E-mail: chernyak77@inbox.ru

**ЧЕСНОКОВ Николай Васильевич**  
Институт химии и химической технологии СО РАН  
Академгородок  
660036 Красноярск  
**Россия**  
Tel.: (3912) 49 53 99  
Fax: (3912) 43 93 42  
E-mail: cnv@icct.ru

**ЧИХИЧИН Дмитрий Герасимович**  
Физико-химический институт  
им. А.В. Богатского НАНУ  
Люстдорфская дорога, 86  
65080 Одесса  
**Украина**  
Tel.: (0482) 61-82-23  
Fax: (0482) 61-82-23  
E-mail: chdmng@tc.net.ua

**ЧУГРЕЕВ Андрей Львович**  
Институт физической химии им. Л.Я. Карпова  
Воронцово поле, 10  
103064 Москва  
**Россия**  
Tel.: (095)9173903 доб. 1-15  
Fax: (095)9752450  
E-mail: andrei@cc.nifhi.ac.ru

**ШАЙМЕРДЕНОВА Милана Канатовна**  
Институт органического катализа и  
электрохимии им. Д.В. Сокольского МО и НРК  
ул. Кунаева, 142  
480100 Алматы  
**Казахстан**  
Tel.: (3272) 916790  
Fax: (3272) 915722  
E-mail: orgcat@nursat.kz

**ШАПОВАЛОВА Лариса Борисовна**  
Институт органического катализа и  
электрохимии им. Д.В. Сокольского МО и НРК  
ул. Кунаева, 142  
480100 Алматы  
**Казахстан**  
Tel.: (3272)91-68-26  
Fax: (3272)91-57-22  
E-mail: orgcat@nursat.kz

**ШЕЛИМОВ Борис Николаевич**  
Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН  
Ленинский просп., 47  
119991 Москва  
**Россия**  
Tel.: (095) 135 53 07  
Fax: (095) 135 53 28  
E-mail: bns@ioc.ac.ru

**ШИЛИНА Марина Ильинична**  
Московский государственный университет  
им. М.В. Ломоносова  
Химический факультет  
Ленинские горы  
119899 Москва  
**Россия**  
Tel.: (095)-9393498  
Fax: (095)-9328846  
E-mail: mish@kinet.chem.msu.ru

**ШИЛОВ Александр Евгеньевич**  
Институт биохимической физики РАН им. Эмануэля  
ул. Косыгина, 4  
119991 Москва  
**Россия**  
Tel.: (095)939-72-43  
E-mail: elka@sky.chph.ras.ru

**ШИРОКОВ Юрий Георгиевич**  
Химико-технологический университет  
ул. Ф. Энгельса, 7  
153460 Иваново  
**Россия**

**ШКОДИЧ Валентина Федоровна**  
Казанский государственный  
технологический университет  
ул. К. Маркса, 68  
420015 Казань, Татарстан  
**Россия**  
Tel.: (8432) 19 42 14  
Fax: (8432) 76 95 38  
E-mail: vskodi@rambler.ru

**ШМАЧКОВА Вера Петровна**  
Институт катализа  
им. Г.К. Борескова СО РАН  
просп. Акад. Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия**  
Tel.: (383 2) 39 73 12  
Fax: (383 2) 34 30 56  
E-mail: vera@catalysis.nsk.su

**ШМЕЛЕВ Илья Геннадьевич**  
Казанский государственный  
технологический университет  
кафедра АХСМК  
ул. К. Маркса, 68  
420015 Казань, Татарстан  
**Россия**  
Tel.: (8432) 720324  
Fax: (8432) 720324  
E-mail: rrg@kstu.ru

**ШМИДТ Александр Федорович**  
Иркутский государственный университет  
ул. К. Маркса, 1  
664003 Иркутск  
**Россия**  
Tel.: (3952)-462856  
E-mail: aschmidt@chem.isu.ru

**ШМИДТ Федор Карлович**  
Иркутский государственный университет  
ул. К. Маркса, 1  
664056 Иркутск  
**Россия**  
Tel.: (3952)46-03-14  
E-mail: aschmidt@chem.isu.ru

**ШУЛАЕВ Николай Сергеевич**  
Стерлитамакский филиал  
Уфимского государственного нефтяного  
технического университета  
пр. Октября, 2  
453118 Стерлитамак, Башкортостан  
**Россия**  
Tel.: (3473) 24-24-78  
Fax: (3473) 24-24-08  
E-mail: nshulaev@sfrugntu.bashnet.ru

**ЮЛДАШЕВА Гульнара Абд-Рашидовна**  
Научно исследовательский институт новых  
химических технологий и материалов  
ул. Карасай Батыра, 95а  
480012 Алматы  
**Казахстан**  
Tel.: (3272)-69-55-91  
Fax: (3272)-63-56-80  
E-mail: bobm@nursat.kz

**ЮРКИНА Ольга Владимировна**  
ООО "Производственное Объединение  
"Киришинефтеоргсинтез"  
187110 Кириши, Ленинградская обл.  
**Россия**  
Tel.: (8268) 91-432  
Fax: (8268) 91-386  
E-mail: Yurkina\_O\_V@kinef.ru

**ЯГОДОВСКИЙ Виктор Дмитриевич**  
Российский университет дружбы народов  
Кафедра физхимии  
ул. Миклухо-Маклая, 6  
1117198 Москва  
**Россия**  
Tel.: (095)9550714  
Fax: (095)9520745  
E-mail: jserov@sci.pfu.edu.ru

**ЯХВАРОВ Дмитрий Григорьевич**  
Институт органической и физической химии  
им. А.Е. Арбузова КазНЦ РАН  
ул. Арбузова, 8  
420088 Казань, Татарстан  
**Россия**  
Tel.: (8432)752392  
Fax: (8432)752253  
E-mail: yakhvar@iopc.knc.ru

**ЯЦМИРСКИЙ Виталий Константинович**  
Киевский национальный университет им. Т. Шевченко  
ул. Владимирская, 64  
01033 Киев  
**Украина**  
Tel.: 0442 213202  
Fax: 0442 346166  
E-mail: yats@chem.univ.kiev.ua,  
yats@univ.kiev.ua

**ЯШНИК Светлана Анатольевна**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
просп. Акад. Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия**  
Tel.: (383 2) 34 26 70  
E-mail: Yashnik@catalysis.nsk.su

## Volume 2

### CONTENT

#### **POSTER PRESENTATION**

<b>Poster session I.....</b>	<b>3</b>
<b>PP-1      Benadda A., Katrib A., Barama A. and Maire G.</b>	
HYDROISOMERIZATION CATALYTIC REACTIONS OF n-HEPTANE ON BULK AND SUPPORTED MoO <sub>2</sub> (H <sub>x</sub> ) <sub>ac</sub> CATALYSTS.....	5
<b>PP-2      Bernas A., Kumar N., Mäki-Arvela P., Laine E., Holmbom B., Salmi T. and Murzin D.Yu.</b>	
BALANCING ON THE EDGE: ISOMERIZATION REACTIONS OVER HETEROGENEOUS CATALYSTS PRE-ACTIVATED WITH HYDROGEN.....	7
<b>PP-3      Borbáth I., Margitfalvi J.L., Lázár K., Szegedi A., Hegedüs M. and Gőbölös S.</b>	
IN SITU CHARACTERIZATION OF Sn-Pt/SiO <sub>2</sub> CATALYSTS USED IN LOW TEMPERATURE OXIDATION OF CO.....	9
<b>PP-4      Carpentier J., Laversin H., Lamonier J.-F., Siffert S. and Aboukaïs A.</b>	
CATALYTIC PERFORMANCES OF Co-Fe-Cu MIXED OXIDES FOR PROPENE AND TOLUENE OXIDATIONS .....	11
<b>PP-5      Chornaja S., Zhizhikun S., Trusov S. and Sergeeva O.</b>	
CATALYTIC PROPERTIES OF NITROGEN OXIDES IN PROCESSES OF OXIDATION TRANSFORMATIONS OF ORGANIC COMPOUNDS .....	13
<b>PP-6      Decarne C., Bokova M., Abi-Aad E., Lunin V.V. and Aboukaïs A.</b>	
EFFECTS OF OZONE ON CATALYTIC AND PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES OF Cu-Ce-Al-O CATALYSTS FOR SOOT COMBUSTION .....	15
<b>PP-7      Flouty R., Abi-aad E., Siffert S. and Aboukaïs A.</b>	
CATALYTIC OXIDATION REACTION OF PROPENE IN THE PRESENCE OF MOLYBDENUM CATALYSTS SUPPORTED ON CERIA (MoO <sub>3</sub> /CeO <sub>2</sub> ).....	17
<b>PP-8      Góralski J., Grams J., Jóźwiak W.K., Paryjczak T. and Rzeźnicka I.</b>	
CHARACTERIZATION AND COKE DEPOSIT ON Ni,Co,Mo SUPPORTED ON Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub> CATALYSTS IN PROPANE CRACKING AND CO <sub>2</sub> REFORMING OF CH <sub>4</sub> .....	19
<b>PP-9      Hajek J., Salmi T. and Murzin D.Yu.</b>	
IN SITU FORMATION OF CHEMOSELECTIVE SITES IN HETEROGENEOUS CATALYSIS: HYDROGENATION OF $\alpha,\beta$ -UNSATURATED ALDEHYDES .....	21
<b>PP-10     Jóźwiak W.K., Maniecki T.P., Basińska A., Góralski J. and Fiedorow R.</b>	
REDUCTION REQUIREMENTS FOR Ru(K)/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> CATALYTIC ACTIVITY IN WATER - GAS SHIFT REACTION .....	23
<b>PP-11     Karski S., Paryjczak T. and Witońska I.</b>	
THALLIUM AS AN ADDITIVE MODIFYING THE SELECTIVITY OF Pd/SiO <sub>2</sub> CATALYSTS .....	25
<b>PP-12     Kulyova S.P., Kostyuk B.G., Lamonier J.-F., Zhilinskaya E.A., Aboukaïs A. and Lunin V.V.</b>	
CATALYTIC PROPERTIES OF M-LOADED Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CeO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub> SOLID SOLUTIONS.....	27
<b>PP-13     Kulyova S.P., Zhilinskaya E.A., Lunina E.V., Bogomolova L.D., Aboukaïs A. and Lunin V.V.</b>	
METAL SPECIES OF Cu/10YO <sub>1.5</sub> -10CeO <sub>2</sub> -80ZrO <sub>2</sub> AND V/5YO <sub>1.5</sub> -10CeO <sub>2</sub> -85ZrO <sub>2</sub> CATALYSTS ACTIVE IN CO+O <sub>2</sub> AND NO-CO REACTIONS.....	29

