



**2nd International  
School-conference on Catalysis  
for Young Scientists**

**Catalyst Design**



**Novosibirsk-Altai, Russia  
July 25-29, 2005**

**Boreskov Institute of Catalysis of Siberian Branch of Russian Academy of Sciences  
Council of Young Scientists of Boreskov Institute of Catalysis SB RAS**

**Russian Mendeleev Chemical Society (Novosibirsk Department)**

**Novosibirsk State University**

**Scientific Council on Catalysis RAS**

**2<sup>nd</sup> International School-Conference on Catalysis for Young Scientists**

***Catalyst Design***

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

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

**Novosibirsk-Altai Mountains**

**July 25-29, 2005**

**ABSTRACTS**

Novosibirsk-2005

*Financial support:*

**RUSSIAN FOUNDATION FOR BASIC RESEARCH**



**PRESIDIUM OF SIBERIAN BRANCH OF THE RUSSIAN ACADEMY OF SCIENCES**



**HIDEN ANALYTICAL LIMITED, UK**



**LAAKS, Novosibirsk, Russia**



**CATACON, Novosibirsk, Russia**



**KATALIZATOR, Novosibirsk, Russia**



## **Program Committee**

**Academician V.N. Parmon**, Boreskov Institute of Catalysis, Novosibirsk State University,  
Novosibirsk, Russia (Chairman)

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

**Professor V.A. Sobyenin**, Boreskov Institute of Catalysis, Novosibirsk State University,  
Novosibirsk, Russia

**Professor V.I. Bukhtiyarov**, Boreskov Institute of Catalysis, Novosibirsk State University,  
Novosibirsk, Russia

**Professor S.N. Zagrebelnyi**, Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russia

**Professor N.A. Pakhomov**, Boreskov Institute of Catalysis, Novosibirsk State University,  
Novosibirsk, Russia

## **Organizing Committee** (Boreskov Institute of Catalysis, Novosibirsk, Russia)

**Dr. Pavel V. Snytnikov**, Chairman

**Dr. Irina G. Danilova**, Secretary

**Dr. Andrey V. Matveev**,

**Alexey A. Vedyagin**

**Elena A. Melgunova**

**Dr. Maxim S. Melgunov**

**Andrey I. Stadnichenko**

**Consultations: Tatiana V. Zamulina**

# **LECTURES**

## ВОДОРОДНАЯ ЭНЕРГЕТИКА И ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ

**Собянин В. А., Снытников П. В.**

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

В последние 10 лет во всем мире наблюдаются значительные и все возрастающие усилия научных организаций и промышленных компаний, направленные на разработку и коммерциализацию базового компонента водородной энергетики – энергоустановок на основе топливных элементов или, иначе говоря, электрохимических генераторов (ЭХГ). Такое положение дел, в первую очередь, обусловлено известными и уже продемонстрированными преимуществами ЭХГ над традиционными источниками электроэнергии. Во многих странах именно с прогрессом в области разработки энергоустановок на основе топливных элементов связывается совершенствование систем энергоснабжения (электро- и теплоснабжения) различных объектов – от сотовых телефонов и автомобилей до жилых домов и целых городов. Не исключено, что развитие водородной энергетики на базе ЭХГ будет одним из главных приоритетов мировой экономики в первой половине XXI века.

Катализ имеет непосредственно отношение к получению синтез-газа, или водородсодержащего газа, из различных углеводородных топлив и тем самым занимает одно из ключевых мест в разработке ЭХГ.

В настоящем докладе суммируются основные понятия, классификация и статус топливных элементов; анализируются направления и результаты исследований конверсии углеводородных топлив в синтез газ или водородсодержащий газ с точки зрения их последующего применения для питания топливных элементов.

## МИКРОРЕАКТОРЫ В ХИМИИ И КАТАЛИЗЕ. СИНТЕЗ МИКРОСТРУКТУРИРОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ

**Исмагилов З.Р.**

Институт катализа СО РАН им. Г.К. Борескова

*E-mail: [zri@catalysis.nsk.su](mailto:zri@catalysis.nsk.su)*

В первой части лекции будет представлен обзор состояния исследований и разработок в целом.

В последние 10 лет в области химических технологий бурно развивается новое направление, основанное на использовании микроструктурированных реакторов. Микроструктурированные реакторы, для краткости называемые микрореакторами, обладают уникальными свойствами и рассматриваются как специальный класс химических реакторов. Размер каналов микрореакторов составляет от нескольких микрон до 500 микрон с длиной каждого канала порядка нескольких сантиметров. Микрореакторы отличаются от традиционных малых реакторов не только меньшими размерами, но и специфической высокоорганизованной структурой.

Благодаря малым размерам микроканалов, в микрореакторах реализуется экстремально большое соотношение поверхность/объем – порядка  $10000\text{--}50000\text{ м}^2/\text{м}^3$ , в то время как в обычных лабораторных и промышленных реакторах это соотношение обычно составляет величину порядка  $100\text{ м}^2/\text{м}^3$  и очень редко достигает  $1000\text{ м}^2/\text{м}^3$ . Кроме того, коэффициенты теплопереноса для микрореакторов более чем на порядок превышают обычные значения, наблюдаемые для макросистем. Эти отличные теплофизические характеристики позволяют осуществлять очень быстрый нагрев и охлаждение реакционных смесей до необходимых температур. В результате реакции осуществляются в изотермических условиях при малых, хорошо контролируемых временах контакта.

Работы последних лет показали, что микрореакторы открывают новые возможности в водородной энергетике, в частности, для создания компактных и переносных источников электроэнергии, взамен традиционных электрических батарей и аккумуляторов. В настоящее время ведущие западные фирмы и лаборатории (Casio, Toshiba, ECN, PNNL, FZK и др.) разрабатывают и выпускают миниатюрные процессоры топлива для получения водорода для топливных элементов бытового назначения (для ноутбуков, цифровых камер, мобильных телефонов, газонокосилок и т.д.). Японская фирма Casio в 2003 году представила ноутбук и цифровую камеру с питанием от новых элементов. Ноутбук с топливным элементом в два раза легче своих аналогов на литиевых аккумуляторах, а по продолжительности работы превосходит их в 4 раза.

Во второй части лекции будет представлен обзор методов приготовления микроструктурированных катализаторов для трех процессов водородной энергетике, включая методы, разработанные в лаборатории экологического катализа совместно с партнерами.

# ПРИМЕНЕНИЕ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ И МЕХАНИЗМОВ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Данилова И.Г., Паукштис Е.А.

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

[danig@catalysis.nsk.su](mailto:danig@catalysis.nsk.su)

Инфракрасная спектроскопия (ИКС) является одним из наиболее широко используемых и эффективных методов охарактеризования химии поверхности катализаторов, исследования форм адсорбции и превращения адсорбированных молекул на поверхностных центрах.

ИК-спектроскопические методики позволяют исследовать широкий круг твердофазных катализаторов (оксиды, соли, цеолиты, нитриды, металлокомплексы, нанесенные металлы, углеродные системы) в интервале температур (77 – 973 К) и давлений (0,01 тор – 20 атм). Традиционно для исследований используют метод ИКС в режиме пропускания; для каталитических систем с низкой удельной поверхностью до  $\geq 1$  м<sup>2</sup>/г, а также блочных катализаторов и систем, чувствительных к воздействию воздуха, все большее применение находит ИК-спектроскопия в режиме диффузного отражения. Возможности данного метода позволяют исследовать каталитические процессы, начиная со стадии мокрого синтеза гетерогенных катализаторов, до изучения химии превращений и диффузии молекул реагентов.

Изучение свойств поверхности катализаторов – важный этап каталитических исследований. Можно выделить несколько важных направлений:

- Определение состава поверхностных функциональных групп.
- Исследование кислотно-основных свойств поверхности катализаторов. Различные молекулы-зонды, такие как оксид углерода, аммиак, дейтероацетонитрил, алкены, хинолин, оксид азота, азот, водород и т.д. используют для изучения концентрации и силы Льюисовских кислотных центров. Пиридины, амины, n-алканы и оксид углерода используют для тестирования протонодонорных центров. Уксусная кислота и диоксид углерода являются подходящими зондами для изучения кислотно-основных пар на поверхности катализаторов. Хлороформ широко применяют для тестирования основных центров катализаторов. В лекции будет рассмотрено применение некоторых методик для определения концентраций и силы кислотных и основных центров [1].
- Исследование свойств поверхности нанесенных металлических катализаторов.

Изучение формирования активных центров в процессе приготовления – ключевой этап разработки эффективных катализаторов. Метод ИКС во многих случаях позволяет определить природу активного компонента и эффекты влияния поверхности носителя, что может определить путь целенаправленного выбора оптимального носителя. В качестве примера рассмотрено исследование влияния свойств оксидного носителя на формирование цирконоценовых катализаторов полимеризации этилена. Применение в качестве молекулы-теста оксида углерода позволило установить неоднородный состав поверхности цирконоценовых катализаторов и выделить комплексы циркония на поверхности, которые могут рассматриваться в качестве активных центров полимеризации этилена.

Метод ИКС адсорбированных молекул наиболее пригоден для изучения механизмов каталитических реакций по сравнению с другими физическими методами. При использовании ИКС не нужно предъявлять специальных требований к подготовке образцов, температуре и давлению для проведения исследований. Наиболее часто его используют для установления форм адсорбции молекул и их превращений в реакционных условиях. Применение метода рассмотрено на примере реакции окисления метана. Значительно реже ИК-спектроскопия используется для исследования кинетики поверхностных превращений. При одновременном изучении форм адсорбции и кинетики их превращений можно делать достоверные выводы о механизме реакции. В лекции рассмотрено применение метода ИКС *in situ* для исследования механизма поглощения  $\text{CO}_2$  из влажных газовых смесей композитными сорбентами « $\text{K}_2\text{CO}_3$  в пористой матрице». При использовании катализаторов с различной природой поверхностных центров можно выявить роль этих центров в направлении каталитических превращений реагентов. ИКС *in situ* исследования адсорбции и высокотемпературных превращений *n*-парафинов на примере декана позволили продемонстрировать роль Льюисовских и Бренстедовских кислотных центров высококремнистых цеолитов типа H- $\beta$  и H-Y в протекании реакций изомеризации и крекинга.

Одно из важных направлений исследований – проблема дезактивации катализатора. В лекции будут рассмотрены возможности ИК-спектроскопии в исследовании закоксовывания и отравления оксидных и нанесенных катализаторов.

## Литература

1. Паукштис Е.А. Инфракрасная спектроскопия в гетерогенном кислотном катализе. Новосибирск: Наука, 1992. с. 256.

# TRANSMISSION ELECTRON MICROSCOPIC CHARACTERISATION OF CATALYSTS

**Jakob B. Wagner**

Inorganic Chemistry Department, Fritz-Haber-Institut of the Max-Planck-Society,  
Faradayweg 4-6, 14195 Berlin, Germany

Transmission electron microscopy (TEM) is undoubtedly one of the most important tools for visualizing the morphology, extracting crystallographic information and for local chemical analysis of industrial heterogeneous catalysts. It is nowadays possible to directly image the complex nanostructure of catalytic materials. Spectroscopic measurements performed in situ within the microscope provide elemental analysis and information on oxidation state and bonding. The development of in situ, controlled atmosphere instruments allows the study of working catalysts. The as a tool for catalyst characterization will be presented. A short preview is given in the following.

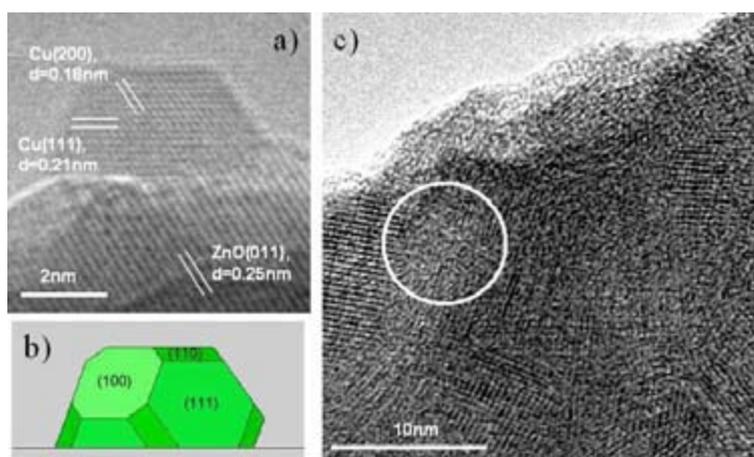


Figure 1: a: Lattice fringe image of metallic Cu particle supported on ZnO. b: Wulff construction of the imaged Cu crystal. c: Lattice fringe image of nanocrystalline molybdenum oxide. The circle emphasizes noncrystalline material embedded in the nanocrystals.

The information of surface construction of metal particles is essential to understand the catalytic performance of the supported metal catalysts. As particles get larger than 20 Å, it becomes possible to discern their shapes and the nature of surface facets. In Figure 1(a) a so-called lattice fringe image of a Cu/ZnO catalysts for methanol synthesis is shown [1]. The lattice planes are clearly revealed in the Cu particle and ZnO support making it possible to assign the well-defined facets of the Cu crystal and the interface between the metal particle and the oxide support to low-index surfaces of Cu. From this information a Wulff construction is performed (Figure 1(b)).

Another example of structural information which TEM can provide is shown in Figure 1(c). Nanocrystalline molybdenum oxides used as precursor to a catalyst for selective oxidation of propene is clearly revealed in the lattice fringe image. The image provides

information on the local arrangement of the nanocrystals as well as the noncrystalline material observed to embed the molybdenum oxide nanocrystals [2].

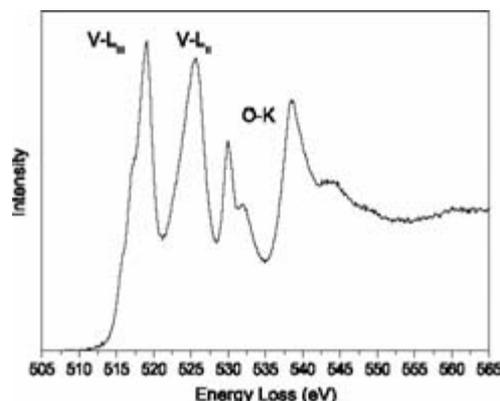


Figure 2: Electron energy loss spectrum of  $\beta$ -VOPO<sub>4</sub> showing the V L-ionization edges together with the O K-ionization edge.

Information on the electronic structure of catalysts can be obtained by electron energy loss spectroscopy (EELS) a well-developed technique equipped on TEM. The acquired spectra are complementary to EXAFS and provide similar information, but with high spatial resolution. An example of the type of information obtained can be seen in Figure 2 showing the vanadium

L-ionization edges and the oxygen K-ionization edge of a  $\beta$ -VOPO<sub>4</sub>-phase detected in catalysts used for selective oxidation of n-butane [3]. The fine structure (known as ELNES) observed at the ionization edges is correlated to the local density of empty states of the probed material and thereby provides information on the local electronic environment.

**Acknowledgements:** Dang Sheng Su and Robert Schlogl are acknowledged for fruitful discussions.

## References

1. P. L. Hansen, J. B. Wagner, S. Helveg, J. R. Rostrup-Nielsen, B. S. Clausen, and H. Topsøe. *Science*, 295:2053, 2002.
2. J. B. Wagner, S. B. Abd Hamid, D. Othman, O. Timpe, S. Knobl, D. Niemeyer, D. S. Su, and R. Schlögl. *J. Catal.*, 225:78, 2004.
3. M. G. Willinger, D. S. Su, and R. Schlögl. *Phys. Rev. B*, in press, 2005.

## СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ В ОБЛАСТИ РАЗВИТИЯ НАУЧНЫХ ОСНОВ ПРИГОТОВЛЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ

**Н.А. Пахомов**

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, [pakhomov@catalysis.nsk.su](mailto:pakhomov@catalysis.nsk.su)

Развитие научных основ приготовления твердофазных катализаторов – одна из актуальных на сегодняшний день проблем теории и практики катализа. Создание теории и практические ее приложения определяют лидерство различных фирм и стран в промышленном производстве эффективных и долговечных катализаторов.

В первой части настоящей лекции рассмотрена история возникновения данной области знания, очерчен круг проблем и задач, которые решает наука о приготовлении твердых катализаторов, дана современная формулировка научных основ приготовления и показана ее связь с основными химическими и физико-химическими дисциплинами. При этом подчеркивается, что, если изучение зависимости удельной каталитической активности от химического состава и строения катализатора на атомно-молекулярном уровне входит в задачу **теории предвидения каталитического действия**, являющейся сердцевиной науки о катализе, то практическая реализация выводов этого направления принадлежит **научным основам приготовления катализаторов**. Целью данного направления является решение *двух равнозначных по важности и очень часто взаимосвязанных задач*:

- управление процессом синтеза заданного химического, фазового состава катализатора и структуры его активных центров;
- одновременное управление процессом формирования заданной текстуры (удельной поверхности, пористой структуры), механической прочности и получение катализатора с заданным размером и формой гранул.