<b>PP-14</b>	<b><u>Matatov-Meytal Yu., Shindler Yu and Sheintuch M</u></b>	
CATALYTIC IMPACT OF IMPREGNATED PALLADIUM ON PROCESSES IN PHENOL-Pd-ACTIVATED CARBON CLOTH SYSTEM .....	31	
<b>PP-15</b>	<b><u>Mikkola J.-P., Salmi T. and Murzin D.Yu.</u></b>	
SEMI-COMPETITIVE MULTI-CENTERED MODEL IN KINETIC MODELLING OF HETEROGENEOUS CATALYTIC REACTIONS BETWEEN A LARGE ORGANIC MOLECULE AND A SMALL MOLECULE.....	33	
<b>PP-16</b>	<b><u>Musawir M., Hasan M., Davey P.N. and Kozhevnikov I.V.</u></b>	
RUTHENIUM-CATALYSED OXIDATION OF ALCOHOLS WITH OXYGEN .....	35	
<b>PP-17</b>	<b><u>Nagai M., Fujioka M. and Omi S.</u></b>	
CVD PREPARATION OF Ni-PROMOTED TUNGSTEN NITRIDE CATALYST AND ITS ACTIVITY FOR THIOPHENE HDS.....	36	
<b>PP-18</b>	<b><u>Papargyri S.A., Papargyris D.A., Botis A., Papargyris A.D.</u></b>	
THE USE OF MONTMORILLONITE IN HETEROGENEOUS CATALYSIS .....	38	
<b>PP-19</b>	<b><u>Spojakina A.A., Kostova N.G., Kraleva E., Petrov L.A., Ermilova M.M., Gryaznov V.M. †</u></b>	
INORGANIC SiO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> /STAINLESS STEEL COMPOSITE MEMBRANES WITH INCLUSION OF Ni SALT 12-MOLYBDOPHOSPHORIC HETEROPOLY ACID.....	40	
<b>PP-20</b>	<b><u>Abdreimova R.R., Faizova F.Kh., Akbayeva D.N., Polimbetova G.S., Aibasova S.M., Borangazieva A.K. and Aliev M.B.</u></b>	
OXIDATIVE P-O COUPLING OF WHITE PHOSPHORUS TO ALCOHOL IN THE PRESENCE OF SYNERGETIC Cu(II)-Fe(III) SYSTEM.....	42	
<b>PP-21</b>	<b><u>Abdullaeva A.S., Griva E.A., Oshanina I.V., Bruk L.G., Gekhman A.E. and Temkin O.N.</u></b>	
THE CHOICE OF THE CATALYST FOR CONJUGATION OXIDATION OF CARBON MONOXIDE AND WATER ON THE BASIS OF KINETIC CONJUGATION PRINCIPLE .....	44	
<b>PP-22</b>	<b><u>Abramova L.A., Baranov S.P. and Dulov A.A.</u></b>	
COMPUTER SIMULATIONS OF THE MONOMER-DIMER TYPE SURFACE REACTIONS WITH MODIFIED ADSORPTION RULES .....	46	
<b>PP-23</b>	<b><u>Alekseev B.V. and Koltsov N.I.</u></b>	
THE METHOD OF REDUCTION OF THE SYSTEMS OF ORDINARY DIFFERENTIAL EQUATIONS .....	48	
<b>PP-24</b>	<b><u>Alexeev S.Yu., Alexeeva O.K. and Shapir B.L.</u></b>	
CERAMIC COMPOSITE MEMBRANES FOR HYDROGEN SULFIDE THERMOCATALYTIC DECOMPOSITION TO HYDROGEN AND SULFUR.....	51	
<b>PP-25</b>	<b><u>Aliyeva L.I.</u></b>	
STUDY OF REGULARITIES OF OXIDATION OF HIGHER LINEAR OLEFINES .....	53	
<b>PP-26</b>	<b><u>Andreev V.V.</u></b>	
DECOMPOSITION OF THREE ATOMIC MOLECULES BY COMPARATIVELY WEAK INFLUENCE.....	54	
<b>PP-27</b>	<b><u>Andreykov E.I. and Amosova I.S.</u></b>	
EFFECT OF IRON-BASED CATALYSTS ON COAL DISSOLUTION IN TETRALIN .....	55	

<b>PP-28</b> <u>Badamshina E.R., Lodygina V.P. and Stovbun E.V.</u>	
THE MECHANISM OF THE CATALYSIS OF THE REACTIONS OF ISOCYANATES WITH UNSATURATED ALCOHOLS .....	56
<b>PP-29</b> <u>Bakaev A.Ya., Bukalov V.P., Vlasov S.P. and Sayfullin R.A.</u>	
ADVANCED HIGH EFFICIENT VANADIUM PENTOXIDE CATALYSTS FOR SULPHURIC ACID PRODUCTION .....	58
<b>PP-30</b> <u>Beck I.E., Gusevskaya E.V., Golovin A.V. and Likhholobov V.A.</u>	
PALLADIUM (II) CATALYZED OLEFINS OXIDATION: 2-OXOALKYLPALLADIUM COMPLEXES AS $\beta$ -HYDRIDE SHIFT INTERMEDIATES .....	60
<b>PP-31</b> <u>Beck I.E., Konevetz D.A., Golovin A.V. and Likhholobov V.A.</u>	
OXIDATION OF OLEFINS BY PALLADIUM NITRO COMPLEXES. ON THE ROLE OF 1,2-GLYCOL NITRITOACETATES IN THE MECHANISM OF 1,2-GLYCOL MONOACETATES FORMATION .....	62
<b>PP-32</b> <u>Beck I.E., Konevetz D.A., Golovin A.V. and Likhholobov V.A.</u>	
ACETATE INSERTION INTO PALLADIUM (II) COORDINATION SPHERE GAINS AN INSIGHT INTO OLEFINS OXIDATION MECHANISM.....	63
<b>PP-33</b> <u>Beck I.E., Konevetz D.A., Fedotov M.A. and Likhholobov V.A.</u>	
THE SAME OXYGEN TRANSFER FROM VARIOUS NO <sub>x</sub> GROUPS INTO OLEFIN OXIDATION PRODUCTS AS A GENERAL FEATURE FOR CATALYTIC Pd(II)/NO <sub>x</sub> <sup>-</sup> AND MODEL SYSTEMS .....	64
<b>PP-34</b> <u>Bikbulatov I.H., Daminev R.R., Shulaev N.S., Kassianova L.Z. and Bahonina E.I.</u>	
STUDY OF REDUCTION OF HEXAVALENT CHROME OXIDE ON EXPOSURE TO MICROVAWE RADIATION.....	65
<b>PP-35</b> <u>Bikbulatov I.H., Daminev R.R., Shulaev N.S., Kassianova L.Z and Bokin A.I.</u>	
TEST OF IRON OXIDE REDUCTION IN METAL-OXIDE CATALYSTS AGAINST ITS ELECTRO-PHYSICAL PROPERTIES .....	67
<b>PP-36</b> <u>Boeva O.A., Zhavoronkova R.N. and Bystrova O.C.</u>	
OXYGEN INFLUENCE ON CATALYTIC ACTIVITY OF NICKEL IN THE LOW TEMPERATURE ISOTOPE EXCHANGE IN THE MOLECULAR HYDROGEN.....	69
<b>PP-37</b> <u>Bokin A.I., Bagenov Ju.P. and Kassianova L.Z.</u>	
THE POISONING OF IRON-OXIDES CATALYSTS FOR DEHYDROGENATION BY CHLORINE-IONS .....	71
<b>PP-38</b> <u>Bokin A.I., Bagenov J.P. and Kassianova L.Z.</u>	
CATALYST DEVELOPMENT FOR METHYLBUTENE DEHYDROGENATION .....	73
<b>PP-39</b> <u>Bondareva V.M., Andrushkevich T.V., Paukshtis E.A., Paukshtis N.A. and Popova G.Ya.</u>	
INVESTIGATION OF THE REACTION MECHANISM OF METHYL PYRAZINE AMMOXIDATION BY IR IN SITU .....	76
<b>PP-40</b> <u>Bryliakov K.P., Talsi E.P., Kühn T. and Bolm C.</u>	
THE KEY INTERMEDIATES IN ASYMMETRIC EPOXIDATIONS OF ALLYLIC ALCOHOLS, CATALYZED BY VANADIUM COMPLEXES WITH A PLANAR-CHIRAL HYDROXAMIC ACID .....	78
<b>PP-41</b> <u>Busygina V.M., Tulchinski E.A., Dykman A.S. and Zinenkov A.V.</u>	
MECHANISM OF HETEROGENEOUS DESTRUCTION OF ISOPRENE AND PHENOL SYNTHESIS BY-PRODUCTS .....	79