В настоящее время является очевидным, что в общеметодологическом плане не может быть создано всеобъемлющей или универсальной теории приготовления катализаторов, так как принципиальное число и многообразие катализаторов практически не имеет ограничений. В этой связи в лекции дана классификация катализаторов, построенная по признаку общности их свойств и характеристик. При этом оказалось, что удобнее всего катализаторы разделить по методам приготовления и в рамках определенного метода попытаться найти общие закономерности формирования структурных и текстурных характеристик, действующие на каждом из этапов выбранного метода для отдельных классов однотипных по своей природе промежуточных и синтезируемых из них целевых продуктов [1].

Во второй части лекции рассмотрены основные способы синтеза дисперсных систем и дана классификация *традиционных* методов приготовления катализаторов. Важно отметить, что приготовление катализатора от начальной стадии подготовки исходных веществ до конечной стадии получения товарного продукта в большинстве своем является многостадийным процессом, каждая из стадий которого подчиняется своим механизмам и фундаментальным законам. В тоже время ряд стадий, такие как сушка, формовка, термическая обработка являются общими в различных методах приготовления. По этой причине деление на методы основано по названию *ключевой стадии*, входящей в данный метод и в значительной степени определяющей основные характеристики и свойства получаемого катализатора.

В третьей части лекции проведена оценка новых направлений и тенденций в области развития традиционных методов приготовления за последние 10 – 15 лет. На нескольких наиболее ярких примерах проиллюстрирована возможность придать второе дыхание этим методам, опираясь на фундаментальные исследования механизмов и закономерностей

входящих в них стадий. В их числе рассмотрены теоретические и экспериментальные основы синтеза пористых материалов по золь-гель методу с использованием алкоксидов. В качестве одного из многочисленных примеров применения данного метода в сочетании с методом сушки в сверхкритических условиях рассмотрены закономерности синтеза нанодисперсных частиц аэрогелевого MgO, обладающего свойствами уникального деструктивного сорбента и катализатора. Проанализированы закономерности и проблемы синтеза сложных оксидных и нанесенных металлических катализаторов в рамках золь – гель метода, включая метод совместного гелеобразования (cogelation). Кроме того, рассмотрены некоторые относительно новые приемы нанесения активного компонента на носители: например, методом нанесения осаждением, именуемым в англоязычной научной литературе как метод «deposition – presipitation»; методом пропитки носителей микроэмульсиями; CVD методом и др.

В заключительной части лекции сделана, возможно, первая попытка классифицировать новые, нетрадиционные методы приготовления катализаторов и оценить возможность формулирования и развития их научных основ [2]. При этом показано, что деление различных методов на традиционные и новые иногда достаточно условное, поскольку часто в целом новые подходы в приготовлении ориентируются на использование достаточно хорошо известных ранее операций. В этой связи оказалось, что новые методы удобно разделить на две группы.

В первую группу выделены методы, в которых используются операции и стадии из традиционных методов в новом сочетании или техническом исполнении. К числу таких методов, по-видимому, можно отнести ионное наложение через определенное число циклов хемосорбции разных ионов на поверхности носителей, пиролиз летучих соединений металлов на нагретых поверхностях, различные методы синтеза в гидротермальных условиях, разложение коллоидных частиц солей высших кислот в спирте на поверхностях носителей, синтез углеродных материалов каталитическим разложением углеводов и др. Хорошая изученность этих отдельных стадий в традиционных методах в значительной степени облегчает понимание процессов, протекающих и при их новом использовании, хотя здесь могут открываться новые, ранее не реализованные возможности.

Ко второй группе мы отнесли методы, которые, являясь относительно новыми в приготовлении катализаторов, в то же время уже давно используются при приготовлении различных нанодисперсных материалов, находящихся широкое применение при синтезе химических реагентов, керамики, стекол, пленок, порошков и т.д. Здесь можно говорить об удивительном разнообразии, порой даже экзотичности предлагаемых решений. К числу методов второй группы можно отнести электрохимические и механохимические методы, плазмохимию, ультразвуковые методы (сонохимию), электронно- и ионнолучевые методы, лазерное и катодное испарение с последующей конденсацией металлов, микродуговое окисление сплавов с получением активных оксидов, синтез в суб- и надкритической воде и т.п. В то же время оказывается, что в основу всех этих методов заложены те же самые фундаментальные подходы к синтезу дисперсных систем: конденсация или диспергирование, а сами методы, в свою очередь, условно можно разделить на две большие подгруппы: на химические (или физико-химические) и физические методы.

Подготовка материала данной лекции проводилась при поддержке гранта Минпромнауки НШ-2120.2003.3 (Ведущие научные школы России) и частично гранта РФФИ 04-03-32511.

### Литература

1. Р.А. Буянов. Известия СО РАН. Сибирский химический журнал. 1991. №1. С.5.
2. Н.А. Пахомов, Р.А. Буянов. Кинетика и катализ. 2005. №5 (в печати).

## ТИПОВЫЕ МЕХАНИЗМЫ ФОРМИРОВАНИЯ ТЕКСТУРЫ КАТАЛИЗАТОРОВ

**Фенелонов В.Б.**

Институт катализа им. Г. К. Борескова СО РАН

(e-mail: [fenelon@catalysis.ru](mailto:fenelon@catalysis.ru))

Приготовление гетерогенных катализаторов нередко называют *искусством*, т.к. здесь до сих пор важнейшее значение имеют интуиция, удача и вдохновение, опыт перебора множества вариантов и т.д. Но катализаторы становятся все сложнее, требований к ним все больше, а сами требования все строже и зачастую – противоречивее. Это неизбежно требует перехода от *искусства* приготовления катализаторов к *науке* приготовления катализаторов, базирующейся на общенаучных фундаментальных знаниях, включающей описание, объяснение и предсказание механизмов и явлений на разных стадиях получения катализаторов и носителей.

По мнению автора лекции, этот путь начинается с *разделения* задач приготовления катализаторов на задачи регулирования **а) химического и фазового состава** и **б) текстуры** (термин, объединяющий все особенности строения твердого вещества на уровне, начиная с частиц, пор, их агрегатов, вплоть до гранул, слоя гранул и т.д.). Необходимость такого разделения следует из фундаментальных различий типов взаимодействия, сил, законов и механизмов, управляющих химическим составом и текстурой, методов их исследования и регулирования.

Действительно, задачи типа “**а**” относятся к области современной молекулярной и координационной химии, здесь решающими являются близкодействующие (преимущественно ковалентные и специфические) химические взаимодействия. В свою очередь, в задачах типа “**б**” лидируют менее специфические и более слабые, но дальнедействующие ван-дер-ваальсовские и электростатические взаимодействия. Здесь ключевыми являются проблемы *межфазовой поверхности раздела, поверхностного натяжения, кривизны поверхности, связности, морфологии* и т.д., которые, как правило, находятся вне традиционных задач молекулярной химии.

Проблемы типа “**б**” находятся на стыке физической химии поверхностных явлений и молекулярной физики, коллоидной химии, а также «геометрических» разделов математики (дифференциальная геометрия, топология, теория перколяции, фракталов, графов, минимальных поверхностей) и т.д. Многие из этих проблем уже проработаны в теории адсорбции, физико-химической механике, почво- и грунтоведении, в теории сушки, спекания, измельчения, в порошковой металлургии, металлографии и керамике, теории строительных материалов, биофизике, геофизике и т.д. Важной составляющей является *супрамолекулярная химия* Ж.-М. Лена, однако здесь действие ее законов необходимо распространить с уровня кластеров и молекулярных ассоциатов на более крупные образования, к которым допустимо применение понятий *фаза, межфазовая граница раздела* и т.д.

Специфичность проблем группы “**б**” и их общность для большого числа научных направлений указывает на целесообразность выделения их в самостоятельное междисциплинарное научное направление, которое пока не имеет общепринятого названия. Его можно назвать и *текстурология*, и *физическая химия пористых материалов* (или *нанотехнологий*), и *физико-химическая механика, супрамолекулярная физическая химия* и т. д. Но дело не в названии, а в общности многих правил и законов, являющихся фундаментальными для различных научных направлений, связанных с синтезом и исследованием пористых и дисперсных материалов.

*Структура данной лекции:* после Введения обоснована область размеров (1-100 нм), в которой частицы обладают заметной избыточной свободной энергией, существенно влияющей на их свойства. Далее определено понятие *средней кривизны* поверхности и кратко обсуждаются основанные на ней фундаментальные законы поверхностно-капиллярных явлений (Лапласа, Кельвина и др.). Затем рассмотрены элементарные механизмы переноса жидкости в пористом теле, включая *механизм спонтанных скачков Хайнеса*. Совокупность этих механизмов контролирует текстуру нанесенных катализаторов с мало сорбирующимися компонентами, определяемую режимом сушки. Кратко рассмотрены механизмы, контролирующие текстуру нанесенных катализаторов с сорбирующимися компонентами, здесь определяющей является стадия пропитки.

Типовые механизмы формирования текстуры осажденных систем рассмотрены на примере формирования силикагелей через последовательные стадии золь-гель-ксерогель. В этом случае величина удельной поверхности  $A$  определяется на стадии зародышеобразования и роста глобул золя, а на всех последующих стадиях может только снижаться. Определены механизмы переноса на стадиях старения золь и гелей, связанные с перекоонденсацией (Оствальдовское созревание) и срастанием, их влияние на снижение поверхности  $A$  и формирование удельного объема пор  $V_{\Sigma}$  (или пористости  $\epsilon$ ). Далее обсуждены механизмы формирования текстуры при сушке гидрогеля и термообработке ксерогеля, особенности гидротермальной обработки гидро- и ксерогелей.

Генезис текстуры силикагелей использован как модельный стандарт сравнения для выявления особенностей формирования *кристаллизующихся* систем. Начальная величина поверхности  $A$  в общем случае формируется при фазовых превращениях и далее может только снижаться. Обычный генезис силикагелей включает всего одно фазовое превращение – при образовании золя, а главная отличительная особенность генезиса поверхности кристаллизующихся систем - в возможности последовательного протекания нескольких фазовых превращений. После каждого такого превращения начинается новый мини-спектакль снижения  $A$ . Другие важнейшие отличительные особенности генезиса кристаллизующихся систем определяются I) правилом *ступенчатых переходов Оствальда*, II) соотношением *Пиллинга-Бедворта*  $\Delta_{ПБ}$  и III) механизмами *ориентированной агрегации* типа предложенного *Онзагером*, а также его вариантами. (Формулировка правила I: системы, существующие в нескольких энергетических (фазовых) состояниях, обычно переходят в наиболее устойчивое путем ступенчатого перехода от малостабильных во все более устойчивые с минимальной разницей значений свободной энергии  $\Delta G$  на каждой ступени перехода. Величина  $\Delta_{ПБ}$  равна отношению мольных объемов продукта реакции и исходного компонента. Механизмы типа III определяют агрегацию частиц новообразованной фазы на «мокрых» стадиях после диспергирования в результате фазовых превращений при  $\Delta_{ПБ} \ll 1$ ). Рассмотрены варианты проявления этих особенностей на «мокрых» и «сухих» стадиях генезиса и их влияние на текстуру.

В заключительной части обсуждены современные подходы к проблеме механической прочности, которая может быть совершенно не связана с обычно рассматриваемой *средней* прочностью единичного контакта, т.к. определяется наиболее слабыми контактами (т.к. *где тонко, там и рвется*).

## Литература

1. В.Б.Фенелонов, Введение в физическую химию формирования супрамолекулярной структуры адсорбентов и катализаторов, 2 изд., Издательство СО РАН, Новосибирск, 2004.

# КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ МЕЗОПОРИСТЫХ МЕТАЛЛ-СИЛИКАТОВ, ПРИГОТОВЛЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

**Трусова Е.А., Лунин В.В.<sup>1</sup>**

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН,  
Москва, Ленинский проспект, 29, РФ

E-mail: [trusova@ips.ac.ru](mailto:trusova@ips.ac.ru)

<sup>1</sup>Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,  
Москва, Ленинские Горы, РФ

Нанотехнологические подходы к проблеме получения новых материалов с заданными свойствами в течение последних 15-20 лет привлекают все большее внимание специалистов разных областей: медицина, электроника, химическая промышленность, материаловедение, экология и др. На современном этапе развития нанотехнологий очень важным является создание теоретической базы в области синтеза и исследования свойств вновь синтезируемых наносистем. Отечественных разработок в этой области очень мало, тогда как по всему миру исследования в области нанохимии являются приоритетными.

Для катализа нанообъекты представляют особый интерес, касается это пористой структуры или размеров активных частиц металлов и их оксидов. Например, нанопору рассматривают как нанореактор, размеры которого часто соизмеримы с размерами молекул. Установлено, что в нанопорах химические реакции протекают по нетривиальным маршрутам.

Наиболее доступными и наиболее исследованными объектами в настоящее время являются титан-силикаты, из которых подробно изучены только микропористые TS-1 и TS-2, используемые для газоразделения. Между тем, существенный интерес для катализа могут представлять только мезопористые системы, которые можно рассматривать как совокупность нанореакторов. Поэтому очень важным является поиск путей создания альтернативных каталитических систем, способных повысить селективность традиционных нефтехимических процессов, увеличить ассортимент выпускаемой нефтехимией продукции, повысить степень переработки нефти.

Особенно интересными с точки зрения фундаментальных исследований и перспективными в практическом смысле являются мезопористые титан-силикаты, область применения которых практически неисчерпаема. Помимо каталитических они

также могут проявлять свойства молекулярных сит. Мезопористые силикатные материалы представляют большой коммерческий интерес во многих областях нефтепереработки и нефтехимии: каталитический крекинг, получение высокооктановых бензинов, гидрокрекинг, риформинг, гидроизомеризация, синтез этилбензола, кумола, диэтилбензола, процессы транс-алкилирования, диспропорционирования, изомеризации ксилолов, получение олефинов из метанола. То обстоятельство, что химические нанотехнологии являются малоотходными, делает их особенно ценными в современных условиях.

Нашей группой проводятся работы по синтезу методом щелочного гидролиза в водно-органической среде мезопористых (30-90Å) металл-силикатов с атомарным отношением кремний/металл=10-30, отличительной структурной особенностью которых является изоморфное включение ионов титана, циркония, германия или железа в структуру  $\text{SiO}_2$  (960-1100  $\text{cm}^{-1}$ ). Полученные высокодисперсные порошки имели БЭТ-поверхность 135-160  $\text{m}^2/\text{г}$ . На основе  $\text{Ti}_{0,03}\text{Si}_{0,97}\text{O}_2$  нами получены несколько серий металл-модифицированных катализаторов, где в качестве второго и третьего металлов использованы: Fe, Mn, Zr, Ni, Cu, Mo, Zn, Ce, Cr и Ru. Готовые силикаты представляли собой однородные высокодисперсные порошки со степенью окристаллизованности около 30 % (РФА).

Исследование каталитической активности мезопористых титан-силикатов, модифицированных вторым и третьим металлами, проводили на примере изомеризации гексана, гидрирования толуола и полимеризации этилена и изопрена.

## Литература

1. E. A. Trusova, Yu. M. Korolev, E. V. Slivinsky, Scientific Program Invitation of Russian-American Seminar "Advances in the Understanding and Application of Catalysts" Moscow, Russia, May 28-30, 2003, p.32.
2. E. A. Trusova, G. N. Bondarenko, O. A. Pakhmanova, E. V. Slivinsky, Microporous and Mesoporous Materials, in press.
3. E. A. Trusova, O. A. Pakhmanova, F. C. Anosike, G. N. Bondarenko and E. V. Slivinsky, MetCom2004, Houston, Texas, USA, May 12-14, 2004, CD23.
4. E. A. Trusova, O. A. Pakhmanova, in the 6th Workshop Nanoscience & Nanotechnology 2004, Sofia, Bulgaria, November 24-27, 2004, p. 91.
5. E.A. Trusova, O.A. Pakhmanova, Z.M. Bukina, V.V. Lunin, Catalytic Testing of Mesoporous Titanium Silicates, Nanoscience and Nanotechnology, in press.

# ПОСТ - СИНТЕТИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ HZSM-5 ДВУХЗАРЯДНЫМИ КАТИОНАМИ: МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДИЗАЙН И НЕОЖИДАННЫЕ ФОРМЫ СТАБИЛИЗАЦИИ $M^{2+}$ В КАНАЛАХ ЦЕОЛИТА

**Криворучко О.П., Ларина Т.В.**

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

*E-mail:* [opkriv@catalysis.nsk.su](mailto:opkriv@catalysis.nsk.su)

В последние годы внимание исследователей привлекают необычные адсорбционные и каталитические свойства высококремнистых цеолитов HZSM-5, модифицированных двухзарядными катионами, частности, ионами  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$  и др. Ввести ионы  $M^{2+}$  в каркас таких цеолитов не удается даже на стадии их синтеза. Поэтому исследователи и представители промышленности используют так называемые пост-синтетические методы модифицирования высококремнистых цеолитов.

Хотя каталитические свойства таких систем для ряда процессов хорошо изучены, сведения о молекулярной структуре активных мест остаются противоречивыми.

В данной лекции рассмотрены известные методы модифицирования цеолитов со структурой HZSM-5 (прежде всего, различные варианты ионного обмена) и разработанный недавно автором новый метод пост-синтетического модифицирования, включающий молекулярный дизайн двухзарядных катионов через стадию их гидролитической поликонденсации в каналах цеолита [1].

В настоящее время получила распространение точка зрения, согласно которой при ионном обмене катионы  $M^{2+}$  локализуются в каналах цеолита HZSM-5 на зарядо-обменных местах из кислородного окружения  $Al_{Td}^{3+}$ . В основе этих представлений лежат два основных допущения. Во-первых, локализация ионов  $M^{2+}$  происходит только на атомах кислорода, связанных с  $Al_{Td}^{3+}$  на стенках каналов цеолита HZSM-5. Во-вторых, весь алюминий, содержащийся в цеолите, является каркасным. Вместе с тем, в каналах цеолитов со структурой HZSM-5 (особенно с соотношением  $Si/Al \leq 20$ ) почти всегда содержится внекаркасный алюминий, появление которого может быть следствием неполноты взаимодействия компонентов при синтезе или термообработке цеолитов. Возможное взаимодействие вводимых в каналы цеолита HZSM-5 ионов  $M^{2+}$

с внекаркасным алюминием ранее экспериментально не было обнаружено, и для  $M^{2+}$  ZSM-цеолитов такая возможность даже не обсуждалась.

Ранее автором в смешанных водных растворах солей  $M^{2+}$  и  $Al^{3+}$  в широком интервале значений pH обнаружено взаимодействие между ними с образованием гидроксоалюминатов  $M^{2+}$ . Внекаркасные ионы  $Al^{3+}$  в цеолитах HZSM-5 характеризуются повышенной реакционной способностью. Поэтому при введении в каналы водных растворов солей ионов  $M^{2+}$  и подщелачивании среды в них формируются одномерные аналоги гидроксоалюминатов  $M^{2+}$ , которые в процессе прокаливания при  $T \geq 250^{\circ}C$  перестраиваются в одномерные алюминаты  $M^{2+}$ , содержащие катионы  $M^{2+}$  в необычной для внекаркасных ионов тетраэдрической кислородной координации.

Таким образом, введение двухзарядных катионов в высококремнистые цеолиты со структурой HZSM-5, с последующей их гидролитической поликонденсацией и термообработкой образцов, позволяет стабилизировать ионы  $M^{2+}$  в каналах цеолита в трех формах: в ионно-обменных позициях в виде изолированных  $M_{Oh}^{2+}$  с октаэдрической кислородной координацией; в необычной для таких систем тетраэдрической координации за счет взаимодействия с внекаркасными ионами  $Al^{3+}$  и с образованием одномерных аналогов  $M^{2+} Al_2O_4$ , а также в форме одномерных оксидных кластеров  $M^{2+}$ .

Работа выполнена при частичной поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 03-03-33035).

## Литература

- [1]. О.П. Криворучко, В.Ф. Ануфриенко, Е.А. Паукштис, Т.В. Ларина, Е.Б. Бургина, С.А. Яшник, З.Р. Исмагилов, академик В.Н. Пармон // Доклады академии наук, 2004, т. 398, №3, с 356-360.

# ПРИМЕНЕНИЕ МОДЕЛЬНЫХ КРИВЫХ РАДИАЛЬНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ (РРЭП) КАК МЕТОД ПОЛНОЙ ХАРАКТЕРИЗАЦИИ ФАЗОВОГО СОСТАВА И ИЗУЧЕНИЯ ЛОКАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ

Мороз Э.М.

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

[emoroz@catalysis.nsk.su](mailto:emoroz@catalysis.nsk.su)

Рентгенографический фазовый анализ обычно проводят по положению брэгговских максимумов на дифракционной кривой. Однако реальная структура поликристаллов (наличие микроискажений, дефектов упаковки, высокой дисперсности, наноструктурных образований) изменяет дифракционную картину: пики сдвигаются, уширяются вплоть до слияния с фоном, появляются дополнительные диффузные максимумы. Это затрудняет как проведение фазового анализа по дифракционной картине, так и исследование структуры. Очевидно, что наиболее полная информация содержится во всей кривой рассеяния рентгеновских лучей. В методе полнопрофильного анализа (ППА) после исключения фона учитываются значения интенсивности брэгговского рассеяния в каждой точке дифракционной картины, и всю рентгенограмму рассматривают как линейную комбинацию профилей отдельных дифракционных пиков. Этот метод основан на сравнении экспериментальной дифракционной картины с вычисленной для предполагаемой «точечной модели». Развитие метода ППА в применении к нанокристаллам и реальной структуре поликристаллов [1] значительно расширило его возможности. Однако в любом варианте метод ППА опирается на анализ интенсивности и положений брэгговских отражений. В случае отсутствия брэгговских пиков на кривой рассеяния рентгеновских лучей, например, при исследовании рентгеноаморфных материалов, задача сводится к нахождению из этой кривой функции атомной или электронной плотности, имеющей максимумы, соответствующие значениям межатомных расстояний в структуре. Анализируются не отдельные брэгговские пики, а всё когерентное рассеяние от совокупности атомов (электронов), входящих в исследуемую систему, поскольку имеется связь между электронной плотностью и интенсивностью когерентного рассеяния совокупностью атомов, всегда имеющих хотя бы минимальный порядок в своём расположении даже в случае произвольного скопления. Применение метода РРЭП для полной характеристики фазового состава и исследования локальной структуры основано на том, что в качестве экспериментальной дифракционной картины используется рассеяние рентгеновских лучей, полученное в широком

интервале углов и подвергнутое Фурье-преобразованию. Анализ сводится к фиксации на кривой РРЭП координационных пиков, отвечающих межатомным расстояниям, характерным для искомой фазы, и может быть выполнен для фаз с размером области когерентного рассеяния менее  $50\text{\AA}$  (такие фазы с трудом обнаруживаются на дифракционной кривой, т. к. дают очень размытые брэгговские пики). Для предполагаемого фазового состава на основании данных о структуре фаз строится общая модельная кривая РРЭП, затем она сравнивается с экспериментальной, рассчитанной из общей кривой рассеяния, в которую входит и информация о высокодисперсных фазах (рассеяние атомов от таких фаз распределено по всей дифракционной картине). Такой приём возможно использовать при изучении фазового состава нанесенных катализаторов, когда активный компонент представляет собой высокодисперсную фазу, нанесенную на носитель. Оно избавляет от необходимости построения разностных кривых РРЭП, требующих, как показано в [2], сведений о дифракции каждой из фаз, т.е. дополнительных экспериментов, расчетов и предположений. Кроме определения полного фазового состава корректное применение метода РРЭП и построение модельных кривых даёт возможность определить изменения локальной структуры изучаемой фазы по сравнению с её монокристалльным аналогом. Общие модельные кривые могут быть разложены на парциальные, построенные для отдельных фрагментов структуры либо определённых пар атомов. Такая информация необходима для выявления причин стабилизации метастабильных фаз и определения дефектности изучаемых структур. Рассматриваются примеры применения модельных кривых РРЭП для характеристики фазового состава и локальной структуры многокомпонентных высокодисперсных систем. Исследована локальная структура различных оксидов и гидроксидов алюминия, полученных по разным технологиям. Рассмотрены особенности формирования оксидов циркония и палладия при низких температурах. Охарактеризован фазовый состав и локальная структура высокодисперсных (размеры около  $50\text{\AA}$ ) сложных оксидных систем Me-Ce-O (где Me = Sm, Bi, Zr...) – катализаторов или компонент кислород-проводящих мембран для получения синтез-газа из метана.

### Литература

- [1]. Tsybulya S.V., Cherepanova S.V., Kryukova G.N. Full-profile Analysis of X-ray Diffraction Patterns for Investigation of Nanocrystalline Systems., in Diffraction Analysis of the Microstructure of Materials. Ed. by Mittemeijer E.J. and Scardi P. Springer, Berlin Heidelberg New York, 2004., pp.93-123.
- [2]. Мороз Э.М. Рентгенографическое исследование носителей и нанесенных металлических катализаторов. // Успехи химии, т.61 (1992) с.356-383.

## АВТОМАТИЗАЦИЯ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ

**Решетников С.И.**

Институт катализа им. Г.К.Борескова, г.Новосибирск

[reshet@catalysis.ru](mailto:reshet@catalysis.ru)

Для повышения эффективности работы, модернизации действующих производств и при разработке новых процессов в газовой, нефтеперерабатывающей, нефтехимической, химической, фармацевтической и металлургической промышленности все большее распространение находит применение автоматизированных расчетов с использованием информационно-вычислительных комплексов (ИВК).

Для современной вычислительной техники серии PC сейчас наиболее широкой известностью пользуются следующие химико-технологические информационно-вычислительные системы: HySIS (Hyprotech Ltd, Канада), ASPen+ (Aspen Tech, Англия), PRO/II (SymSci, США), Design II (Win Sim Inc, США).

Несмотря на определенные различия во внешнем оформлении систем и средствах общения с пользователем, в функциональном отношении все они имеют много общего. Основное их назначение – расчет материально-теплого баланса стационарного режима произвольной схемы химико-технологического производства. Все системы сопряжены с собственным банком данных, необходимым для расчета свойств отдельных компонентов технологической среды и смесей в широком диапазоне температур, давлений и составов. Все они имеют обширные библиотеки программ, позволяющих рассчитать результаты работы аппаратов, составляющих технологическую схему.

К достоинствам этих систем следует отнести: обширные базы данных, позволяющие рассчитывать свойства индивидуальных веществ и их смесей в широком диапазоне условий; развитый графический интерфейс, позволяющий достаточно просто создавать и изменять топологию технологических схем.

Из основных недостатков следует отметить: серьезные затраты на приобретение (десятки – сотни тысяч долларов США); ограниченность набора аппаратов, которые описываются, как правило, идеализированными моделями; сложность использования оригинальных авторских разработок, например, по кинетике каталитического превращения в реакторе.

Для решения задач проектирования, эксплуатации и оптимизации как действующих, так и разрабатываемых химико-технологических процессов, в

Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН разработана ИВК – FLOCAS (**Flowsheet Calculation System**) [1,2].

Система FLOCAS включает в себя базы физико-химических данных веществ, модели аппаратов химической технологии (сепараторы, теплообменники, реакторы и др.). Достаточно простой, интуитивно понятный графический интерфейс позволяет в короткие сроки формировать химико-технологические схемы любой сложности. Динамическая структура формирования отчета дает возможность выводить результаты расчета в удобном для использования формате. Система апробирована на различных процессах, включая наиболее крупнотоннажные, такие как синтез метанола и аммиака, схемы которых включают сотни аппаратов.

### **В каких направлениях может использоваться FLOCAS?**

Инженеру химику-технологу, работающему в *научно-исследовательском институте*, позволяет: а) получить необходимые данные по физической химии процесса; б) подготовить исходные данные для проектирования технологических процессов на основе физико-химической информации.

Инженеру химику-технологу, работающему в *проектной организации*, дает возможность: а) выполнить экспертизу исходных данных на их непротиворечивость, достоверность и полноту; б) выполнить расчеты материальных и тепловых балансов технологических схем применительно к целям конкретного производства.

Инженеру химику-технологу, работающему на *промышленном предприятии* дает возможность: а) оценить состояние неизмеряемых параметров (активность катализатора, степень загрязнения поверхности теплообмена и т.д.) и принять решение о дальнейшей эксплуатации оборудования; б) выбрать наиболее рациональный режим процесса при изменении состава сырья и других технологических параметров; в) провести анализ эффективности технических и рационализаторских решений;

Информационно–вычислительная система перспективна для использования в *высших учебных заведениях* для практических занятий по подготовке специалистов в области химической технологии, а также в качестве тренажера при повышении квалификации преподавателей.

### **Литература**

1. А.С. Шмелев, И.В. Букреева, В.М. Ханаев, В.С. Харитонов, И.А. Золотарский, С.И. Решетников. Расчет химико-технологических схем на базе информационно-вычислительной системы *Flocas*. Труды регионального научно-практического семинара РФФИ «Пути коммерциализации фундаментальных исследований в области химии для отечественной промышленности. Казань 2002, стр.64.
2. Шмелев А.С., Букреева И.В., Ханаев В.М., Золотарский И.А., Решетников С.И. Информационно-вычислительная система *Flocas* для расчета химико-технологических схем. XVI Всесоюзная конференция по химическим реакторам. Казань. 17-20 июля 2003. Стр. 90.

## КИНЕТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ МЕХАНИЗМОВ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

**Садовская Е.М.**

Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск, Россия

[sadovsk@catalysis.nsk.su](mailto:sadovsk@catalysis.nsk.su)

В настоящее время при исследовании гетерогенных каталитических реакций все шире используются нестационарные кинетические методы. Они значительно эффективнее стационарных и позволяют получать более достоверную информацию относительно механизма реакции. Суть нестационарных методов заключается в следующем: в установившемся режиме протекания реакции производится некое возмущающее воздействие (изменение условий протекания реакции) и анализируется динамика отклика каталитической системы. Существует несколько разновидностей кинетических нестационарных методов, различающихся как по типу возмущений (можно менять состав реакционной смеси, температуру, давление и т.д.), так и по форме возмущающего сигнала. Наиболее информативными являются концентрационные и изотопные возмущения состава реакционной смеси. Что касается формы сигнала, то она влияет, в основном, на точность оценки кинетических параметров. Оптимальными являются ступенчатый, импульсный в виде дельта-функции, а также периодический гармонический сигналы.

Наибольшее распространение получил кинетический релаксационный метод [1]. Методически он наиболее простой. Скачкообразно меняется состав реагентов или их концентрация в исходной смеси, и регистрируются изменения концентрации всех компонентов смеси на выходе из каталитического реактора. Экспериментально наблюдаемые времена релаксаций к новому стационарному (равновесному) состоянию являются суперпозицией времен релаксаций отдельных стадий реакции, которые можно разделить и сделать определенные заключения относительно последовательности этих стадий. Однако изменение химического состава реакционной смеси может приводить к изменению состояния катализатора. В этом случае задача разделения времен релаксаций всей совокупности физико-химических процессов, протекающих на поверхности катализатора, кардинально осложняется, что не позволяет сделать однозначных выводов относительно механизма реакции.

В связи с этим более перспективным представляется изотопно-динамический метод (SSITKA – Steady-State Isotopic Transient Kinetic Analysis) [2]. Методически он близок к кинетическому релаксационному, только в этом случае меняется не химический (он постоянен), а изотопный состав исходных реагентов. При этом концентрации промежуточных веществ, состояние катализатора в целом и, как следствие, скорость реакции, остаются неизменными. Т.е., являясь нестационарным по изотопному составу, данный метод позволяет проводить кинетические исследования в стационарных условиях протекания реакции. Спектр изотопных релаксаций не осложнен влиянием сторонних процессов. Кроме того, в отличие от кинетики химических превращений, изотопная кинетика всегда имеет первый порядок. Это жестко детерминирует вид изотопных кривых отклика, по которому, как по отпечаткам пальцев, можно определить схему переноса изотопной метки из реагента в продукты реакции. Поочередное изменение изотопного состава каждого из реагентов позволяет восстановить полную схему реакции и оценить константы скоростей стадий.

В последние годы особый интерес вызывает метод ТАР (Temporal analysis of products). На вход в микро-реактор, помещенный в вакуумную камеру, подается очень короткий (близкий к дельта-функции) импульс или серия импульсов реагентов в смеси с инертным газом. Смесь проходит сквозь слой катализатора, в режиме кнудсеновской диффузии, и поступает прямо в ионизационную камеру масс-спектрометра. ТАР позволяет исследовать реакции протекающих в микросекундном диапазоне.

В лекции будут подробно рассмотрены различные методические аспекты проведения кинетических релаксационных, изотопно-динамических и ТАР экспериментов и их математического моделирования. Будут приведены результаты исследований ряда каталитических реакций: окисление орто-ксилола во фталевый ангидрид на ванадиевых катализаторах [4], окисление этилена на серебре [5], селективное восстановление NO метаном на Co-ZSM-5 [6,7,8]), полученные с помощью этих методов.