PP-42 <u>Vereshchagin S.N., Kirik N.P., Shishkina N.N. and Anshits A.G.</u> OXIDATIVE METHYLATION OF BENZENE BY METHANE ON ZSM-5 IN THE PRESENCE OF NITROUS OXIDE.....	81
PP-43 <u>Vinokurova M.V., Derlyukova L.E. and Dobrovolsky Yu.A.</u> EFFECT OF ANTIMONY DOPANT ON SORPTION PROPERTIES OF TIN DIOXIDE.....	83
PP-44 <u>Vovk E.I. and Smirnov M.Yu.</u> MECHANISM OF "SURFACE EXPLOSION" IN THE REACTIONS NO+CO AND NO+H <sub>2</sub> ON THE Pt(100) SURFACE .....	85
PP-45 <u>Vodolazhsky S.V. and de Vekki A.V.</u> MECHANISM OF METANOL AMINATION ON MODIFIED ALUMINIUM OXIDE CATALYSTS .....	87
PP-46 <u>Volkov V.L. and Podvalnaya N.V.</u> MECHANISM OF THE HYDROLYTIC PRECIPITATION REACTION OF THE POTASSIUM POLYVANADATES IN SOLUTIONS .....	89
PP-47 <u>Vorobiov P.V., Gabdrakipov V.Z. and Sembaev D.Kh.</u> AMMOXIDATION OF MONO- AND DIALKYL PYRIDINES ON VANADIUM OXIDE CATALYST.....	91
PP-48 <u>Vosmerikov A.V., Yermakov A.Ye., Vosmerikova L.N., Mysik A.A.</u> and Ivanov G.V. CONVERSION OF LOW-ALKANES IN THE PRESENCE OF NANOSIZED METAL PARTICLES DEPOSITED ON A ZEOLITE MATRIX.....	93
PP-49 <u>Gagarina A.B. and Smurova L.A.</u> PROTON TRANSFER IS A BASIC STAGE OF PROMOTE EFFECT OF NITROXYL RADICALS DURING CATALYTIC HYDROPEROXIDE DECOMPOSITION .....	95
PP-50 <u>Galanov S.I., Smirnov M.Yu., Kurina L.N. and Sidorova O.I.</u> THE STUDY OF PECULIARITIES OF REDOX PROCESS OVER PROMOTED MANGANESE-CONTAINING CATALYSTS IN REACTION OF OXIDATIVE DIMERIZATION OF METHANE .....	97
PP-51 <u>Golubina E.V., Dolgova E.N., Lazareva T.S., Lokteva E.S. and Lunin V.V.</u> HYDRODECHLORINATION OF CHLORBENZENES IN VAPOR-PHASE ON Pd-CONTAINING CATALYSTS .....	99
PP-52 <u>Golubina E.V., Lokteva E.S., Lunin V.V., Turakulova A.O. and Simagina V.I.</u> HYDRODECHLORINATION OF TETRACHLOROMETHANE IN THE PRESENCE OF Pd-Fe/C CATALYSTS IN THE VAPOR-PHASE .....	101
PP-53 <u>Gorodskii S.N., Kalenova E.S., Bruk L.G. and Temkin O.N.</u> TERMINAL ALKYNES OXIDATIVE CARBONYLATION IN PALLADIUM COMPLEXES SOLUTIONS IN OSCILLATING REGIME .....	103
PP-54 <u>Grishchuk B.D., Gorbovyi P.M., Baranovskyi V.S. and Ganushchak M.I.</u> MECHANISM OF CATALYTIC REACTONS OF AROMATIC DIAZONIUM SALTS WITH UNSATURATED COMPOUNDS IN THE PRESENCE OF EXTERNAL NUCLEOPHILES .....	105
PP-55 <u>Gryaznov V.M.<sup>†</sup>, Ermilova M.M., Orekhova N.V., Mordovin V.P.</u> and Basile A. NEW MONOLITHIC MEMBRANE CATALYSTS WITH LOW PALLADIUM CONTENT.....	107
PP-56 <u>Gryaznov V.M.<sup>†</sup>, Lebedeva V.I., Elizarova A.V. and Van der Vaart R.</u> PALLADIUM MODIFIED POROUS POLYPROPYLENE POLYMERIC MEMBRANES FOR CATALYTIC REMOVAL OXYGEN DISSOLVED IN WATER .....	109

<b>PP-57</b> <u>Davletbaeba I.M., Sckodich V.F., Gumerov A.M. and Naumov A.V.</u> THE INFLUENCE OF MOLECULAR REAGENT ORGANIZATION ON KINETICS OF ANIONIC POLYMERISATION OF AROMATIC ISOCYANATES .....	111
<b>PP-58</b> <u>Davydov V.Ya.</u> STUDY OF HYDROGENATION AND DEHYDROGENATION MECHANISM OF AROMATIC HYDROCARBONS AND FULLERENE C <sub>60</sub> COMPLEXES WITH Pt BY IR-SPECTROSCOPY .....	113
<b>PP-59</b> <u>Danilova I.G., Paukshtis E.A., Sharonov V.E. and Okunev A.G.</u> STUDY BY FTIR <i>IN SITU</i> OF MECHANISM OF THE CO <sub>2</sub> SORTION FROM WET GASES BY «K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> IN POROUS MATRICES» .....	115
<b>PP-60</b> <u>Dvoyashkin N.K.</u> THE PECULIARITIES OF LIQUID SELF-DIFFUSION THROUGH POROUS MEDIA WITH HIGH-PERFORMANCE SURFACE .....	117
<b>PP-61</b> <u>Dedov A.G., Loktev A.S., Kartasheva M.N., Parhomenko K.V., Filimonov I.N.</u> and Moiseev I.I. MUTUAL INFLUENCE OF RARE EARTH OXIDES IN METHANE OXIDATIVE COUPLING CATALYSIS.....	119
<b>PP-62</b> <u>Dergachev A.A., Mishin I.V., Kostina V.A., Krylova M.V. and Lapidus A.L.</u> THE MECHANISM OF THE FORMATION OF ETHANE AROMATIZATION ZnO-PENTASIL CATALYST PREPARED BY SOLID-STATE REACTION.....	120
<b>PP-63</b> <u>Dyckman A.S.</u> HETEROGENEOUS CALCIUM PHOSPHATES CATALYST FOR 1,3-DIOXANE DESTRUCTION AND TERT-ALCOHOLS DEHYDRATION - MECHANISM OF FORMATION.....	121
<b>PP-64</b> <u>Egorova E.V., Ryashentseva M.A., Trusov A.I., Gureeva A.Yu.</u> and Antonyuk S.N. DEHYDROGENATION OF ALCOHOLS IN THE PRESENCE OF CATALYSTS ON THE BASE OF DIFFERENT CARBON SUPPORTS .....	123
<b>PP-65</b> <u>Emelyanova V.S., Yuldasheva G.A., Zhubanov K.A. and Shakieva T.V.</u> KINETIC AND QUANTUM-CHEMICAL EXAMINATION OF INFLUENCE OF THE NATURE OF METAL AND pH OF MEDIUM ON THE PROCESS OF CATALYTIC OXIDATION OF SODIUM SULPHITE BY OXYGEN.....	125
<b>PP-66</b> <u>Emelyanova V.S., Yuldasheva G.A., Zhubanov K.A., Karamyrzin B.O. and</u> <u>Zhalimbetoba B.K.</u> INFLUENCE OF ACETONITRILE ON THE PROCESS OF OXIDATION OF SULFUR DIOXIDE BY OXYGEN AT THE PRESENCE OF COBALT COMPLEXES, ANCHORED ON POLYACRYLIC ACID.....	127
<b>PP-67</b> <u>Zhavoronkova K.N. and Boeva O.A.</u> ZEOLITES ZSM-5 CONTAINING RARE EARTH-IONS AS CATALYSTS FOR ORTHO-PARA CONVERSION OF H <sub>2</sub> AND H <sub>2</sub> – D <sub>2</sub> EXCHANGE.....	129
<b>PP-68</b> <u>Jensa A.V., Koltsova E.M., Petropavlovskiy I.A., Kostutchenko V.V.</u> and Filippin V.A. DEVELOPMENT OF A THEORETICAL BASIS OF α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> CATALYSTS PRODUCTION BY EXTRUSION .....	131
<b>PP-69</b> <u>Zhesko T.E., Boyarsky V.P., Lanina S.A. and Nikiforov V.A.</u> MECHANISM OF ARYL HALIDES CARBONYLATION OVER THE CATALYSTS BASED ON MODIFIED COBALT CARBONYL.....	133

<b>PP-70</b> <u>Zhizhina E.G., Odyakov V.F. and Matveev K.I.</u> KINETICS AND MECHANISM OF OXIDATION OF REDUCED SPECIES OF Mo-V-P HETEROPOLY ACIDS BY DIOXYGEN IN AQUEOUS SOLUTIONS .....	135
<b>PP-71</b> <u>Zakarina N.A., Shaimerdenova M.K. and Akulova G.V.</u> ISOMERIZATION OF n-HEXANE ON HIGH-DISPersed Pt- AND Pd-KATALYSTS MODIFIED BY ZEOLITES .....	137
<b>PP-72</b> <u>Zakorchevnaya Yu.P., Matyshak V.A., Burdeinaya T.N. and Tretyakov V.F.</u> THE MECHANISM OF NO <sub>x</sub> SELECTIVE REDUCTION BY PROPANE IN THE PRESENCE OF EXCESS OXYGEN OVER Cu-Zn-Al OXIDE CATALYST BASED ON SPECTROKINETIC MEASUREMENTS .....	139
<b>PP-73</b> <u>Zakumbaeva G.D., Toktabaeva N.Ph., Gorbacheva L.V.,</u> <u>Kubasheva A.Zh. and Lyashenko A.I.</u> MECHANISM OF CATALYTIC PROCESS OF CONVERSION OF LIQUEFIED PETROLEUM GAS TO LIQUID HYDROCARBONS .....	141
<b>PP-74</b> <u>Zakymbaeva G.D., Toktabaeva N.Ph., Kybasheva A.Zh., Brodsky A.R. and Yaskevich V.I.</u> MECHANISM OF CATALYTIC CONVERSION OF LIGHT ALKANES TO OLEFINES .....	143
<b>PP-75</b> <u>Zakumbaeva G.D., Shapovalova L.B. and Gabdrakipov A.V.</u> THE MECHANISM OF FISCHER-TROPSCH SYNTHESIS ON MONO- AND BIMETALLIC Ru-CONTAINING CATALYSTS .....	145
<b>PP-76</b> <u>Zakharov I.I. and Startsev A.N.</u> THE H <sub>2</sub> S ADSORPTION MECHANISM ON THE ACTIVE CENTERS OF SULFIDE CATALYSIS .....	147
<b>PP-77</b> <u>Zelinskiy S.N., Tkach V.S., Tjukalova O.V., Ratovskiy G.V. and Shmidt F.K.</u> STUDY OF THE FORMATION MECHANISM AND STRUCTURE OF PALLADIUM COMPLEXES ACTIVE IN UNSATURATED HYDROCARBONS CONVERSION IN THE CATALYTIC SYSTEMS BASED ON Pd(Acac) <sub>2</sub> AND BF <sub>3</sub> OEt <sub>2</sub> .....	149
<b>PP-78</b> <u>Zuev Yu.F., Zakhartchenko N.L., Stupishina E.A., Faizullin D.A.</u> and Vylegzhannina N.N. CATALYTIC ACTIVITY, STRUCTURE AND STABILITY OF TRYPSIN IN AOT-STABILISED WATER-IN-DECANE MICROEMULSION .....	151
<b>PP-79</b> <u>Ibragimov A.G., Khafizova L.O., Khalilov L.M., Parfenova L.V.,</u> <u>Lukjanova M.P. and Dzhemilev U.M.</u> TO A QUESTION ON THE MECHANISM OF CYCLOPROPANATION OF OLEFINS AND ACETYLENES WITH AlEt <sub>3</sub> UNDER THE ACTION OF METAL COMPLEX CATALYSTS .....	152
<b>PP-80</b> <u>Ibrasheva R.Kh., Mataeva Z.T. and Suleimenov M.A.</u> THE DEPENDENCE OF THE FUEL OIL M-100 CATALYTIC CRACKING PROCESS MECHANISM ON THE REACTION CONDUCTING CONDITIONS .....	153
<b>PP-81</b> <u>Ivanov E.A., Sidyakin M.V., Reshetnikov S.I. and Startsev A.N.</u> KINETIC INVESTIGATION OF THE BENZENE HYDROGENATION ON SULFIDE CATALYSTS .....	155
<b>PP-82</b> <u>Irissova K.N., Talisman E.L. and Babaeva I.A.</u> THE RESEARCH OF AN n-DODECAN TRANSFORMATION ON THE ZEOLITE CONTAINING CATALYSTS .....	157

PP-83	Ismagilov Z.R., Chekryshkin Yu.S., Rozdylavskaya T.A., <u>Tetenova O.A.</u> , Fyodorov A.A. and Kerzhentsev M.A.	
THE MECHANISM OF DEEP OXIDATION OF HALOGENATED ORGANIC SUBSTANCES IN THE MELTS OF CHLORIDES, CARBONATES AND HYDROXIDES OF ALKALINE METALS.....	158	
PP-84	Ismagilov Z.R., Yashnik S.A., Podyacheva O.Yu., Shikina N.V., <u>Khairulin S.R.</u> , Kustov L.M., Antsifirov V.N., Tsyrulnikov P.G., Kalugin A., Siffert P., Keiski R. and Herguido J.	
CATALYTIC MATERIALS FOR ENVIRONMENT PROTECTION .....	160	
PP-85	Ismagilov Z.R., <u>Yashnik S.A.</u> , Shikina N.V., Andrievskaya I.P., Kuznetsov V.V., Khairulin S.R., Startsev A.N., Tzybulya S.V., Rogov V.A., Moulijn J.A. and Babich I.V.	
PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF NANOSTRUCTURED CATALYSTS FOR ULTRA-DEEP CLEANING OF MOTOR FUELS.....	162	
PP-86	<u>Isupova L.A.</u> , Yakovleva I.S. and Sadykov V.A	
FORMS OF OXYGEN AND CATALYTIC PROPERTIES OF OXIDES WITH PEROVSKITE-LIKE STRUCTURE IN COMBUSTION. $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ ( $x=0-1$ ) SYSTEM.....	164	
PP-87	<u>Itkulova Sh.S.</u> and Zakumbaeva G.D.	
MECHANISM OF CARBON OXIDE HYDROGENATION OVER Co- Ir/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ CATALYSTS .....	166	
PP-88	<u>Karamyan D.R.</u> , Sergeeva S.N., Yeritsyan V.K., Voskanyan P.S. and Beylerian N.M.	
SOME KINETIC PECULIARITIES OF VINYL ACETATE HYDROLYSIS .....	167	
PP-89	<u>Kasaikina O.T.</u> , Kartasheva Z.S., Kashkay A.M. and Maximova T.V.	
HYDROPEROXIDE CATALYTIC DECOMPOSITION IN REVERSE MICELLES FORMED BY SODIUM DODECYL SULFATE.....	169	
PP-90	<u>Katsman E.A.</u> , Vetrova O.B., Dmitriev D.V., Evstigneeva E.M. and Flid V.R.	
[2+2] - CYCLODIMERIZATION OF METHYL VINYL KETONE. MECHANISM AND PECULIARITIES OF HOMOGENEOUS AND HETEROGENEOUS CATALYSIS .....	171	
PP-91	<u>Kashin A.N.</u> , <u>Mitin A.V.</u> and Beletskaya I.P.	
ROLE OF BASE IN PALLADIUM CATALYSED REACTIONS OF CARBANION ARYLATION .....	172	
PP-92	<u>Kvon R.I.</u> , Nartova A.V. and Tikhomirov E.P.	
COMBINED STM AND XPS STUDY OF MODEL SUPPORTS AND SUPPORTED CATALYSTS.....	173	
PP-93	<u>Kvon R.I.</u> , Tikhomirov E.P., Nartova A.V. and Stadnichenko A.I.	
XPS STUDY OF CARBON DIFFUSION AND SEGREGATION AT Pt(111) SINGLE CRYSTAL .....	174	
PP-94	<u>Kiprianova L.A.</u> , Fileleeva L.I., Kalinina L.I. and Tsanov K.G.	
HOMOGENEOUS-CATALYTIC RADICAL-CHAIN POLYFLUOROALKYLATION OF THIOPHENOLS AND PHENOLS WITH CFC113 AND CFC114B2 FREONS .....	176	
PP-95	<u>Klyuev M.V.</u> , Volkova T.G., Loura B.B. , Davidova A.A., Zhivotiagina S.N. and Abdullaev M.G.	
USE OF QUANTUM-CHEMICAL CALCULATIONS FOR STUDYING THE STRUCTURE OF ACTIVE CENTERS OF CATALYSTS AND MECHANISM OF HYDROGENATION.....	178	
PP-96	<u>Klyuev M.V.</u> , Klueva M.E., Kiseleva E.N., Timofeeva O.V. and Lomova T.N.	
CATALAZA ACTIVITY OF SAT-COMPLEX OF $\text{MnCl}_3$ WITH MONOPHENYLOCTAMETHYLPORPHYRIN .....	180	