## Литература

1. М. Айген. Методы исследования быстрых реакций. М., Мир, 1977.
2. Shannon S., Goodvin J. // Chemical Reviews. 1995. V. 95. № 3. P. 679.
3. Gleaves et all. //Cat. Rev. 1988, 30, P. 4.
4. E.M. Sadovskaya et all. //React. Kinet. Catal. Lett, 1992. V.48, № 2, P.461.
5. Садовская Е.М. et all. // Кинетика и катализ. 1999. Т. 40. № 1. С. 61.
6. Pinaeva L.G. et all. // Chem. Eng. Sci. 1999. V. 54. P. 4327.
7. Sadovskaya E.M. et all. // J. Catal. 2001. V. 201. P. 159.
8. Sadovskaya E.M. . et all. // J. Catal. 225 (2004) 179-189.

## SIMULATION OF CATALYTIC PROCESSES OVER SUPPORTED NANOPARTICLES

**Vladimir I. Elokhin**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS  
Prosp. Akad. Lavrentieva, 5, 630090, Novosibirsk, Russia  
*E-mail: [elokhin@catalysis.ru](mailto:elokhin@catalysis.ru)*

In heterogeneous catalysis, adsorption and reaction processes usually occur on supported metal nanoparticles. To study such processes experimentally, a vast variety of surface-science techniques came into the use in the last decades of the 20th century. Along with the appearance of high-precision techniques for surface characterisation, considerable progress in manufacturing of model catalysts with well-defined properties like particle size, shape and separation has been achieved. Despite this progress, the cognitive potential of the experimental studies in this field is still limited because the measurements are usually indirect and the information derived demands quantitative processing and interpretation. This can be done only with the use of mathematical models. Successful interpretation of the results requires constructing mathematical models providing accurate description of systems under consideration. Application of the conventional mean-field models is often limited here due to the peculiarities of the reaction performance on the nanometer scale, including the inherent heterogeneity of metal crystallites as well as spontaneous and adsorbate-induced changes of the shape and surface morphology of supported catalysts. Under such circumstances, the use of stochastic simulations based, e.g., on the Monte Carlo technique, is almost inevitable. This lecture is focused on theoretical studies (simulation) of the catalytic reaction kinetics on the active supported nanoparticles. The goal of the presentation is to describe the main achievements of the corresponding theoretical works.

The following subjects will be covered in the lecture: i) Specifics of catalytic reactions on nm particles; ii) Possible approaches to simulations; iii) Brief overview of some results.

### **Recommended reviews**

1. Zhdanov V.P., Kasemo B. Surf. Sci. Rep., 2000, **39**, 25-104.
2. Zhdanov V.P. Surf. Sci., 2002, **500**, 966-985.
3. Elokhin V.I., Myshlyavtsev A.V. In: Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology. J.A. Schwarz, C.I. Contescu and K. Putyera, Eds.; Marsel Dekker, Inc.: New York, 2004; pp.621-632.

## CATALYSIS FOR FINE CHEMISTRY: CHALLENGES AND OPPORTUNITIES

**Oxana A. Kholdeeva**

Boreskov Institute of Catalysis; [khold@catalysis.nsk.su](mailto:khold@catalysis.nsk.su)

The manufacture of fine chemicals, including agrochemicals, pharmaceuticals, vitamins, fragrances and flavours, is typically characterized by

- transformation of rather complex organic molecules with limited thermal stability
- multi-step syntheses, short product lives (< 20 years)
- production usually in liquid phase at moderate temperatures using relatively small multipurpose batch equipment
- high value added and relatively small scale products (1-1000 t/year for pharmaceuticals and 500-10 000 t/year for agrochemicals)
- high purity requirements (usually > 99%, < 10 ppm metal residue and ee > 98% in pharmaceuticals)
- short development time, fast commercialization (from few months to 1-2 years)
- relatively high *E*-factor (5-100) with large amounts of undesired products (solvents, salts, by-products etc.).

While in bulk chemicals manufacture traditional environmentally unacceptable processes have largely been replaced by cleaner, catalytic alternatives, the fine chemical industry still remains the domain of traditional organic syntheses based on the use of stoichiometric reagents. A major driving force in research for fine chemicals industry is thus the need for sustainable technologies, which are atom-efficient, avoid the use of toxic and hazardous reagents, minimise waste generation, preserve energy and raw materials. To meet these challenges, the fine chemicals industry requires implementation of innovative catalytic technologies. In this paper, the role of catalysis for the production of fine chemicals is reviewed. The following topics are discussed on a general level: characteristics of manufacture of fine chemicals, the requirements to fine chemicals processes, opportunities opening by catalysis, critical factors for the application of catalysts and tools which are available to the catalytic chemist. Examples of successful application of heterogeneous, homogeneous and enzymatic catalysts for the production of fine chemicals are given. Challenges and accomplishments of catalytic hydrogenation, oxygenation, C-C- and C-N-coupling, alkylation, condensation, isomerization and other types of reactions are discussed. Special attention is given to catalytic enantioselective transformations and renewables-based catalytic routes to key intermediates and products of fine chemistry.

## БИОКАТАЛИЗАТОРЫ И РЕАКТОРЫ ДЛЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ БИОТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

**Коваленко Г.А.**

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

[galina@catalysis.ru](mailto:galina@catalysis.ru)

Во **Введении** представлен обзор и современное состояние реализованных в промышленности биокаталитических процессов. На примере крупномасштабных процессов изомеризации глюкозы и синтеза L-производных аминокислот продемонстрированы основные преимущества *гетерогенного режима* осуществления данных процессов с участием *иммобилизованных ферментов*:

- значительная (до  $10^4$  раз) стабилизация ферментативной активности,
- многократность использования дорогостоящего фермента,
- улучшение качества конечного продукта за счет отсутствия белковых примесей,
- непрерывность и автоматизация всего технологического цикла.

Экономические оценки показывают, что стоимость процесса с участием иммобилизованных ферментов, на 30-40% дешевле стоимости того же процесса, проведенного в гомогенных условиях.

Внедрение *биокатализа в химическую промышленность* происходит в 2-х направлениях. Во-первых, интенсивно разрабатываются альтернативные процессы производства химических соединений (окси-продуктов, мономеров) биотехнологическим путем. Примером альтернативного процесса является селективное гидроксигирование метана и эпоксидирование пропилена бактериальными клетками родококков. Во-вторых, пристальное внимание уделяется разработке гибридных процессов, в которых одной из стадий является биокаталитическая конверсия субстрата, например, ключевую стадию окисления D-сорбита в L-сорбозу в процессе синтеза витамина C осуществляется ферментами ацетобактерий.

В **1 части** рассмотрены принципы приготовления биокатализаторов, *активным компонентом* которых являются:

- индивидуальные ферменты,
- клеточные мембраны,
- целые клетки как нерастущих, так и жизнеспособных микроорганизмов.

Для иммобилизации этого активного компонента используют различные носители. Наиболее подробно рассмотрены *неорганические носители*, различающиеся между собой следующими характеристиками:

- геометрической формой (сотовые монолиты, пено-материалы, гранулы)
- текстурными характеристиками ( $S_{уд}$ , пористостью)
- химическими свойствами (минеральные и углеродсодержащие носители)
- морфологией поверхности.

*Иммобилизацию* активного компонента на неорганических носителях осуществляют либо путем адсорбции, либо ковалентным связыванием с поверхностью.

Во **2 части** сформулированы *закономерности иммобилизации* и некоторые общие принципы стабилизации ферментативно-активных компонентов на поверхности пористых неорганических носителей. Результаты научных исследований по целенаправленному регулированию свойств носителей позволяют эффективно управлять свойствами полученных биокатализаторов – их ферментативной активностью и стабильностью

Так, для получения активных и высокостабильных биокатализаторов необходимо выполнить следующие условия:

- в пористой структуре носителей должны преобладать поры, превышающие размер молекулы активного компонента в  $\sim 2$  раза (принцип *геометрического соответствия*)
- химические свойства поверхности носителя и активного компонента, в особенности, активного центра фермента, должны определенным образом соответствовать друг другу с точки зрения гидрофильно-гидрофобного характера (принцип *химического соответствия*),
- для прочной адсорбции микроорганизмов поверхность должна иметь морфологию шероховатого слоя волокнистого углерода,

В **3 части** рассмотрены кинетика и макрокинетика гетерогенных биокаталитических процессов с участием иммобилизованных ферментов, бактериальных мембран, растущих микроорганизмов (на примере процессов осахаривания крахмала и инверсии сахарозы).

В **4 части** описаны принципы конструирования высокопроизводительных вихревых биореакторов нового поколения для гетерогенных биокаталитических процессов. Сравнительный анализ эффективности работы вихревых биореакторов и традиционных реакторов с неподвижным слоем показывает, что производительность биокаталитических процессов в вихревых реакторах на 20-50% выше.

**Выводы** сделаны о гетерогенном биокатализе как перспективном направлении промышленной биотехнологии.

## СИНТЕЗ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ДОПЛАНЕТНЫХ ЭТАПАХ ЭВОЛЮЦИИ

**Снытников В.Н.**

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

Происхождение жизни на Земле является крупнейшей нерешенной научной проблемой XXI века. Исследования по этой проблеме ведутся по программе Президиума РАН "Происхождение и эволюция биосферы". В частности, свое развитие получила идея "астрокатализа" о происхождении первичного органического вещества, ставшего основой для всех живых организмов на Земле. Краткая формулировка этой идеи – "катализ формирует планеты".

По астрофизическим и геологическим данным на возникновение жизни отводится не более 600-900 миллионов лет. Солнце вместе с планетами появилось 4,6 млрд. лет назад. О первых 600 млн. лет из 4,6 млрд. лет жизни Земли сведений практически нет. Все первичные породы земной коры оказались преобразованы в результате бомбардировки планеты космическими телами и в последующих геологических процессах. Основная гипотеза наших исследований состоит в том, что абиогенный синтез органических соединений проходил непосредственно при формировании Земли через развитие гравитационной коллективной неустойчивости, то есть через одновременное объединение многих-многих малых тел.

Синтез первичных органических соединений и образование планет оказались связанными между собой. С химической точки зрения необходимо показать работу универсального природного реактора, в котором синтезировалось органическое вещество. С физической точки зрения необходимо изучить образование планет как самоорганизацию материи, как результат воздействия протозвезды на свое окружение с учетом обратных связей и химических реакций в среде. Для ответа на поставленные вопросы в Сибирском отделении РАН проведены численные эксперименты с решением фундаментальных уравнений гравитационной физики. Эти эксперименты показали, что присутствие органического вещества на частицах пыли радикально меняет динамику газопылевой среды в околозвездном диске. На общем фоне плотности появляются сгустки вещества. Эти сгустки могут двигаться как угодно – по ходу и против вращения, к протозвезде и от нее, взаимодействовать между собой. Такими свойствами обладают солитоны – одиночные волны плотности. Эти волны формируются коллективным движением частиц. Частицы совместно собирают в волну газ. Волна действует как химический реактор с "псевдооживленным" катализатором. Космический реактор с восстановительной водород – гелиевой атмосферой по давлению и

температуре реагентов был близок к условиям лабораторных каталитических реакторов. Недостатка высокоактивного катализатора – межзвездной пыли и реагентов – космического синтез-газа из оксида углерода, азота с громадным преобладанием водорода, в допланетном околозвездном диске не было. Химические реакции синтеза сложных органических соединений из простых газов, в частности, синтез Фишера-Тропша являются предметом интенсивного изучения в катализе. Поэтому многие данные по химическим реакциям первичного синтеза органического вещества получены на имеющихся каталитических установках.

Дальнейшая эволюция вещества очевидна. При увеличении массы органических соединений волна схлопывается в связанный сгусток вещества. В ближней к Солнцу зоне сгусток движется, теряя водород, гелий, легкую органику под действием солнечного ветра и излучения, создавая внутренние планеты. В дальней зоне Юпитер и холодные внешние планеты сохраняют эти газы. Затем сгусток превращается в планету, вступая в геологическую эволюцию. Основная масса органического вещества и метана из зоны первичного синтеза разрушается, попав на Солнце и развеиваясь в космосе. Однако тяжелые и сложные органические соединения при огромной своей концентрации могли сохраниться в дальнейших катаклизмах и стать основой для возникновения и питания биологического сообщества. Или же темпы химической эволюции были столь стремительны, что жизнь зародилась даже до оформления вещества в планету – на фоне огромных потерь органического вещества, определивших недостаток легких элементов на Земле относительно их космической распространенности.

**ПРОБЛЕМЫ И ПРИОРИТЕТЫ РОССИЙСКОГО  
НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕГО КОМПЛЕКСА, И НОВЫЕ  
КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ  
ВЫСОКОСОРТНЫХ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ**

**Климов О. В., Ечевский Г.В.**

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

*e-mail:* [egv@catalysis.nsk.su](mailto:egv@catalysis.nsk.su)

Нефтегазовый рынок России (60 % от общего объема экспорта страны в стоимостном выражении) в настоящее время ориентирован, в основном, на экспорт сырья (240 млн. т/год нефти и 130 млрд. м<sup>3</sup>/год природного газа) и полуфабрикатных продуктов на Европейский рынок. Кроме этого, применяемые технологии добычи нефти часто нацелены на интенсификацию добычи только легко извлекаемых запасов нефти. При этом на многих крупных Российских НПЗ структура вторичных процессов в настоящее время позволяет получить в среднем из 1 т нефти только 16 % бензинов и более 30 % мазута. В то же время средние цифры для НПЗ в развитых странах составляют 43 % бензинов и не более 10 % мазута.

Одной из основных и серьезных проблем Российской нефтепереработки является отсутствие развития отечественной катализаторной промышленности. Полуживые катализаторные производства в Рязани, Салавате, Ангарске, Ишимбае, Нижнем Новгороде, Новокуйбышевске, несмотря на отсутствие средств на развитие производства, все еще сохраняют определенный потенциал. По различным источникам доля импортных катализаторов в нефтепереработке и нефтехимии России составляет от 70 до 90 %. Это мощный рычаг для экономической блокады России.

Такова сегодняшняя действительность в нефтепереработке России. В лекции будет приведен краткий анализ сложившейся ситуации, проанализирована ситуация в “малой” и “средней” нефтепереработке и рассмотрены возможные пути улучшения положения в Российской нефтепереработке с использованием новых отечественных технологий.

Это такие технологии, как Биформинг, крекинг FCC с использованием отечественных катализаторов, технология БИМТ (нетрадиционная технология, позволяющая получать в одну каталитическую стадию три товарных топлива с малым содержанием серы: высокооктановые бензины, зимнее или арктическое ДТ,

сжиженную ПБФ), отечественные разработки технологий средне- и низкотемпературной изомеризации легких углеводородов, отечественные аналоги западного процесса Циклар (технология ароматизации пропан – бутановой фракции), технология Бициклар (совместное превращение природного газа с пропаном, бутанами или пропан – бутановой фракцией), отечественные разработки технологии синтеза Фишера-Тропша, отечественные разработки процесса Висбрекинга и т.д.

Таким образом, в России реально существует возможность значительно увеличить глубину и эффективность нефтепереработки за счет внедрения передовых технологий, однако для этого усилия Российского государства должны быть направлены на модернизацию экономики и переход России от продажи сырья к продаже высококачественных продуктов за счет вложений значительных средств в развитие отечественных высокоэффективных технологий.

# ДИЗАЙН ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ СЕЛЕКТИВНОГО ОКИСЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ

**Андрушкевич Т.В.**

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

[andrushk@catalysis.ru](mailto:andrushk@catalysis.ru)

Карбоновые кислоты являются ценными химическими продуктами широкой области применения. Из-за сложности традиционно используемых жидкофазных процессов в последние годы разрабатываются газофазные способы получения кислот гетерогенно-каталитическим окислением.

Теоретической основой конструирования катализаторов, используемой авторами, является положение химической теории катализа о промежуточном химическом взаимодействии реагентов и катализатора, и об энергии связи промежуточных соединений как основном факторе, определяющем скорость и направление протекания реакции.

Исследование поверхностных интермедиатов и кинетики их превращений на оксидных катализаторах разного состава методами *in situ* (Фурье ИК-спектроскопии, адсорбционной калориметрии, ТПД и ТПР) позволило установить аналогичность механизмов образования акриловой, муравьиной и никотиновой кислот при окислении акролеина, формальдегида и 3-метилпиридина, соответственно.

Этот механизм включает следующие стадии:

- образование молекулярно связанных соединений путём взаимодействия исходной молекулы через атом с повышенной электронной плотностью (О - в альдегидах и N - в 3-МП) с активным центром катализатора;
- гетеролитическую диссоциацию СН-связи;
- окисление углеводородного фрагмента, сопровождающееся восстановлением активного центра, и взаимодействие окисленного фрагмента с кислородом катализатора с образованием карбонильного соединения;
- превращение карбонильного соединения в симметричное карбоксильное соединение, стабилизированное на восстановленном центре;
- десорбцию кислоты при разложении карбоксилата;
- реокисление катализатора в отдельной стадии по redox-механизму (при окислении акролеина) или по ассоциативному механизму в общей стадии адсорбции кислорода и десорбции кислоты (при окислении формальдегида и 3-МП).