PP-97 <u>Klyamkina A.N., Aladyshev A.M., Nedorezova P.M. and Tsvetkova V.I.</u> PROPYLENE-ETHYLENE COPOLYMERIZATION WITH HETEROGENEOUS AND HOMOGENEOUS CATALYTIC SYSTEMS.....	181
PP-98 <u>Kovalyov E.V., Resnyanskii E.D., Elokhin V.I., Bal'zhinimaev B.S. and Myshlyavtsev A.V.</u> STATISTICAL LATTICE MODELING OF ADSORPTION AND REACTION PERFORMANCE ON THE SUPPORTED NANOPARTICLES.....	183
PP-99 <u>Kochubey D.I., Shmachkova V.P., Kotsarenko N.S., Kryukova G.N.,</u> <u>Novgorodov B.N., Kanazhevskii V.V., Vedrine J. and Quartararo J.</u> NANOPARTICLES OF SULFATED ZIRCONIA WITH REGULATED SIZE AND THEIR CATALYTIC PROPERTIES .....	185
PP-100 <u>Krasnikov S.V., Bazurin A.A., Obukhova T.A., Betnev A.F. and Danilova A.S.</u> CATALYTIC LIQUID-PHASE OXIDATION OF P-SUBSTITUTED TOLUENES. MECHANISM AND INTERMEDIATE S .....	186
Poster Session II .....	189
PP-101 <u>Krylova A.V. and Mikhailichenko A.I.</u> ACTIVITY SYNERGISM OF CATALYSTS BASED ON CeO <sub>2</sub> AND OXIDES OF Fe, Co, Cu, Mn, OR Cr IN OXIDATION OF CO .....	191
PP-102 <u>Kuznetsov B.N., Chesnokov N.V., Mikova N.M., Shchipko M.L.,</u> <u>Savos'kin M.V., Lyubchik S.V., Shendrik T.G., Yaroshenko A.M.</u> STRUCTURE AND PROPERTIES OF PALLADIUM CATALYSTS ON NEW TYPE CARBON SUPPORTS OBTAINED FROM MODIFIED NATURAL GRAPHITE .....	193
PP-103 <u>Kuznetsova I.N., Zhilenko M.P., Rudenko A.P. and Vigdergauz V.E.</u> MECHANISM OF THE OXIDATION OF XANTHOGENATE TO DIXANTOGENIDE UNDER TOTAL INHIBITION OF THE CATALYTIC PROCESS WITH THE REACTION PRODUCT IN THE PRESENCE OF COPPER-CONTAINING POLYACRYLAMYDE HYDROGEL.....	195
PP-104 <u>Kuznetsova T.G., Sadykov V.A., Paukshtis E.A., Matyshak V.A. , Konin G.A.,</u> <u>Rogov V.F., Doronin V.P., Sorokina T.P. and Ross J.R.H.</u> MECHANISM OF SELECTIVE CATALYTIC NO REDUCTION WITH PROPENE OVER Pt, Cu AND Pt+Cu PROMOTED ZIRCONIA PILLARED CLAYS .....	197
PP-105 <u>Kuzmina R.I., Dogadina N.V., Karyakin V.A. and Sevostyanov V.P.</u> MECHANISM OF TREATMENT OF PLATINUM-ALUMINA CATALYSTS FOR N-HEXANE CONVERSION.....	199
PP-106 <u>Kuzmina R.I., Dogadina N.V., Sevostyanov V.P. and Karyakin V.A.</u> MECHANISM OF CATALYST FORMATION IN THE CONDITIONS OF ELECTROHYDRAULIC TREATMENT .....	201
PP-107 <u>Kuzmina R.I., Ivanova U.W., Sevostyanov W.P. and Mukhina L.P.</u> STUDY OF MECHANISM OF CARBON AND NITROGEN OXIDES REDOX CONVERSION .....	203
PP-108 <u>Kuzmina R.I., Ivanova U.W., Sevostyanov W.P., Panina T.G. and Rakitin S.A.</u> STUDY OF ELECTROHYDRAULICALLY TREATED Cu,Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -CATALYSTS BY TEMPERATURE-PROGRAMMED DESORPTION METHOD .....	204
PP-109 <u>Kulik A.V., Bruk L.G., Temkin O.N., Khabibulin V.R., Belsky V.K. and Zavodnik V.E.</u> SYNTHESIS AND STRUCTURE OF THE P-BENZOQUINONE $\pi$ -COMPLEXES WITH Pd(0) - INTERMEDIATES IN THE OXIDATIVE CARBONYLATION OF ALKYNES .....	205

<b>PP-110 Kurkina E.S. and Semendyaeva N.L.</b>	MECHANISMS FOR OSCILLATIONS IN THE RATE OF CATALYTIC CO OXIDATION.....	207
<b>PP-111 Kurlyandskaya I.I., Glazunova E.D., Temkin O.N., Hoang K.B., Plavnik G.M. and Obolonkova E.S.</b>	SAXS AND SEM STUDIES OF STRUCTURE IN SALT SUPPORTED CATALYSTS.....	209
<b>PP-112 Lavrenov A.V., Paukshtis E.A., Duplyakin V.K. and Bal'zhinimaev B.S.</b>	ALKYLATION OF ISOBUTANE WITH BUTENES OVER SULFATED ZIRCONIA CATALYSTS: MECHANISTIC APPROACH .....	211
<b>PP-113 Lamberov A.A., Levin O.V., Egorova S.R., Trifonov S.V. and Gil'manov H.H.</b>	THE TEXTURE OF INDIVIDUAL INDUSTRIAL ALUMINIUM HYDROXIDES .....	213
<b>PP-114 Lamberov A.A., Romanova R.G., Sitnikova E.Yu. and Gil'manov Kh.Kh.</b>	THE INVESTIGATION OF STRUCTURE, ACTIVITY AND REASONS OF DEACTIVATION FOR CATALYSTS OF HYDROGENATION OF DIENE HYDROCARBONS IN FRACTION C <sub>5</sub> -C <sub>9</sub> ,.....	215
<b>PP-115 Lapidus A.L., Eliseev O.L., Sizan O.E. and Beletskaya I.P.</b>	CARBONYLATION OF $\alpha$ -HALOKETONES.....	217
<b>PP-116 Lapidus A.L., Solomonik I.G. and Gogol O.V.</b>	THERMODYNAMIC EQUILIBRIUM CONVERSIONS AT OXIDATIVE DEHYDROGENATION OF ETHANE AND PROPANE IN PRESENCE OF CARBON DIOXIDE .....	218
<b>PP-117 Lapidus A.L., Solomonik I.G., Tsapkina M.V. and Kravtsova Ye.A.</b>	MECHANISM OF CATALYTIC SYNTHESIS OF PROPIONITRILE AND ACRYLONITRILE FROM ACETONITRILE AND METHANOL .....	220
<b>PP-118 Levanova S.V., Strizhakova J.A., Aseev E.V. and Lapidus A.L.</b>	THE MECHANISM OF CATALYTIC CHLORINATION OF UNSATURATED COMPOUNDS.....	222
<b>PP-119 Lisachenko A.A., Kuznetsov V.N., Zakharov M.N. and Mikhailov R.V.</b>	THE INTERACTION OF O <sub>2</sub> , NO, N <sub>2</sub> O WITH PHOTOACTIVATED SURFACE OF DISPERSED TiO <sub>2</sub> .....	223
<b>PP-120 Lozbin W.I., Zherebtsov S.I. and Polubentseva M.F.</b>	INVESTIGATION OF THE INTERACTION MECHANISM OF BROWN COAL FROM THE ALEXANDRIYSKOE DEPOSITS WITH METHANOL - <sup>14</sup> C .....	224
<b>PP-121 Lysova A.A., Koptyug I.V., Kulikov A.V., Kirillov V.A., Sagdeev R.Z. and Parmon V.N.</b>	<sup>1</sup> H NMR IMAGING AS A METHOD OF THE CATALYTIC REACTION STUDIES .....	226
<b>PP-122 Maslennikov S.V., Aivazyan I.A. and Spirina I.V.</b>	CATALYTIC SYNTHESIS OF MAGNESIUM DICYCLOPENTADIENIDE. KINETICS, MECHANISM AND PROPERTIES OF INTERMEDIATES.....	228
<b>PP-123 Matveev A.V., Koptyug I.V., Khanaev V.M., Barysheva L.V. and Noskov A.S.</b>	NMR STUDIES OF LIQUID, GAS AND SOLID PARTICLES FLOW IN CATALYSIS .....	230
<b>PP-124 Matveev A.V., Sametova A.A., Bulgakov N.N. and Gorodetskii V.V.</b>	OXYGEN ADSORPTION AND SURFACE EXPLOSION IN CO+NO REACTION OVER Pd(110) AND Pt(100) SINGLE CRYSTALS: EXPERIMENTAL AND THEORETICAL STUDIES .....	232
<b>PP-125 Merinova V.V. and Akhmedianova R.A.</b>	INCREASE OF THE EFFICIENCY OF THE CATALYST FOR ETHYL-BENZENE DEHYDROGENATION.....	234

<b>PP-126</b> <u>Meshkova I.N., Ushakova T.M. and Gul'tseva N.M.</u>	THE NATURE OF "MONOMER EFFECT" IN CATALYTIC POLYMERIZATION OF OLEFINS.....	235
<b>PP-127</b> <u>Mirgorodskaya A.B., Kudryavtseva L.A., Zuev Y.F. and Vylegzhannina N.N.</u>	CATALYTIC ACTIVITY OF MICROEMULSIONS AND MICELLAR SOLUTIONS BASED ON CATIONIC DETERGENTS AND LONG-CHAIN AMINES.....	237
<b>PP-128</b> <u>Mishakov I.V., Chesnokov V.V. and Buyanov R.A.</u>	RELATIONSHIP BETWEEN TWO MECHANISMS IN DECOMPOSITION REACTIONS OF CHLOROHYDROCARBONS ON Ni/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> AND Co/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> CATALYSTS .....	238
<b>PP-129</b> <u>Morozov L.N., Kostrov V.V. and Baranov M.V.</u>	MECHANISM OF METHANOL CONVERSION AT SYNTHESIS-GAS PROCESSING ON COPPER CATALYSTS .....	240
<b>PP-130</b> <u>Mushina E.A., Bondarenko G.N., Podolsky Yu.Ya., Frolov V.M.,</u> <u>Chinova M.S., Orlov M.V. and Antipov E.M.</u>	OLIGODIENYL TITANIUM-ALUMINUM COMPLEX. SYNTHESIS, STRUCTURE, CATALYTIC ACTIVITY .....	241
<b>PP-131</b> <u>Nenajdenko V.G., Korotchenko V.N., Shastin A.V., and Balenkova E.S.</u>	A NOVEL CATALYTIC OLEFINATION REACTION. UNUSUAL TRANSFORMATION OF A COPPER-CARBENE COMPLEX.....	243
<b>PP-132</b> <u>Nekhaeva L.A., Bondarenko G.N. and Frolov V.M.</u>	TRANSITION METAL COMPOUNDS IN COMBINATION WITH ALKYLALUMINOXANES AS CATALYSTS OF OLEFIN AND DIENE POLYMERIZATION .....	245
<b>PP-133</b> <u>Novikova E.V. and Belov G.P.</u>	THE MECHANISM OF ALTERNATING COOLIGOMERIZATION OF NORBORNENE AND CARBON MONOXIDE ON Pd-CATALYTIC SYSTEM IN METHANOL SOLUTION .....	247
<b>PP-134</b> <u>Noskov Yu.G. and Petrov E.S.</u>	MECHANISM OF OLEFIN HYDROCARBOALKOXYLATION CATALYZED BY Pd(II) COMPLEXES. THE ROLE OF ANIONIC LIGAND .....	249
<b>PP-135</b> <u>Orlyk S.N., Struzhko V.L., Mironyuk T.V. and Tel'biz G.M.</u>	THE ROLE OF REAGENT ADSORPTION IN THE PROCESS OF NO REDUCTION BY PROPENE OVER THE COMPLEX OXIDE ZrO <sub>2</sub> -BASED SYSTEMS.....	251
<b>PP-136</b> <u>Ostrovskii V.E.</u>	USE OF CALORIMETRIC AND ADSORPTION DATA ON SIMPLE STEPS OF AMMONIA SYNTHESIS TO REVEAL THE LIMITING STEP AND MECHANISM OF THIS PROCESS .....	253
<b>PP-137</b> <u>Parfenova L.V., Pechatkina S.V., Rusakov S.V., Khalilov L.M. and Dzhemilev U.M.</u>	MECHANISM OF $\alpha$ -OLEFINS HYDROALUMINATION BY ALKYLALANES IN PRESENCE OF Cp <sub>2</sub> ZrCl <sub>2</sub> AS CATALYST .....	255
<b>PP-138</b> <u>Patmar E.S. and Koltsov N.I.</u>	NON-LINEAR LAWS OF CONSERVATION IN KINETICS OF CATALYTIC REACTIONS .....	257
<b>PP-139</b> <u>Pakhomov N.A., Ivanova A.S., Moroz E.M., Bedilo A.F., and Volodin A.M.</u>	NEW APPROACH TO PREPARATION AND INVESTIGATION OF ACTIVE SITES IN SULFATED ZIRCONIA CATALYSTS FOR SKELETAL ISOMERIZATION OF ALKANES .....	259
<b>PP-140</b> <u>Petrov I.Ya., Zolotaryov O.V., Byakov A.G. and Tryasunov B.G.</u>	ROLE OF INTERACTIONS BETWEEN ACTIVE COMPONENTS IN BINARY NiO-V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> CATALYSTS FOR TOLUENE HYDRODEALKYLATION .....	261