Исходя из требования слабого связывания поверхностных соединений для селективного протекания реакции, на основании установленного механизма сформулированы принципы подбора катализаторов для синтеза кислот:

– Первичная активация реагентов на оксидных катализаторах с образованием молекулярно связанных структур происходит по донорно-акцепторному типу путём передачи электронной плотности к активному центру. Такое взаимодействие с учётом электронных переходов в последующих стадиях требует в составе катализаторов электроотрицательных элементов переменной валентности в высокой степени окисления. В качестве таковых могут использоваться высокозарядные катионы молибдена, вольфрама, теллура, сурьмы, ванадия.

– Для осуществления стадий гетеролитической диссоциации СН-связи и образования карбонильного соединения катализатор должен содержать нуклеофильный кислород. Оптимальная энергия связи кислорода, характеризуемая теплотой его адсорбции, находится в интервале  $50 \div 60$  ккал/моль. Отличительной особенностью высоко селективных катализаторов является высокая подвижность объёмного кислорода, которая в условиях реакции обеспечивает постоянство энергии связи поверхностного кислорода в широком интервале степени восстановленности катализатора.

– Непосредственным предшественником кислот являются поверхностные карбоксилаты. Ввиду необходимости слабого связывания отрицательно заряженного кислотного остатка центр его стабилизации должен быть слабо кислым. Такими центрами могут быть вышеперечисленные элементы в восстановленном состоянии или средне электроотрицательные катионы, такие как  $Nb^{4+}$ ,  $Sn^{4+}$ ,  $Ti^{4+}$ .

– В целом эффективные катализаторы гетерогенного окисления органических соединений в карбоновые кислоты представляют собой многокомпонентные оксидные системы с набором кислых льюисовских центров переходных элементов, способных к слабому связыванию промежуточных соединений.

– Эти представления использованы при конструировании катализатора окисления пропана в акриловую кислоту. Последовательное превращение пропан  $\rightarrow$  пропилен  $\rightarrow$  акролеин  $\rightarrow$  кислота осуществляется на индивидуальных центрах многокомпонентного оксидного катализатора, содержащего ванадий, теллур, молибден.

## **ОСНОВЫ ЗАЩИТЫ ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ**

**Демидов М.Б.**

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

[demidov@catalysis.ru](mailto:demidov@catalysis.ru)

## БАЗЫ ДАННЫХ CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE ДЛЯ СПЕЦИАЛИСТОВ В ОБЛАСТИ КАТАЛИЗА

**Зибарева И.В.<sup>1</sup>, Круковская Н.В.<sup>2</sup>, Филатова Л.С.<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Институт органической химии им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, Новосибирск

<sup>2</sup>Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН, Москва

[zib@nioch.nsc.ru](mailto:zib@nioch.nsc.ru)

Chemical Abstracts Service (CAS) предоставляет специалистам в области катализа мощный и современный информационный ресурс. Базы данных (БД) производства CAS (прежде всего, библиографические – CA/CAPlus, химических структур – REGISTRY, реакций – CASREACT) содержат миллионы ссылок на статьи из > 9500 научных журналов и патенты > 50 патентных ведомств мира. Специалисты CAS, эксперты в различных научных дисциплинах, отслеживают, анализируют и реферируют мировую химическую литературу и делают ее доступной через современные информационные службы. Кроме того, руководствуясь авторским описанием и химическими знаниями, они структурируют и индексируют информацию из первоисточников. Индексирование включает размещение документов по тематическим рубрикам БД; предметное индексирование с помощью контролируемой терминологии, отражающее важные научные концепты; использование ключевых слов; индексирование веществ; назначение конкретным веществам и классам веществ так называемых «ролей».

Для овладения техникой поиска информации о катализе и катализаторах в БД CAS, проведения исчерпывающих поисков и получения точных результатов необходимо понимание того, когда, как и каким образом CAS индексирует каталитическую информацию.

В БД CAS индексируются различные типы каталитических систем – простые, многокомпонентные, на подложках. Каталитическая информация индексируется в БД CA/CAPlus в случае, если в исходной публикации сделан акцент на катализаторе или каталитической фазе, а также имеется новая или неизвестная информация о них. Для БД CASREACT синтез – ключевой аспект индексирования, поэтому катализаторы индексируются всякий раз, когда участвуют в реферируемых реакциях.

Индексируются как собственно катализаторы, так и промоторы, подложки, добавки – причем как конкретные, полностью определенные структуры, так и неопределенные составы (глины, цеолиты, алюмофосфаты, молекулярные сита).

Конкретные структуры индексируются с помощью регистрационных номеров CAS (CAS RN): новым катализаторам из любого файла приписываются CAS RN и они вводятся в БД REGISTRY, где возможен поиск по химическим названиям, по структурному фрагменту и т. д. Часто индексирование конкретного вещества сопровождается предметным

индексированием класса соединений. Поэтому при разработке стратегий поиска катализаторов с конкретными структурами необходимо использование CAS RN и дополнительно – предметных терминов для классов соединений.

В процессе обработки первичной литературы CAS создает для каждого вещества или класса веществ их «роли» в химическом процессе. Поэтому в БД CA/CAPlus тематику поиска по соединению легко конкретизировать разнообразными широко определенными предметными областями, например, «использование», «получение», «свойства» и т.д. Роль «катализатор» (CAT/RL) приписывается к компонентам каталитических систем (собственно катализаторам, подложкам, промоторам, каталитическим добавкам), когда их применение в этом качестве продемонстрировано, заявлено или явно подразумевается. Эта роль может использоваться для фокусирования поиска на каталитических исследованиях.

Неопределенные составы индексируются посредством предметных терминов. Индексируются также применения катализаторов с использованием более 170 стандартизованных предметных терминов из контролируемого словаря. При отсутствии стандартного термина используется более широкий предметный термин, кроме того, применяется индексирование в поле ключевых слов с использованием авторской терминологии.

При разработке стратегий предметного поиска для достижения наилучших результатов в поисковую формулу необходимо включать синонимы – соответствующие контролируемые термины и авторскую терминологию. Кроме того, с годами происходят изменения в индексировании, например, в предметных индексируемых терминах; в практике индексирования; в способе представления составов компонент катализаторов и т.д. Online-тезаурус CA Lexicon в БД CA/CAPlus – отличный ресурс для разработки исчерпывающих поисковых стратегий, позволяющий учесть эти изменения и идентифицировать необходимые синонимы.

Возможности командного языка STN Messenger обеспечивают не только полноту и точность поиска интересующих сведений, но и позволяют эффективно обрабатывать большие объемы данных – как для улучшения поисковых стратегий, так и для анализа данных, например, в целях идентификации тенденций развития исследований в интересующих областях. Эти возможности продемонстрированы на примере библиометрического анализа публикаций Института катализа СО РАН. Выявлены основные тематики исследований, национальное и международное сотрудничество, определены научные журналы, в которых наиболее часто публиковались сотрудники, наиболее цитируемые публикации и т.д.

Работа выполнена при поддержке РГНФ (проект № 04-03-00547).

## ДИЗАЙН ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ОЧИСТКИ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД

**Добрынкин Н.М.**

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр-т Академика Лаврентьева, 5, 630090, г. Новосибирск  
*E-mail:* [dbn@catalysis.nsk.su](mailto:dbn@catalysis.nsk.su)

Жидкофазное каталитическое окисление различных веществ, обладающих выраженным токсическим действием на биологические структуры, в безвредные (полностью минерализованные) компоненты является мощным способом очистки промышленных сточных вод и переработки технологических растворов от экотоксикантов. Выбор каталитических систем для такого рода процессов обусловлен как особенностями механизмов окисления молекул различного строения в водных растворах [1], так и спецификой требований, предъявляемых к катализаторам жидкофазного окисления [2].

Широко используемый в практике гетерогенного катализа эмпирический подход к поиску активных катализаторов наиболее систематично был применен в классических работах Имамура и соавторов по окислению полиэтиленгликолей при  $T=200\text{ }^{\circ}\text{C}$  и  $\text{pH}=5.4$  [3], в результате которых были найдены наиболее активные композиции лабораторных образцов катализаторов на основе металлов и оксидов переходных элементов. Было установлено, что наибольшими значениями каталитической активности обладают благородные металлы Ru, Rh, Pt, Ir, Pd, а среди оксидов – MnO. Дальнейшие исследования Имамура и соавторов [4] показали более высокую активность смешанных кобальт – висмутовых и марганец - цериевых оксидных систем. В результате интенсивных исследований, проведенных в различных научных центрах мира, была установлена перспективность использования систем Ru/C, Ru/TiO<sub>2</sub>, Ru/CeO<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub>, CoO/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO-ZnO-CoO для создания активных катализаторов процесса жидкофазного окисления различных поллютантов [5]. В большинстве случаев на лучших известных катализаторах достичь полной минерализации окисляемых веществ удается лишь при температурах 220 °C и выше, либо при многократном избытке кислорода под большим давлением.

Дальнейшая разработка катализаторов новых поколений для жидкофазного окисления получила интенсивное в двух направлениях: повышение каталитической активности путем поиска новых химических композиций и повышение стабильности созданием синтетических материалов, используемых в качестве носителей в нанесенных катализаторах. Особый интерес представляет создание катализаторов для жидкофазного окисления трудно окисляемых веществ, таких как уксусная кислота,

анилин и фенол. В Институте катализа им. Борескова проведен цикл работ по систематическому исследованию металлических катализаторов, нанесенных на пористые графитоподобные материалы семейства Сибунит различной структуры [6], и типичных катализаторов глубокого окисления. Сибунит выгодно отличается от обычных активных углей своей высокой устойчивостью в агрессивных и окислительных средах, проявляет как адсорбционные свойства, так и собственную каталитическую активность в реакциях жидкофазного окисления различных веществ кислородом [7-8]. В данной работе рассмотрены пути создания активных катализаторов для практического использования в процессах очистки промышленных сточных вод при  $T = 160 - 200$  °С,  $P_{O_2} = 0.3 - 1.0$  МПа и повышения их эффективности (сочетание активности в отношении глубокого окисления углеводородной цепи и селективности образования молекулярного азота или сульфатов) на примере исследований каталитической системы Ru-CeO<sub>2</sub>/Сибунит в реакциях окисления различных азот-, серо-, и кислородсодержащих соединений. Рассмотрены также способы предотвращения дезактивации и утечки активного компонента в реакционной среде, вопросы селективности образования целевых продуктов при окислении гетероатомных молекул.

### Литература

1. Добрынкин Н.М., Батыгина М.В., Носков А.С., В кн.: "Закономерности глубокого окисления веществ на твердых катализаторах" (Сем. памяти проф. В.В. Поповского, 22 мая 2000 г.), под. ред. В.С. Музыкантова, Новосибирск, Ин-т катализа им. Г.К. Борескова СО РАН (2000) 200.
2. N.M. Dobrynkin, M.V. Batygina and A.S. Noskov, *Catal. Today* 45 (1998) 257.
3. Imamura S., Tonomura Y., Kawabata N., Kitao T., *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 54 (1981) 1548.
4. S. Imamura, *Ind. Eng. Chem. Res.* 38 (1999) 1743.
5. Matatov-Meytal Yu.I., Sheintuch M., *Ind.Eng.Chem.Res.* 37 (1998) 309.
6. Batygina M., Dobrynkin N., Noskov A., *Studies in Surface Science and Catalysis* 145 (2003) 359.
7. Dobrynkin N.M., Batygina M.V., Noskov A.S., Tsyrlunikov P.G., Shlyapin D.A., Schegolev V.V., Astrova, D.A., Laskin B.M., *Topics in catalysis*, 32 (2005) Nos. 3-4, in press.
8. Добрынкин Н.М., Батыгина М.В., Бальжинимаев Б.С., Елин О.Л., Рахимов Х.Х., Носков А.С., Окислительное обезвреживание щелочных сульфидных стоков. // Катализ в промышленности, Спецвыпуск (2004) 32.

## НОВЫЕ ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕЗ-ГАЗА ПРИ МАЛЫХ ВРЕМЕНАХ КОНТАКТА

**Садыков В.А.**

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

[Sadykov@catalysis.nsk.su](mailto:Sadykov@catalysis.nsk.su)

Обобщены основные результаты исследований Института катализа СО РАН в области создания эффективных и стабильных блочных катализаторов для процессов селективного окисления углеводородов и/или их автотермического риформинга в синтез-газ при малых временах контакта. Основные этапы исследований включали в себя: 1) дизайн новых типов активных компонентов на основе металл-оксидных систем; 2) создание новых типов блочных носителей и разработку процедур нанесения на них активных компонентов; 3) оптимизацию параметров процессов для разных типов топлив (природный газ, изооктан, бензин) и окислителей (кислород воздуха, в том числе в смеси с водой и диоксидом углерода), включая пусковые режимы; 4) разработку конструкций компактных генераторов синтез-газа, в том числе для применения на борту автотранспорта.

Дизайн активных компонентов, состоящих из флюоритоподобных твердых растворов на основе диоксида церия, допированного катионами редкоземельных металлов (самария, гадолия, празеодима) и/или катионами циркония, промотированных нанесением платины, никеля или их комбинации, был направлен на разделение функций активации углеводородов (на металле) и окислителя (на носителе) с сопряжением отдельных стадий процессов окисления углеводородов на границе раздела металл-оксид. Оптимизация кислородной подвижности в носителе за счет вариации природы и концентрации допирующего катиона, равно как и процесса активации углеводородов на нанесенных кластерах металлов, позволяет обеспечить полную конверсию углеводородов в синтез-газ при миллисекундных временах контакта в процессах их селективного окисления, углекислотной и паровой конверсии при отсутствии нежелательного зауглероживания.

Разработка новых типов блочных носителей была ориентирована на повышение их устойчивости к термоударам, в том числе путем использования носителей на основе термостабильной металлической фольги и композитных материалов (керметов). Отработаны основные этапы технологии получения таких носителей, в том числе с

использованием оригинальных технологий напыления взрывом и гидротермальной обработки. Электропроводность таких систем позволяет осуществлять быстрый старт процесса селективного окисления путем пропускания электрического тока, а теплопроводность – перенос тепла по слою с минимизацией градиента температуры.

Разработаны процедуры нанесения активных компонентов на блочные носители путем пропитки, нанесения из суспензии или их капсулирования в керметной матрице.

В процессах селективного окисления и паровоздушной конверсии природного газа (в том числе под давлением), изооктана и бензина в синтез-газ в автотермических режимах разработанные катализаторы показали высокую эффективность и стабильность работы, удовлетворяющую поставленным задачам.

Создание новых типов реакторов с использованием принципов сопряжения экзотермических и эндотермических процессов позволило повысить выход синтез-газа и повысить производительность топливных процессоров до уровня, позволяющего использовать их на борту автотранспортных средств.

# ПРИНЦИПЫ РАЗРАБОТКИ КАТАЛИЗАТОРОВ СИНТЕЗА НАНОТРУБОК И ВОЛОКОН УГЛЕРОДА И НИТЕВИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ КАРБИДА КРЕМНИЯ

Кузнецов В.Л.

Институт катализа СО РАН, Новосибирск

Нанотрубки углерода (НТ) и нитевидные кристаллы (НК, вискеры) карбида кремния в настоящее время являются перспективными объектами для создания новых материалов. Углеродные нанотрубки обладают рядом уникальных физико-химических свойств [1-3], таких как: высокая механическая прочность и химическая стабильность; субмолекулярные размеры внутренних каналов (0.5 нм и выше); электропроводность, изменяющаяся в зависимости от строения; высокие эмиссионные характеристики; способность присоединять к себе различные функциональные группы. Эти свойства объясняют пристальный интерес к ним исследователей и огромное число работ, посвященных изучению возможностей практического применения материалов на их основе [3-6]. Нитевидные кристаллы (вискеры) карбида кремния, так же как и углеродные нанотрубки, обладают высоким отношением длины к диаметру (100-200 и выше), при этом диаметр кристалла SiC может варьироваться в значительных пределах – от 40 до 200-500 нм [7]. Нитевидная форма обеспечивает улучшенные механические свойства таких кристаллов [8]. Помимо традиционного использования в качестве компонентов керамики или конструкционных материалов [9], НК SiC могут представлять интерес для разработки новых компонентов высокотемпературных электронных устройств [10-11]. Преимущества использования SiC в этой области связаны с его высокой термической и коррозионной устойчивостью, в сочетании с большой величиной запрещенной зоны (2.4 – 3.3 eV, в зависимости от политипа [12]).