<b>PP-141</b> <u>Pikersky I.E.</u> and <u>Polubentseva M.F.</u>	
THE LABELED ATOMS METHOD IN THE INVESTIGATION OF PENTANES AND AMYL BROMIDES ISOMERISATION MECHANISM .....	264
<b>PP-142</b> <u>Plyasova L.M.</u> , <u>Krieger T.A.</u> , <u>Khassin A.A.</u> and <u>Parmon V.N.</u>	
SEPARATE MEASUREMENT OF TEMPERATURE OF THE ACTIVE COMPONENT AND ITS SUPPORT IN A Ni/MgO CATALYST DURING ITS OPERATION IN AN EXOTHERMIC REACTION VIA HIGH-TEMPERATURE IN-SITU XRD TECHNIQUE .....	266
<b>PP-143</b> <u>Podyacheva O.Yu.</u> , <u>Ismagilov Z.R.</u> , <u>Nemudry A.P.</u> , <u>Khairulin S.R.</u> , <u>Parmon V.N.</u> , <u>Lyakhov N.Z.</u> and <u>Schlögl R.</u>	
DEVELOPMENT AND STUDY OF NEW CATALYTIC SYSTEMS BASED UPON MICRODOMAIN TEXTURED PEROVSKITES FOR EFFICIENT LEAN DENOX PROCESS, CO REMOVAL AND C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> CONVERSION .....	268
<b>PP-144</b> <u>Polikarov I.V.</u> , <u>Lin G.I.</u> , <u>Makhlin V.A.</u> , <u>Avaev V.I.</u> , <u>Petrov V.N.</u> and <u>Rozovskii A.Ya.</u>	
KINETICS AND MECHANISM OF METHANOL DEHYDRATION INTO DIMETHYL ETHER ON $\gamma$ -ALUMINA .....	269
<b>PP-145</b> <u>Polimbetova G.S.</u> , <u>Aleshkova M.M.</u> , <u>Bugubaeva G.O.</u> , <u>Ibraimova Zh.U.</u> , <u>Borangazieva A.K.</u> and <u>Aibasova S.M.</u>	
KINETICS AND MECHANISM OF SODIUM HYPOPHOSPHITE OXIDATIVE ALCOXYLATION IN Cu(II) AND Fe(III) ALCOHOLIC SOLUTIONS .....	270
<b>PP-146</b> <u>Popova G.Ya.</u> , <u>Andrushkevich T.V.</u> , <u>Zakharov I.I.</u> and <u>Chesalov Yu.A.</u>	
MECHANISM OF CARBONIC ACIDS FORMATION ON VANADIA-BASED OXIDE CATALYSTS .....	272
<b>PP-147</b> <u>Pushkin A.N.</u> and <u>Rudenko A.P.</u>	
MECHANISM OF THE OXIDATIVE HYDRODISPROPORTIONATION OF GRAPHITE AND FULLERENE IN MEDIA OF HUMID OXYGEN .....	274
<b>PP-148</b> <u>Reutova O.A.</u>	
"COMPENSATED DISINTEGRATION OF HYDROCARBONS" MODEL –THE KEY TO UNDERSTANDING OF REFORMING REACTOR BEHAVIOR .....	276
<b>PP-149</b> <u>Reshetenko T.V.</u> , <u>Avdeeva L.B.</u> , <u>Ismagilov Z.R.</u> , <u>Kriventsov V.V.</u> , <u>Chuvilin A.L.</u> and <u>Pavlyukhin Yu.T.</u>	
THE MECHANISM OF CATALYTIC FILAMENTOUS CARBON GROWTH IN REACTION OF METHANE DECOMPOSITION OVER PROMOTED 3D-METALL CATALYSTS .....	277
<b>PP-150</b> <u>Rishina L.A.</u> , <u>Shibryaeva L.S.</u> , <u>Vizen E.I.</u> , <u>Ladygina T.A.</u> and <u>Shashkin D.P.</u>	
EFFECTS OF SYNTHESIS TEMPERATURE AND CRYSTALLIZATION CONDITIONS ON MORPHOLOGY OF ANISOTACTIC POLYPROPYLENE .....	279
<b>PP-151</b> <u>Romanova R.G.</u> , <u>Lamberov A.A.</u> , <u>Petrova E.V.</u> and <u>Sopin V.F.</u>	
FORMATION OF STRUCTURE OF ALUMINUM AND ZIRCONIUM HYDROXIDES AT CO- PRECIPITATION IN THE MEMBRANE ELECTROLIZER .....	281
<b>PP-152</b> <u>Rostovshchikova T.N.</u> , <u>Permenova E.P.</u> , <u>Smirnov V.V.</u> , <u>Tsodikov M.V.</u> , <u>Bukhtenko O.V.</u> and <u>Chrenavskii P.A.</u>	
TWO WAYS OF CHLOROLEFIN INTERACTION WITH BENZENE ON IMMOBILIZED IRON OXIDES .....	283
<b>PP-153</b> <u>Savelieva G.A.</u> , <u>Sass A.S.</u> , <u>Dosumov K.</u> , <u>Orazymbetova S.D.</u> and <u>Bekbatyrova G.M.</u>	
THE STRUCTURAL CONVERSIONS OF SUPPORTED HETEROPOLY COMPOUNDS IN REACTION OF OXIDATIVE CONVERSION OF ALKANES UNDER INFLUENCE OF MEDIUM .....	284

<b>PP-154 Sadenova M.A., Popova N.M., Dosumov K. and Antonova N.A.</b>	
INFLUENCE OF POLYMETALLIC CATALYST COMPOSITIONS ON THE BASE OF Cu/ZSM-5 ON THE PROCESS OF THREE-WAY GASES PURIFICATION .....	286
<b>PP-155 Sadovskaya E.M., Suknev A.P., Goncharov V.B., Bal'zhinimaev B.S. and Mirodatos C.</b>	
SSITKA STUDY OF THE KINETICS AND MECHANISM OF SELECTIVE CATALYTIC NO REDUCTION WITH METHANE OVER Co/ZSM-5.....	288
<b>PP-156 Salanov A.N. and Titkov A.I.</b>	
MECHANISMS OF CRITICAL PHENOMENA IN THE REACTION OF OXIDATION OF CO OVER Pd(110) (HYSTERESIS AND SELF-OSCILLATION).....	290
<b>PP-157 Samokhin P.V., Zavalishin I.N., Gorshkov S.V., Lin G.I. and Rozovskii A.Ya.</b>	
METHYL FORMATE: AN INTERMEDIATE PRODUCT IN METHANOL DECOMPOSITION OVER COPPER-CONTAINING CATALYSTS.....	292
<b>PP-158 Sargsyan H.H., Mnatsakanyan R.A., Harutunyan Kh., Babayan S.G. and Torosyan G.H.</b>	
THE SELECTIVE CONVERSION OF METHANOL TO POLYMETHYL BENZENES OVER THE ZEOLITES.....	294
<b>PP-159 Sarmurzina A.G., Lebedeva O.E. and Taltenov A.A.</b>	
POSSIBILITY OF DIRECTED REGULATION OF CYCLOHEXANOL DEHYDRATION .....	296
<b>PP-160 Safir R.E., Gulyanova S.G. and Gryaznov V.M.<sup>†</sup></b>	
REACTIONS OF OXIDATION OF PROPYLENE AND AMMONIA ON SILVER MEMBRANE CATALYST.....	297
<b>PP-161 Sembaev D.Kh., Saurambaeva L.I., Vorobiov P.B. and Pochtennaya V.M.</b>	
OXIDATIVE AMMONOLYSIS OF 2-METHYL-5-ETHYL PYRIDINE ON VANADIUM-TITANIUM OXIDE CATALYST.....	299
<b>PP-162 Silchenkova O.N., Matyshak V.A. and Korchak V.N.</b>	
LOW TEMPERATURE MECHANISM OF AMMONIA OXIDATION ON TRANSITION METAL OXIDES BASED ON SPECTROKINETIC MEASUREMENTS .....	301
<b>PP-163 Simakov A.V., Pavlova S.N., Sazonova N.N., Sadykov V.A., Snegurenko O.I., Rogov V.A., Parmon V.N., Zolotarskii I.A., Kuzmin V.A. and Moroz E.M.</b>	
PARTIAL OXIDATION OF METHANE TO SYNTHESIS GAS OVER SUPPORTED MIXED OXIDES CONTAINING Ni AND Pt .....	303
<b>PP-164 Simentsova I.I., Khasin A.V., Davydova L.P. and Yurieva T.M.</b>	
MECHANISM AND KINETICS OF THE COPPER CHROMITE MEDIUM TEMPERATURE REDUCTION BY HYDROGEN .....	305
<b>PP-165 Sobolev V.I., Ivanov D.P. and Panov G.I.</b>	
PHENOL OXIDATION WITH NITROUS OXIDE – NEW WAY FOR DIHYDROXYBENZENE PREPARATION .....	307
<b>PP-166 Sokolova N.P.</b>	
THE INVESTIGATION <i>IN SITU</i> OF THE SURFACE STRUCTURE AND PROPERTIES OF THE MODEL MULTIMETALLIC CATALYSTS .....	309
<b>PP-167 Staroverov D.V., Varlamova E.V. and Shvets V.F.</b>	
CATALYSIS OF THE AQUEOUS ALKALI ETHYLENE GLYCOL OXIDATION BY SIBUNIT SUPPORTED PALLADIUM .....	311

PP-168 Starokon E.V., Dubkov K.A., Ovanesyan N.S., Shteinman A.A. and Panov G.I. EVOLUTION OF IRON STATES AND FORMATION OF $\alpha$ -SITES UPON ACTIVATION OF FeZSM-5 ZEOLITES.....	312
PP-169 Starokon E.V., Dubkov K.A., Paukshtis E.A., Volodin A.M. and Panov G.I. MECHANISM OF HYDROGEN INTERACTION WITH $\alpha$ -OXYGEN OVER FeZSM-5 ZEOLITES.....	313
PP-170 Storozhev P.Yu., Arcán C.Otero, Palomino G.Turnes, Mentruit M.Pefiarroya, Delgado M. Rodriguez and <u>Tsyganenko A.A.</u> FTIR STUDY OF STERICALLY EXCITED STATES OF ADSORBED MOLECULES .....	315
PP-171 Tarabanko V.E., Petukhov D.V. and <u>Kuznetsov B.N.</u> THE NEW MECHANISM OF CATALYTIC OXIDATION OF LIGNIN INTO VANILLIN.....	316
PP-172 Temkin O.N., <u>Kuz'min A.E.</u> , Slivinsky E.V. and Bruk L.G. CHEMNET SOFTWARE: GENERATION AND ANALYSIS OF POSSIBLE FISCHER-TROPSCH SYNTHESIS MECHANISMS (C <sub>1</sub> -C <sub>3</sub> SPECIES) .....	318
PP-173 Tkatchenko O.Yu. and Belov A.P. QUANTUM-CHEMICAL STUDY OF THE STRUCTURAL AND CHARGE CHARACTERISTICS OF THE ANIONIC DIHALID $\eta^3$ -ALLYLIC PALLADIUM COMPLEXES .....	320
PP-174 Tykaeva Y.T., Skripachev A.V., Bespokoev A.S. and Efimov V.A. KINETICS MODEL OF COPOLYMERIZATION OF TWO MONOMERS, WHICH POLYMERIZES ON ALL STAGE REVERSIBLY.....	322
PP-175 Tungatarova S.A., Savelieva G.A. and <u>Popova N.M.</u> OXIDATIVE CONVERSION OF METHANE OVER SUPPORTED MOLYBDENUM HETEROPOLYCOMPOUNDS.....	324
PP-176 Tichinskaya L.Yu., Cherches B.Kh., Shachenkova L.N., Skakovskij E.D. and Yegiazarov Yu.G. <sup>13</sup> C NMR INVESTIGATION OF METHYLBUTENES REACTIONS IN THE PRESENCE OF FIBAN K-1 FIBROUS SULFOCATIONITE .....	326
PP-177 Tyutchenkova L.D., <u>Kholuiskaya S.N.</u> и Pomogailo S.I. LIQUID-PHASE OXIDATION AND HYDROXYLATION OF HYDROCARBONS IN THE PRESENCE OF THE OSMIUM CLUSTERS .....	328
PP-178 Umbetkaliyev A.K., Dosumov K., Asilova G.M. and Ergasiyeva G.E. INVESTIGATION OF PARTIAL OXIDATION OF TOLUENE IN VAPOR PHASE BY HETEROPOLY ACID H <sub>4</sub> PMO <sub>11</sub> VO <sub>40</sub> SUPPORTED ON ALUMOSILICATE (SHAS-2).....	330
PP-179 Umbetkaliyev A.K., Erezhep H., Dosumov K., Mansurova R.M. and Mansurov Z.A. INFLUENCE OF FILAMENTOUS CARBON IN CARBONIZED SUPPORTED NICKEL CATALYSTS ON ADSORPTION OF SO <sub>2</sub> .....	332
PP-180 Usachev N.Ya., Pchelkina I.A., Belanova E.P., Kazakov A.V., Atal'yan O.K. and Kharlamov V.V. SELECTIVE OXIDATION OF CO IN HYDROGEN EXCESS.....	334
PP-181 Fionov A.V., <u>Burova M.V.</u> , Tveritinova E.A., Yurov I.Yu., Kharlanov A.N. and Lyashkov V.M. DEHYDRATION OF ALCOHOLS ON THE Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> AND ZrO <sub>2</sub> - CONTAINING CATALYSTS AND RELATION BETWEEN CATALYTIC AND ELECTRON-ACCEPTOR PROPERTIES OF THE SURFACE .....	336

<b>PP-182</b> <u>Firsova A.A., Khomenko T.I. and Morozova O.S.</u> CARBON DIOXIDE CONVERSION OF METHANE ON Ni-, Cr-, AND La-CONTAINING CATALYSTS .....	338
<b>PP-183</b> <u>Khabibulin V.R., Kulik A.V., Oshanina I.V., Bruk L.G., Temkin O.N., Ustynuk Y.A., and Nosova V.M.</u> THE KINETICS AND MECHANISM OF ALKYNES OXIDATIVE CARBOXYLATION ON ≡C–H BOND IN THE PALLADIUM COMPLEXES SOLUTIONS .....	340
<b>PP-184</b> <u>Kharlamov V.F., Barmin A.V., Makushev I.A., Rogozhina T.S., Bykovskii M.I. and Anufriev K.M.</u> METHODS TO DEFINE THE STATE OF GAS MOLECULES AND RADICALS, PARTICIPATED IN HETEROGENEOUS CHEMICAL TRANSFORMATIONS .....	342
<b>PP-185</b> <u>Kharlanov A.N. and Lunin V.V.</u> THE INFLUENCE OF THE MODIFYING BY INDIUM OXIDE ON THE HYDROXYL GROUPS AND ELECTRON ACCEPTOR PROPERTIES OF ZIRCONIA CATALYSTS.....	343
<b>PP-186</b> <u>Tsvetkov O.N.</u> THE MECHANISMS OF THE CATIONIC OLIGOMERISATION OF $\alpha$ -OLEFINS.....	344
<b>PP-187</b> <u>Tsitsishvili G.V., Tsintskaladze G.P. and Tsitsishvili V.G.</u> ACID MODIFICATION AND CATALYTIC ACTIVITY OF NATURAL PHILLIPSITE .....	345
<b>PP-188</b> <u>Tsyganenko A.A., Can F. and Maugé F.</u> IR SPECTROSCOPIC EVIDENCE FOR THIOPHENE ISOTOPIC SCRAMBLING ON CaO .....	347
<b>PP-189</b> <u>Chesnokov N.V., Mikova N.M., Naimushina L.V. and Kužnetsov B.N.</u> THE STUDY OF CATALYTICAL INFLUENCE OF COPPER ON THERMAL TRANSFORMATIONS OF LIGNOCELLULOSIC MATERIALS.....	349
<b>PP-190</b> <u>Shabalin L.I.</u> MICROPORODIFFUSIONAL CATALYTIC EFFECT .....	351
<b>PP-191</b> <u>Schmidt A.F. and Smirnov V.V.</u> THE INFLUENCE OF ALKENE ON THE PALLADIUM HYDRIDE b-ELIMINATION STEP IN THE HECK REACTION .....	352
<b>PP-192</b> <u>Yurkina O.V.</u> KINETICS OF BENZENE HYDROGENATION WITH SULFUR COMPOUNDS ON PALLADIUM CATALYSTS .....	353
<b>PP-193</b> <u>Yatsimirsky V.K., Budarin V.L. and Diyuk V.Y.</u> PHASE TRANSITIONS OF THE NICKEL CATALYST IN CO OXIDATION .....	355
<b>PP-194</b> <u>Yatsimirsky V.K., Maksimov Yu.B., Suzdalev I.P., Ischenko E.V., Gayday S.V., Khomenko N.N. and Philippova L.V.</u> PHYSICAL CHEMICAL PROPERTIES AND CATALYTIC ACTIVITY OF MULTICOMPONENT FERRIC OXIDE SYSTEMS IN CO OXIDATION .....	357
<b>PP-195</b> <u>Yatsimirsky V.K., Oleksenko L.P., Telbiz G.M., Shvetz A.V. and Kuzmich I.V.</u> CATALYTIC AND ADSORPTION PROPERTIES OF Cu-CONTAINING ZEOLITES Cu/ZSM-5 AND Cu/ERI IN OXIDATION OF CARBON MONOXIDE .....	359
<b>LIST OF PARTICIPANTS .....</b>	361
<b>CONTENT .....</b>	387

VI РОССИЙСКАЯ КОНФЕРЕНЦИЯ  
"МЕХАНИЗМЫ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ"  
(С МЕЖДУНАРОДНЫМ УЧАСТИЕМ)

VI Conference  
"MECHANISMS OF CATALYTIC REACTIONS"

ABSTRACTS  
Volume 2

Editor: Professor Valentin N. Parmon

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 Irene E. Beck Elena L. Mikhailenko
Computer processing of text:	Yulia V. Klimova
Cover design:	Nina F. Poteryaeva
Scanning (2019)	Aleksey A. Spiridonov

Подписано в печать 14.08.2002

Формат 60x84/8

Печ. л. 50,0

Заказ 132

Тираж 450

---

Отпечатано на полиграфическом участке издательского отдела  
Института катализа СО РАН  
Просп. Академика Лаврентьева, 5,  
Новосибирск, 630090