Каталитический синтез нанотрубок углерода и нитевидных кристаллов SiC осуществляют в присутствии катализаторов на основе переходных металлов (Fe, Ni, Co) с различными промоторами, при температурах 500 - 1500°C. В качестве сырья для синтеза углеродных нанотрубок при температурах реакции до 1000–1200°C используются CO, различные углеводороды и спирты, а при более высоких температурах катализатор вместе с углеродом (графитом) распыляют в электродуговом разряде или с использованием лазера. Каталитический синтез НК SiC обычно осуществляют путем разложения силанов или смеси SiO и метана. В этих процессах металлический катализатор осуществляет несколько функций, а именно:

- 1) активацию исходных реагентов на своей поверхности;
- 2) растворение в своем объеме или приповерхностном слое активных компонентов (углерода или углерода и кремния в случае SiC);
- 3) образование поверхности раздела между металлической частицей с растворенным углеродом (или углеродом и кремнием в случае SiC) и растущей углеродной частицей или кристаллом SiC.

В соответствии с этим, при разработке катализаторов для синтеза НТ и НК SiC необходимо учитывать:

1) Термодинамические параметры реакций, определяющие образование и максимально достижимый выход целевых продуктов (углерода и SiC). Следует отметить также необходимость учета кинетических параметров элементарных реакций в системе, поскольку наличие кинетического контроля в ряде случаев может обеспечить повышенный выход термодинамически нестабильных продуктов (например, в случае синтеза алмаза при пониженном давлении).

2) Активацию исходных реагентов на поверхности катализатора, растворение и диффузию активных компонентов в металлической частице.

3) Образование первичных зародышей продукта и формирование границы раздела «металл-углерод» или «металл-SiC».

4) Диффузию активных компонентов к границе раздела и рост углеродных трубок (волокон) или кристалла SiC.

5) Процессы дезактивации катализатора.

Несмотря на различие в природе углеродных нанотрубок, волокон и нитевидных кристаллов SiC, процессы их роста на металлических катализаторах характеризуются наличием общих закономерностей. В силу этого, стратегия разработки катализаторов для получения этих продуктов может базироваться на общих принципах.

Состав катализаторов должен разрабатываться с учетом фазовых диаграмм металл-углерод и/или металл-кремний-углерод.

Анализ процессов зародышеобразования, определяющих тип образующихся углеродных и SiC отложений, позволяет сформулировать требования к формированию оптимальных зародышей (природа металлического катализатора, дисперсность металла, температура реакции) и обеспечить контролируемый рост необходимых продуктов.

## Литература

1. Ebbesen W.T. in "Carbon Nanotubes: Preparation and Properties", (Ebbesen T. W. ed.) Boca Raton, Florida: CRC Press, 1997, p. 225.
2. Елецкий А.В., Усп. Физ. Наук, 1997, т. 9, № 167, стр. 945-972.
3. Раков Э.Г., Усп. Хим., 2001, т. 70, № 10, стр. 934-973.
4. Bonard J.-M., Croci M., Klinke Ch., et al., Carbon, 2002, v. 40, p. 1715–1728.
5. Frackowiak E., Beguin F., Carbon, 2002, v. 40, p. 1775–1787.
6. Special issue on Advances in Nanotubes in MRS Bulletin, 2004, v 4, p.237-285.
7. Бережкова Г.В., "Нитевидные кристаллы", изд. Наука, М. 1969, стр. 159.
8. Chrysanthou A., Grieveson P., J. Mater. Sci., 1991, v. 26, p. 3463-3476.
9. Wolff E.G., Vasilos T. in "Whisker Technology" (ed. A.P. Levitt), Willey-Interscience, New York, 1970, p. 443-471.
10. Moore K., Trew R.J., MRS-Bulletin, 1995, v 22, p. 50-54.
11. Dong C.L., Hyung S.A., et al. Surf. and Coat. Techn., 2003, v. 168, p. 37-42.
12. Choyke W.J., Pensl G., MRS-Bulletin, 1995 v.22, p.25-28.

# ДИЗАЙН БИОКАТАЛИЗАТОРОВ МЕТОДАМИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ЭВОЛЮЦИИ

**Загребельный С. Н.**

Новосибирский государственный университет

Применение ферментов в качестве каталитических агентов в промышленности получает все большее распространение. Это обусловлено более высокой каталитической активностью, высокой специфичностью ферментов, мягкими условиями проведения реакции.

Однако в ряде случаев возникает необходимость “подстроить” фермент под реакцию и субстрат, с которыми он не сталкивался в природе.

Такие задачи решаются путем модификации ферментов на уровне генов. Возможны два пути такой модификации: рациональный, когда осуществляется точечная замена одного или нескольких аминокислотных остатков, выбранных на основании данных о структуре данного фермента и его аналогов; второй путь – статистический, когда в структуру белка вносят множественные случайные замены аминокислот, а затем из полученной библиотеки модифицированных генов отбирают те, что кодируют варианты с желаемыми свойствами.

Рациональный путь не всегда оказывается продуктивным, поскольку предсказательная сила современных методов компьютерного моделирования белков все еще недостаточна.

Второй путь часто приводит к положительным результатам, поскольку среди большого числа вариантов вероятность найти подходящий достаточно велика. Этот путь получил широкое распространение, особенно в последнее десятилетие.

Основные направления модификации ферментов по этому пути: повышение термостабильности; повышение устойчивости к органическим растворителям; модификация субстратной специфичности; модификация стереоселективности.

По каждому из этих направлений получены впечатляющие результаты, убедительно доказывающие перспективность такого подхода к получению ферментов с более удобными эксплуатационными свойствами. При этом оказалось, что большинство возникших аминокислотных замен не было предсказано методами компьютерного моделирования. Таким образом, данные по молекулярной эволюции ферментов, помимо практических результатов по дизайну биокатализаторов для конкретных реакций и условий, предоставляют обширную информацию для углубления знаний о связи структуры и функций белковых молекул.

# СТРАТЕГИЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ В КОММЕРЧЕСКОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ

Полещук Л.С.

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

**Цели, достигаемые патентованием изобретений (основные тезисы):**

## **1. Сохранение за собой нового направления в развитии науки, техники, производства**

- а. Основной патент на изобретение (способ, устройство, вещество).
- б. Зонтичные патенты.

*Результат* – получение максимальной прибыли в течение длительного времени.

В формуле изобретения должен быть заявлен максимально возможный объем патентных прав в независимом пункте и рассмотрены все возможные варианты исполнения.

## **2. Конкурентная борьба**

- а. Сохранение за собой рынка сбыта товаров либо услуг:
  - патент на сам продукт, на способ его производства его использование;
  - патент на промышленный образец (внешний вид, либо упаковка);
  - товарный знак;
  - слоган (например: «Веселый молочник»);

*Результат* – максимальная прибыль в течение нескольких лет.

- б. Возможность обойти объем прав, заявляемых в охранном документе конкурента.

*Результат* – возможность выйти на рынок с товаром или услугой, подобной товару или услуге, имеющимся у конкурента.

В формулу изобретения должны быть внесены существенные признаки, отличающие ваше изобретение от известного. Однако ваше изобретение должно позволить получить продукт такого же назначения и качества, что и у конкурента.

## **3. Капитализация**

*Результат* – увеличение нематериальных активов предприятия.

## **4. Рекламный шаг**

- а. Получение любого охранного документа.

*Результат* – возможность привлечь новых потребителей и заказчиков;  
Доказать высокую квалификацию.

**5. Предпринимательская деятельность с использованием патентов.**

Примерная схема:

- а. Получение патента на какой-либо продукт.
- б. Организация фирмы по производству данного продукта. Рекламная компания.
- в. Продажа фирмы и патента конкуренту.

## КОМПЬЮТЕРНЫЙ КУРС ПО РАСЧЕТУ ПРОЦЕССОВ В НЕПОДВИЖНОМ СЛОЕ КАТАЛИЗАТОРА

**Верниковская Н.В., Малоземов Ю.В., Покровская С.А.**

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

[vernik@catalysis.nsk.su](mailto:vernik@catalysis.nsk.su)

Курс подготовлен на базе разработанного в Институте катализа СО РАН пакета компьютерных программ “Реактор”. Пакет предназначен для численного исследования каталитических процессов, протекающих в реакторах с неподвижным слоем (рис 1).

При прохождении курса предусмотрено решение следующих задач:

- знакомство с проблемами, возникающими при моделировании каталитических реакторов и их проектировании;
- демонстрация подходов и методов решения типовых практических задач химической технологии;
- моделирование конкретных процессов в каталитических реакторах с неподвижным слоем: адиабатическом, многослойном (полочном), трубчатом, комбинированном;
- изучение влияние гидродинамических условий и рабочих параметров (размера частиц катализатора, расхода газовой смеси, температуры, давления и т.д.) на характеристики процесса (поля концентраций и температур, затраты на тепло, производительность, утилизацию тепла реакции и т.д.);
- выполнение численных исследований влияния технологических характеристик реактора на производительность аппарата и определение оптимальных условий реализации процесса.

Пакет обладает современным интерфейсом и позволяет получать наглядное представление результатов на экране в виде таблиц и графиков.

Во время занятий слушателям предлагается провести исследование конкретного процесса в реакторах различного типа, подобрать реактор, обладающий минимальными габаритами (загрузкой катализатора) и стоимостью, при условии выполнения требований по производительности, выходной степени превращения и ограничений по температуре. Для адиабатического реактора основное внимание уделяется изучению влияния рабочих параметров на выходные характеристики процесса, для трубчатого – рассматривается влияние таких параметров, как расход газа, размер частиц катализатора, диаметр трубки, температура теплоносителя и т.д., на скорости тепло- и массопереноса и, как следствие, на основные показатели процесса и параметрическую чувствительность.

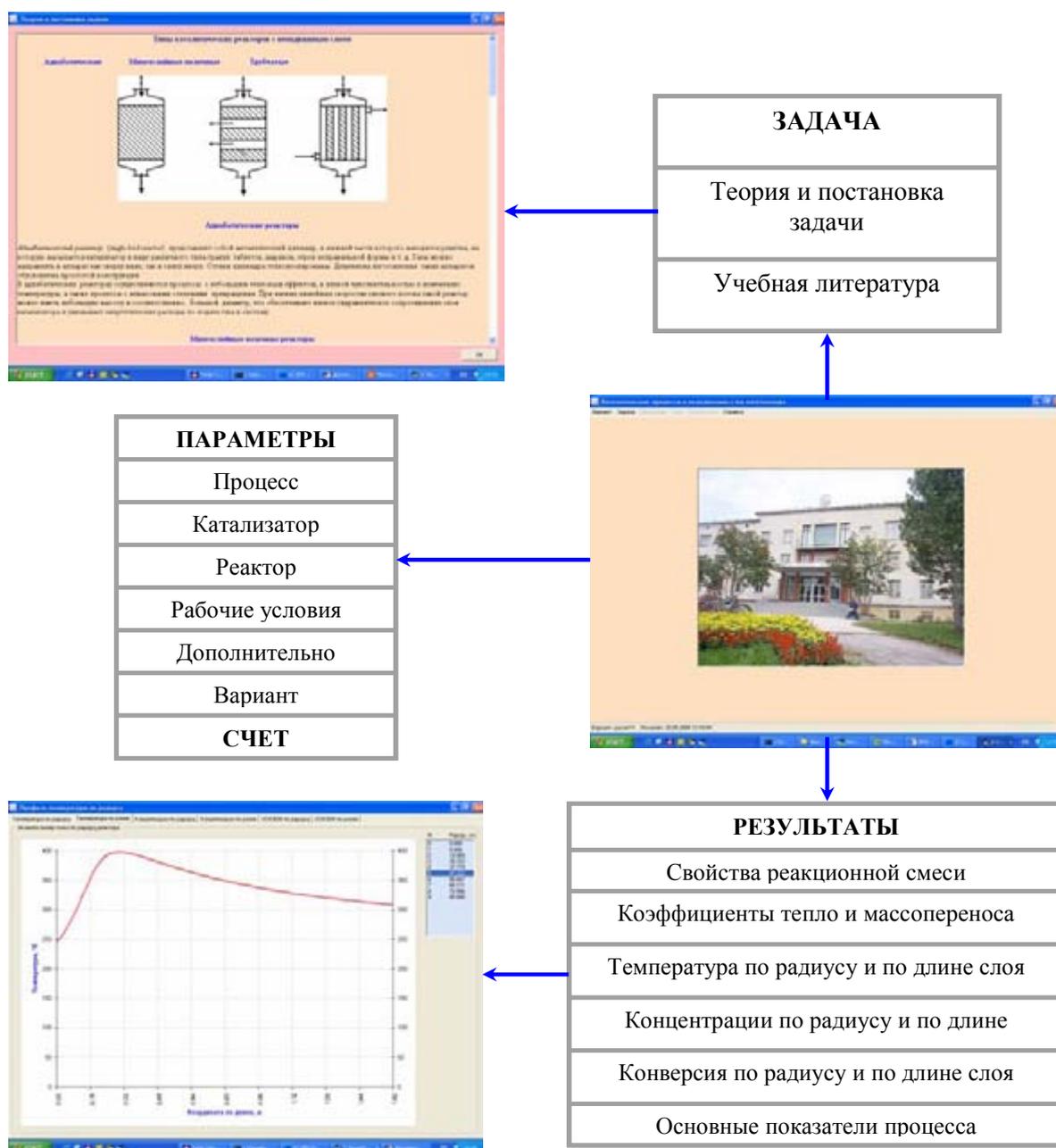


Рис.1. Схема пакета “Реактор” для расчета процессов в неподвижном слое катализатора

Авторы выражают благодарность сотрудникам ИВМиМГ СО РАН Дробышевичу В.И и Яушевой Л.В. за предоставление блока компьютерных программ.

# **ORAL PRESENTATIONS**

**THE EFFECT OF ACTIVE PHASE (Ru, Rh, Pd, Au, Ni) AND SUPPORT  
(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CeO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) ON CATALYST Me/SUPPORT  
ACTIVITY IN PARTIAL OXIDATION OF METHANE**

**Tomasz P. Maniecki, Danuta Gebauer and Wojciech K. Jozwiak**

Institute of General and Ecological Chemistry, Technical University of Lodz,  
90-924 Lodz, ul. Zwirki 36, fax: 48 42 631 31 26, e-mail: [tmanieck@mail.p.lodz.pl](mailto:tmanieck@mail.p.lodz.pl)

Over 80% of synthesis gas production from methane makes it the most important industrial process. Partial oxidation of methane  $\text{CH}_4 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO} + 2\text{H}_2$  is catalyzed by many metals such as nickel, rhodium, ruthenium etc. supported on different oxide supports. This paper is focused upon the influence of the kind of active phase and support on the reduction and catalytic properties of 0.5 and 5% wt. Me/support catalysts. As a support commercial oxides: SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, CeO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were used. The supported catalysts were obtained by incipient wetness impregnation of the support with suitable chloride or nitrate aqueous solution (RuCl<sub>3</sub>, RhCl<sub>3</sub>, PdCl<sub>2</sub>, AuCl<sub>3</sub>, Ni(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) followed by 3h calcination at 350°C in air. The catalysts were characterized by: TPR<sub>H<sub>2</sub></sub>, TPR<sub>CO</sub>, TPD, BET, TG-DTA-MS, XRD and TOF-SIMS techniques. The activity tests were carried out in stream of reactants 5% CH<sub>4</sub> and O<sub>2</sub> mixture (CH<sub>4</sub>/O<sub>2</sub> =1/2) and 95% He in temperature range 25-900°C with chromatographic analysis. The influence of the kind of support and 5% Ru catalyst oxidation temperature (4h O<sub>2</sub>) at 600 and 900°C on surface area and the degree of CH<sub>4</sub> conversion at 700°C are presented in Table 1 and the effect of active phase is shown in table 2

Table 1. Specific surface area of Ru/support catalysts and their CH<sub>4</sub> conversion at 700°C.

Support	Oxidation temperature [°C]	Surface area [m <sup>2</sup> /g]	CH <sub>4</sub> conversion at 700°C [%]
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	600	140	97
	900	80	
SiO <sub>2</sub>	600	630	89
	900	290	
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	600	6	82
	900	(0,8)	
TiO <sub>2</sub>	600	40	80
	900	20	
CeO <sub>2</sub>	600	21	35
	900	6	
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	600	13	38
	900	(0,7)	

Table 2. The influence of kind of metal on Me/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts specific surface area and CH<sub>4</sub> conversion at 700°C.

Active phase	Surface area [m <sup>2</sup> /g]	CH <sub>4</sub> conversion at 700°C [%]
Ru	140	97
Rh	136	96
Pd	130	80
Au	145	60
Ni	120	75

The activity tests show strong influence of the kind of active phase as well as the kind of support on catalyst activity and selectivity. The influence of reaction temperature on concentration profiles of reactants and products in partial oxidation of methane for 5%Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and 5%Ru/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts is presented in Fig. 1 a) and b), respectively. Ruthenium catalysts supported on irreducible supports (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) show high activity and selectivity in partial oxidation of methane. In the case of reducible supports CeO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ruthenium catalysts show only carbon monoxide traces above 800°C. The order of Ru/support catalyst activity in partial oxidation of CH<sub>4</sub> is as follow: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ≥ SiO<sub>2</sub> > Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ≥ TiO<sub>2</sub> > CeO<sub>2</sub> > Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The methane conversion at 700°C for Me/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts reflecting the influence of the kind of metal is following: Ru > Rh > Pd > Ni > Au

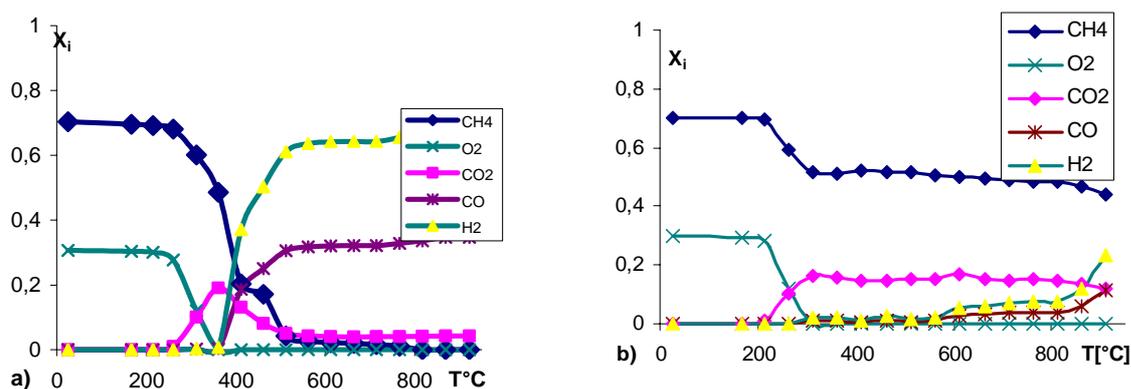


Figure 1. The influence of temperature on MS profiles of reactants and products for 5%Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (a) and 5%Ru/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (b) catalysts in partial oxidation of methane.

#### Acknowledgements

This work was partially supported by the Polish Scientific Research Council supports and Grant No. 4T09 146 25 is gratefully acknowledged.

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

Weiping Wang, Gongxuan Lu\*

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

\*[gxlu@ns.lzb.ac.cn](mailto:gxlu@ns.lzb.ac.cn)

## Introduction

The increasing interest in the use of hydrogen as an alternative fuel has taken the environmental aspects into account. Fuel cell offers significant advantages, zero emission of pollutant for example, is one of them, which may become an important energy sources used in vehicle systems. However, the wide use of fuel cell raises a knotty problem concerning the difficulties in H<sub>2</sub> storage and distribution. Production of hydrogen from liquid fuels will be an alternative solution. Ethanol is considered to be an appropriate hydrogen reservoir. In recent years, a large number of papers on ethanol steam reforming have been published, dealing either with thermodynamic analysis of the water/ethanol system [1-3] or with preliminary catalytic testing experiments. Haga et al. [4] reported, recently, the catalysts of Co-supported on various oxides for ethanol steam reforming in a temperature range of 500-800K, and concluded that the properties of Co catalysts are greatly affected by the supports. Auaprêtre et al. [2] reported that at 973K under atmospheric pressure,  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> supported Rh and Ni catalysts, evidently, are the most active and selective catalysts in the ethanol steam reforming reaction. Most of the catalysts investigated for the reforming of ethanol are Ni-based catalysts with the addition of Cu, Cr, Zr, K, La or Mg. It is generally accepted that nickel promotes C-C bond rupture whereas the role played by the added metal is still under discussion. In this work, we introduced La into Ni/Fe catalyst and found that its introduction, as expected, significantly increases the hydrogen selectivity and stability of the catalysts. The characterizations of La/Ni/Fe catalysts by XRD, XPS and Mössbauer spectroscopic techniques were also given.

## Results and Discussion

The results show that the addition of La can improve the hydrogen selectivity and yield obviously. La/Ni/Fe catalyst gives nearly 87% conversion of ethanol at 673K, which is lower than that of Ni<sub>50</sub>Fe<sub>50</sub> catalyst (95.85%), however, the hydrogen selectivity and yield are higher than that of Ni<sub>50</sub>Fe<sub>50</sub> catalyst. The Ni/Fe sample does not show good catalytic performance after the introduction of Ce, Cu, Al, Zn, Cr, Mn and Mg components. Hydrogen selectivity increases to some extent after the addition of Cr and Mg to the Ni/Fe sample, however, the ethanol conversion and hydrogen yield are still low. From the above results, the best promoter for Ni/Fe sample is lanthanum.

It can be found that La exists in the Ni/Fe catalyst as LaNiO<sub>3</sub> or LaFeO<sub>3</sub> perovskites. And

the main diffraction lines of the two perovskites are very close. However, considering that the  $\text{LaFeO}_3$  structure is thermodynamically more stable than that of  $\text{LaNiO}_3$ [5], we attribute the main diffraction line of about  $32.2^\circ$  to the  $\text{LaFeO}_3$  phase. In addition, the main diffraction line at  $35.4^\circ$  is close to the characteristic line of the spinel  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Diffraction lines of  $\text{NiO}$  phase were also examined. The formation of  $\text{FeNi}_3$  alloy species in  $\text{La/Ni/Fe}$  catalysts was observed, and the intensities of the peaks corresponding to  $\text{LaFeO}_3$  species increase gradually with the increase of the La content, whereas, that of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and  $\text{FeNi}_3$  decrease. Peaks of  $\text{La}_4\text{Ni}_{48}\text{Fe}_{48}$  catalyst after reaction are sharp compared with the fresh ones, which means that the extent of crystallization of  $\text{LaFeO}_3$  is greatly enhanced during the reaction, and it may be caused by the growth or congregation of the  $\text{LaFeO}_3$  crystals. It is interesting to note that the  $\text{LaFeO}_3$  phase or the other La species can not be observed in the fresh  $\text{La}_4\text{Ni}_{48}\text{Fe}_{48}$  catalyst, which suggests that La species is highly dispersed or exists in an amorphous state.

For  $\text{La}_4\text{Ni}_{48}\text{Fe}_{48}$  catalyst before sputtering, the binding energies of  $\text{La}3d_{5/2}$  and  $\text{Fe}2p_{3/2}$  are 835.90 eV and 711.47 eV, respectively. According to the standard XPS data, 835.90 eV and 711.47 eV can be assigned to oxidized La and Fe species, respectively. The appearance of two  $\text{Ni}2p_{3/2}$  binding energies indicates that the presence of different valences of Ni species.  $\text{Ni}2p_{3/2}$  with BE value at 853.09 eV is assigned to metallic Ni, and that at 856.17 eV to oxidized Ni(II). Referring to the XRD results, it is considered that Ni belongs to  $\text{FeNi}_3$  alloy species and oxidized Ni(II) to  $\text{NiO}$  species. After sputtering for 30 min, only one binding energy of  $\text{Ni}2p_{3/2}$  at 853.04 eV is observed, which can be ascribed to metallic Ni. However, the  $\text{Fe}2p_{3/2}$  profile can be deconvoluted into two bands, centered at 710.37 eV and 706.76 eV, respectively. According to the standard XPS data, the lower binding energy is assigned to metal Fe, and the higher one to oxidized Fe(III). Combining the XRD results, it is believed that metallic Ni or Fe belongs to alloy  $\text{FeNi}_3$ , while the oxidized Ni and Fe are the  $\text{NiO}$  and  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  species.

Before sputtering,  $\text{Ni}2p_{3/2}$  and  $\text{Fe}2p_{3/2}$  spectrum profile of  $\text{La}_{18}\text{Ni}_{41}\text{Fe}_{41}$  catalyst is similar to that of  $\text{La}_4\text{Ni}_{48}\text{Fe}_{48}$  catalyst. After sputtering, however, the binding energy of  $\text{La}3d_{5/2}$  gradually decreases from 835.24 eV to 834.70 eV with the increase of sputtering time, which indicates that the chemical environment around La atoms changes to a reductive ambience. And the appearance of two binding energies of  $\text{Ni}2p_{3/2}$  in  $\text{La}_{18}\text{Ni}_{41}\text{Fe}_{41}$  catalyst, as discussed above, can be assigned to metallic Ni and oxidized Ni(II), respectively. The surface concentration ratio of metal and oxidized Ni increases markedly from 0 to 1.194. The pattern of  $\text{Fe}2p_{3/2}$  bind energy is similar to that of  $\text{Ni}2p_{3/2}$  BE.

In the Mössbauer results, the sextet with almost zero isomer shift and hyperfine field (H) 28.259 T is identified as the presence of  $\text{FeNi}_3$  alloy [6], which is in agreement with the results observed from XRD patterns. The other sextets have almost the same isomer shift values, i.e. 0.33 and 0.325 mm/s for the  $\text{Fe}^{3+}$  ions, the difference of quadrupole splitting and hyperfine field of the sextets indicates that the  $\text{Fe}^{3+}$  ions are in different sites, that is, the value of quadrupole splitting with  $-0.057$  mm/s implies the Mössbauer atom in a highly chemical and structural disordered system.

The introduction of La to  $\text{Ni/Fe}$  catalyst changes its structure and chemical composition. The presence of three sextets can be observed in the spectrum of  $\text{La}_4\text{Ni}_{48}\text{Fe}_{48}$  sample, indicating three different iron sites. The two sextets with  $H=49.242$  and  $46.165$  T,  $IS=0.309$  and  $0.726$  mm/s, can obviously attributed to the tetrahedral and octahedral sites in  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  spinel [7], respectively. The isomer shift values for the tetrahedral and octahedral sites

indicate the presence of both  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Fe}^{2+}$  ions in tetrahedral and octahedral sites. In addition, the line width of the octahedral site is broader than that of tetrahedral site. The reason can be explained as follows: in spinel  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , four kinds of iron atoms, i.e. octahedral  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Fe}^{2+}$  and tetrahedral  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Fe}^{2+}$ , coexist. However, fast electron exchange processes between the octahedral  $\text{Fe}^{3+}$  and  $\text{Fe}^{2+}$  at room temperature produce a wider average spectrum and is distinguished from that due to the tetrahedral sites. The sextet with isomer shift 0.057 mm/s and hyperfine field 29.671 T can be associated with  $\text{FeNi}_3$  alloy. The close to zero QS value implies that the iron atom is in a symmetric neighborhood.

Ethanol conversion of  $\text{Ni}_{50}\text{Fe}_{50}$  catalyst decreases when the temperature is over 723 K, which may be caused by the sintering of the catalyst at relatively high temperature. Ethanol conversion of La/Ni/Fe catalysts increases with the reaction temperature, and  $\text{La}_{10}\text{Ni}_{45}\text{Fe}_{45}$  catalyst shows higher catalytic activity at relatively lower temperatures (473-573 K), compared to the other La/Ni/Fe catalysts. However,  $\text{La}_{80}\text{Ni}_{10}\text{Fe}_{10}$  catalyst shows significantly lower activity than that of the other La/Ni/Fe catalysts, which indicates that a large number of lanthanum species can decrease the activity of ethanol partial oxidation to hydrogen.

Hydrogen selectivity and yield of La/Ni/Fe catalysts increase with reaction temperature except for  $\text{La}_{80}\text{Ni}_{10}\text{Fe}_{10}$  catalyst. Although  $\text{La}_{80}\text{Ni}_{10}\text{Fe}_{10}$  catalyst shows high selectivity and yield to hydrogen at 723-823K, it is almost inactive at 473-573K.  $\text{La}_4\text{Ni}_{48}\text{Fe}_{48}$  catalyst exhibits good selectivity and yield to hydrogen in the range of 523-823K, which is possibly resulted from the small average particle sizes of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  and  $\text{FeNi}_3$ . In addition, La/Ni/Fe catalysts show better activity and selectivity to hydrogen than  $\text{Ni}_{50}\text{Fe}_{50}$  catalyst does at a fairly high reaction temperature, which is relative to the stability effect of  $\text{LaFeO}_3$  perovskite to the active species.

The stability of  $\text{La}_{10}\text{Ni}_{45}\text{Fe}_{45}$  catalyst has been examined at 773K with a feed ratio of  $\text{O}_2/\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1.5$  for a time-on-stream of 100 h. Under the experimental conditions employed, a deactivation of  $\text{Ni}_{50}\text{Fe}_{50}$  catalyst is observed during the first 40 h on stream, when the conversion of ethanol maintains at about 95%. Compared to  $\text{Ni}_{50}\text{Fe}_{50}$  catalyst, ethanol conversion over  $\text{La}_{10}\text{Ni}_{45}\text{Fe}_{45}$  catalyst keeps at above 90% during the first 23 h on stream and increases with the time-on-stream, and already reaches 100% at a time-on-stream of 63 h. Hydrogen yield increases slightly first, then decreases appreciably with the reaction time, and maintains at 70% during the last 40 h on stream. Results presented above clearly show that La/Ni/Fe catalyst is very stable for the reaction of partial oxidation of ethanol, which is probably due to the promoter effect of lanthanum on catalyst stability.

## References

- 1 E. Y. Garcia, and M. A. Laborde, *Int J Hydrogen Energy* 16(1991) 307.
- 2 F. Auprêtre, C. Descorme, and D. Duprez, *Catal. Commun.* 3 (2002) 263.
- 3 T. Ioannides, *J. Power Sources*, 92(2001)17.
- 4 F. Haga, H. Miya and S. Mishima, *Catal. Lett.* 48(1997) 223.
- 5 C. Park, N.M. Rodriguez and R.T.K Baker, *J. Catal.*, 169 (1997) 212..
- 6 Jr E. Lima, V. Drago, P.F.P. Fichtner, P.H.P. Domingues, *Solia State Commun.* 128(2003) 345.
- 7 R. N. Panda, N. S. Gajbhiye, and G. Balaji, *J. Alloys Comp.* 326 (2001) 50.

# Au/M<sup>II</sup>Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> SPINELS AS CATALYSTS IN OXIDATION OF CO AND C<sub>3</sub> HYDROCARBONS

**M. Ruszel, B. Grzybowska, I. Gressel, A. Klisińska**

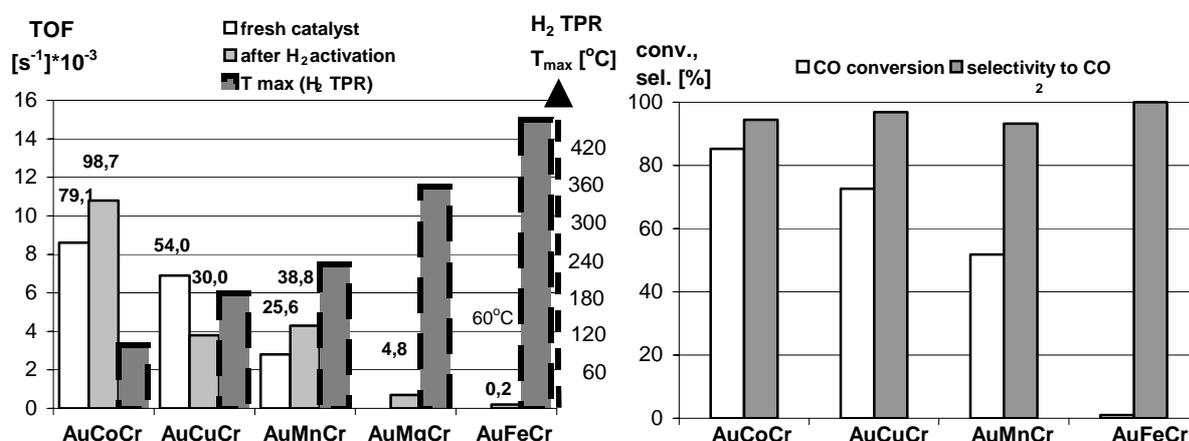
Institute of Catalysis and Surface Chemistry, Polish Academy of Sciences,  
ul. Niezapominajek 8, 30-239 Krakow, Poland, [ncruszel@cyf-kr.edu.pl](mailto:ncruszel@cyf-kr.edu.pl)

Following reports of high activity of nanoparticles of gold dispersed on oxide supports in numerous reactions [1,2], many studies have been undertaken in the last decade, concerning performance of catalysts of this type. Among these reactions, oxidation of CO, or “selective” or preferential (PROX) oxidation of CO in the presence of hydrogen, proposed for purification of industrial hydrogen from traces of noxious CO, has been of greatest importance. The CO oxidation was reported by Haruta and others [1,2] to occur on oxides-supported nanoparticles of Au at low temperatures (even below r.t.). The role of the support is not clear as yet: it may not only play a role in stabilization of high dispersion of Au and modifying its electronic state, but may also participate in activation of oxygen. So far, the experimental data on influence of the support redox properties on catalytic performance of Au/oxide support systems are ambiguous [3].

The aim of the work has been to determine to what extent the properties of the support, in particular its reducibility can affect the catalytic performance of Au/oxide system in oxidation of CO (including “selective oxidation” in the presence of H<sub>2</sub>), and C<sub>3</sub> hydrocarbons. In the present work M<sup>II</sup>Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinels, (MCr), M= Fe, Co, Mn, Cu, Mg of the same structure but different redox properties, were used as supports for Au nanoparticles. The AuMCr catalysts were characterized by XRD, TEM, H<sub>2</sub>TPR, isopropanol decomposition (probe for acido-basic properties) and tested in oxidation of CO (without and in the presence of H<sub>2</sub> in the reaction mixture - selective oxidation of CO), propene and propane.

The composition of the reaction mixtures was: CO:O<sub>2</sub>:He=2.3:23.3:74.4 (vol%); CO:O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>:He=2.3:10:10:77.7 (vol%); C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>:O<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>:He=10:10:10:70 (vol%); 7.1 vol% C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> in air; reaction temperature: 35-300°C.

**Results.** Fig.1 a) gives activity of Au/M<sup>II</sup>Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> catalysts for the CO oxidation at 35°C, in form of TOF values (calculated for the total content of Au) and conversions of CO (numbers above the blocks), in comparison with reducibility of the catalysts (from H<sub>2</sub>TPR measurements). Fig 1 b) shows results of selective oxidation of CO (in the presence of H<sub>2</sub>) at 35°C.

Fig 1. Oxidation of CO on Au/M<sup>II</sup>Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> catalysts at 35°Ca) without H<sub>2</sub> in the reaction mixtureb) with H<sub>2</sub> in the reaction mixture – selective oxidation of CO

## Conclusions

1. Chromium spinels MCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M=Co,Mn,Fe,Mg,Cu) are promising supports for Au nanoparticles at low temperature oxidation of CO; the activity depends on the type of the cation increasing in the order: Fe < Mg < Mn < Cu < Co.

2. The sequence of increasing activity follows the sequence of: a) the increasing reducibility of the catalysts, and b) the increasing redox potential of M<sup>2+</sup> / M<sup>3+</sup> redox couple: Fe<sup>2+</sup>/Fe<sup>3+</sup> (0.77 V) < Mn<sup>2+</sup>/Mn<sup>3+</sup> (1.51 V) < Co<sup>2+</sup>/Co<sup>3+</sup> (1.84 V).

This indicates essential role of the oxide support properties, in particular of their reducibility in determining the catalytic behaviour in oxidation reactions: the oxygen vacancies in the support oxide may provide centres for the oxygen activation.

3. The catalysts are selective in CO oxidation in the presence of hydrogen (PROX, preferential or “selective” oxidation): the selectivity to CO<sub>2</sub> amounts to 90-100%.

4. The activity in CO oxidation increases after activation in H<sub>2</sub> or in the presence of it in the RM: the effect is relatively stable in time.

5. Au/M<sup>II</sup>Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> catalysts are active in oxidation of C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> and C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> at higher temperatures (>200°C), the main reaction is total combustion of hydrocarbons.

6. Presence of Au particles facilitates the reduction of the supports as indicated by the decrease in the T<sub>max</sub> in the H<sub>2</sub> TPR. This implies activation of the H<sub>2</sub> on Au nanoparticles.

## REFERENCES

1. M.Haruta, Catal. Today, 36 (1997) 153; Gold 2003, Vancouver, and ref. therein
2. G.C. Bond, D.T.Thompson, Catal. Rev.-Sci. Eng., 41 (1999) 319, and ref. therein
3. M.Gąsior, B.Grzybowska, K.Samson, M.Ruszel, J.Haber, Catal. Today, 91–92C (2004) 131

*Authors would like to thank Cracow Research Centre in Molecular Catalysis and Soft Matter Chemistry (CATCOLL-G5MA-CT-2002-04024) for financial support.*

## СТРУКТУРНАЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СО НА ЗАМЕЩЕННЫХ МАНГАНИТАХ ЛАНТАНА

**Л.Ч. Батуев<sup>а,б</sup>, Т.Г. Кузнецова<sup>а</sup>, В.А. Садыков<sup>а</sup>, Э.М. Мороз<sup>а</sup>,  
В.А. Рогов<sup>а</sup>, В.Н. Коломийчук<sup>а</sup>, Л.Н. Курина<sup>б</sup>**

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

<sup>б</sup> - Томский Государственный университет, Томск, [lubsanb@mail.ru](mailto:lubsanb@mail.ru)

Перовскиты на основе манганита лантана известны как активные и стабильные катализаторы глубокого окисления СО и углеводородов. Однако до сих пор не обнаружены корреляции между активностью, плотностью анионных/катионных вакансий и энергетическими характеристиками поверхностного/объемного кислорода в перовскитах. В данной работе предпринята попытка оценки и сопоставления реакционной способности поверхностного/объемного кислорода с каталитической активностью перовскитов на основе манганитов лантана, модифицированных разновалентными катионами (до 20 мол.% Ce, Bi, Sr+Bi, Fe), в реакции окисления СО.

В качестве способа приготовления был выбран метод с использованием заподимеризованных металлоорганических комплексов (метод Пекини), гарантирующий достаточно гомогенное пространственное распределение компонентов в перовските. Образцы были охарактеризованы РФА, КР и ИК. Оценка подвижности и реакционной способности кислорода в сложных оксидах проведена с использованием ТПД О<sub>2</sub>, ТПВ Н<sub>2</sub>, ТПВ СО. Активность перовскитов в реакции окисления СО (1%СО+3%О<sub>2</sub>) определяли в интервале температур 30-500°С при нагрузке 100000 час<sup>-1</sup>.

Показано, что при использовании метода Пекини синтезированные образцы характеризуются высокой концентрацией высоковалентных катионов Me<sup>4+</sup>=Mn, Fe (до 90 % Mn<sup>4+</sup> в манганите лантана при T<sub>пр</sub>=500°С), что приводит к формированию высокодисперсной фазы со структурой типа пирохлора (La<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7</sub>). Устойчивость этой структуры зависит от вида промотирующей добавки и увеличивается в следующей последовательности: LaSrBiMn < LaMn < LaBiMn < LaFeMn < LaCeMn. С ростом температуры прокаливания высоковалентные катионы частично переходят в более устойчивое состояние 3<sup>+</sup> с потерей кислорода катализатора, что приводит к формированию структуры дефектного псевдокубического перовскита, содержащего элементы структуры пирохлора в виде протяженных дефектов. Эти дефекты

характеризуются появлением полос  $500\text{ см}^{-1}$  в ИК-спектрах и  $660\text{ см}^{-1}$  в спектрах КР, отсутствующих в структуре кубического перовскита.

Для дефектных псевдокубических перовскитов характерна высокая подвижность и реакционная способность поверхностного и объемного кислорода, проявляющаяся в появлении в области низких температур ( $200\text{-}500^\circ\text{C}$ ) слабосвязанной формы кислорода, десорбирующейся с  $E_{\text{акт}}$  около  $40\text{ кДж/моль}$  (до 1.3 монослоя). Количество слабосвязанного кислорода значительно возрастает (до 2 монослоев) при нанесении небольшого количества платины (0.2 мас. %).

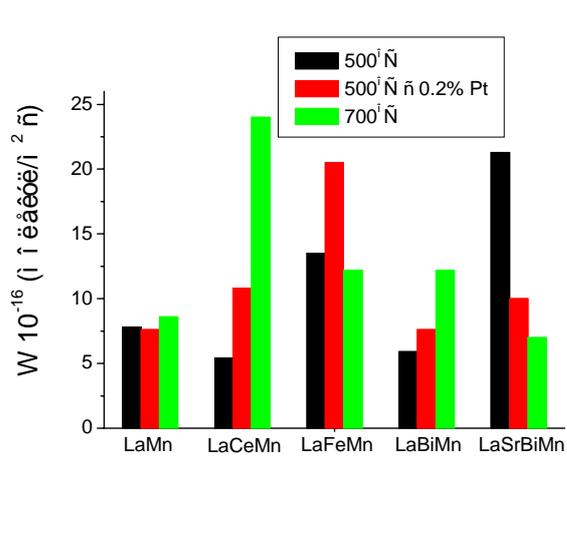


Рис. 1. Зависимость скорости реакции окисления CO при  $225^\circ\text{C}$  от состава замещенных перовскитов, прокаленных при 500 (в том числе промотированных Pt - 0.2 мас.%) и  $700^\circ\text{C}$ .

Дефектные перовскиты показывают высокие конверсии CO в интервале температур  $200\text{-}300^\circ\text{C}$  при большой нагрузке. Скорости реакции окисления CO для исследованной серии перовскитов различаются в 3-4 раза (Рис. 1). Подобные изменения, вероятно, обусловлены различиями в состояниях катионов марганца в структуре дефектных перовскитов, поскольку вводимые добавки не проявляют заметную активность при этих температурах. При этом интервал изменения скоростей реакции при  $225^\circ\text{C}$  сопоставим со стационарной активностью оксидов марганца ( $10\text{-}20 \cdot 10^{16}$  молекул  $\text{CO}/\text{м}^2 \cdot \text{с}$ ). Не обнаружена корреляция между активностью и количеством реакционноспособного поверхностного/объемного кислорода, поскольку часть слабосвязанного кислорода, связанного с катионами лантана, неактивна в окислении CO.

Таким образом, для сложных оксидных катализаторов на основе структуры перовскита наличие слабосвязанного кислорода не является определяющим фактором для каталитической активности в реакции окисления CO.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ КЛАСТЕРОВ ЗОЛОТА В МОДЕЛЬНЫХ СИСТЕМАХ

**Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> И Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

**Вовк Е.И., Нартова А.В., Смирнов М.Ю.,**

**Мороз Б.Л., Пыряев П.А., Бухтияров В.И.**

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

*e-mail: [vovk@catalysis.nsk.su](mailto:vovk@catalysis.nsk.su)*

В течение долгого времени считалось, что золото не может выступать в качестве активного компонента катализатора. Однако, в 1989 году Haruta с соавторами показал, что дисперсное нанесенное золото способно активировать реакцию окисления СО [1]. Золотые кластеры размером < 5 нм активируют реакцию окисления СО начиная с температуры 200 К [1,2], что существенно ниже, чем на платиновом катализаторе, который применяется в промышленности для утилизации СО. Окисление СО имеет важное практическое значение при регенерации воздуха в закрытых помещениях и очистке выхлопных газов двигателей внутреннего сгорания.

В золотых катализаторах может быть использован практически любой носитель [3]. Катализаторы, полученные на оксидных носителях, которые способны восстанавливаться (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NiO<sub>x</sub>, CoO<sub>x</sub>, TiO<sub>x</sub>), проявляют более высокую каталитическую активность по сравнению с катализаторами на не восстанавливаемых оксидах (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO и SiO<sub>2</sub>) [4,5]. Такое влияние носителя свидетельствует в пользу предположения, что реакция протекает на границе раздела вокруг кластеров золота [6].

Однако, несмотря на высокую активность золотых катализаторов в целом ряде реакций, они пока не находят коммерческого применения. В первую очередь это связывают с *низкой термической стабильностью* кластеров золота - их спеканием при высоких температурах.

В работе изучено влияние носителя (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) на стабильность кластеров золота в различных средах: 1) в СО и О<sub>2</sub>; 2) в парах воды, которые существенно влияют на активность золотых катализаторов и 3) в вакууме. Охарактеризован наночастиц золота, полученных распылением металла на планарные оксидные подложки в вакууме, проводилось методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и атомно-силовой микроскопии (АСМ). Степень спекания частиц золота определялась по

изменению интенсивности фотоэлектронной линии Au4f. При постоянном покрытии золота, чем меньше средний размер нанесенных частиц, тем больше интенсивность характеристической линии.

Было обнаружено, что термическая стабильность наночастиц золота существенно зависит от природы оксидного носителя. На Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> спекание протекает значительно легче по сравнению с Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Температура спекания на Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> слабо зависит от состава газовой среды: агломерация частиц во всех трех средах (CO, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O) и в вакууме наблюдается при T ≥ 650-700°C. В случае Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> температура спекания зависит от состава газовой фазы: в H<sub>2</sub>O или CO спекание наблюдается при T ≥ 100-200°C, а в O<sub>2</sub> или вакууме при T ≥ 300°C. Спекание в H<sub>2</sub>O или CO (в средах, в которых спекание протекает более эффективно) сопровождается частичным восстановлением Fe<sup>3+</sup> в Fe<sup>2+</sup>.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что мобильность атомов золота на поверхности Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ниже по сравнению с Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и причиной агломерации частиц золота на поверхности Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при низких температурах, по всей видимости, является способность носителя восстанавливаться.

Работа поддержана грантом NWO, номер проекта 047.015.003 и грантом совета молодых ученых Института Катализа СОРАН.

## Литература

1. M. Haruta, N. Yamada, T. Kobayashi, S. Iijama, J. Catal. 115 (1989) 301.
2. M. Valden, X. Lai and D.W. Goodman, Science 281 (1998) 1647.
3. Ruud Grisel, Kees-Jan Weststrate, Andrea Gluhoi and Bernard E. Nieuwenhuys, Gold Bulletin 35/2 2002 39-45.
4. Markus M. Schubert, Stefan Hackenberg, Andre C. van Veen, Martin Muhler, Vojtech Plzak, and R. Jurgen Behm, J. Catal. 197 (2001) 113-122.
5. Sh.K. Shaikhutdinov, R. Meyer, M. Naschitzki, M. Baumer, and H.-J. Freund, Catal. Lett. 86 (2003) 211-219.
6. M. Haruta, Catalysis Today. 36(1):153-166, 1997.

# ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОРОДНЫХ ФОРМ НА ПОВЕРХНОСТИ МАССИВНОГО ЗОЛОТА МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

**Стадниченко А.И., Боронин А.И.**

Институт катализа имени Г.К. Борескова СО РАН, пр. акад. Лаврентьева, 5,  
630090 Новосибирск

*E-mail: [stad@catalysis.nsk.su](mailto:stad@catalysis.nsk.su)*

Для реакций полного и парциального каталитического окисления широко используются металлы группы Ib (в основном, серебро и медь) в качестве активного компонента катализаторов. Золото в этом ряду до недавних пор не использовалось, так как считалось неактивным и не сорбирующим кислород на поверхности. Однако в последнее время надежно показано, что высокодисперсное золото, нанесенное на оксиды переходных металлов, обладает уникально высокой каталитической активностью в реакциях парциального и полного окисления. Природа связи, структура и состояние адсорбированного кислорода на поверхности золота не установлены не только вследствие отсутствия интереса к золоту ранее, но и из-за невозможности эффективного применения современных спектральных методов анализа поверхности, таких как РФЭС, УФЭС, ДМЭ, ЭОС, и других, к исследованию кислородных форм на высокодисперсных нанесенных катализаторах. Для того, чтобы детально исследовать природу связи кислорода на поверхности золота с применением спектральных методов, необходимо использование массивных образцов, но в этом случае совершенно необходимо найти пути эффективной активации системы «кислород-золото». В данной работе нами был применен широкий спектр различных методов активации кислорода – как физических (активация кислорода микроволновым разрядом, атомизация кислорода), так и химических (газовые смеси  $\text{NO}+\text{O}_2$ ,  $\text{CO}+\text{O}_2$  и  $\text{NO}_2$ ).

Эксперименты были проведены на электронном спектрометре «VG ESCALAB HP» на поликристаллической фольге чистотой 99,99%. При проведении экспериментов на уровне чувствительности метода РФЭС примесей и загрязнений обнаружено не было. В ходе экспериментов в камере предварительной подготовки поверхность золотой фольги подвергалась воздействию различных сред с варьированием большого числа параметров (температура, давление газов, состав газовых смесей, время экспозиции, накал нити атомизатора, частота микроволнового разряда и т.д.). Полученные кислородные покрытия были охарактеризованы методами РФЭС и ТПД. Каталитическая активность полученных форм кислорода тестировалась титрованием

потоками CO, H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> при различных температурах как в камере предварительной подготовки, так и в режиме “in situ”.

Применение всей совокупности указанных методик генерации кислорода на поверхности золота позволило изучить полный набор форм адсорбированного кислорода на поверхности золота: от минимальных покрытий порядка четверти монослоя до оксидных пленок толщиной 80 Å. Были установлены оптимальные условия для получения адсорбированного кислорода как физическими методами активации (атомизация на раскаленной Pt-нити, микроволновый разряд O<sub>2</sub> в газовой фазе), так и химическими (воздействие газовых смесей NO+O<sub>2</sub>, CO+O<sub>2</sub>, воздействие кислородгенерирующего газа NO<sub>2</sub>). С применением методов рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и термодесорбции было показано многообразие форм кислорода на поверхности массивного золота и изучены условия их образования, термостабильность и реакционная способность. Было показано, что газовая смесь NO+O<sub>2</sub> и агрессивный газ NO<sub>2</sub> приводят к наиболее мягкому воздействию на поверхность золота: одновременно с адсорбцией NO наблюдается образование на поверхности Au адсорбированного кислорода ( $E_{\text{св}}(\text{Au}4f) = 84,5$  эВ,  $E_{\text{св}}(\text{O}1s) = 530,0$  эВ), десорбирующегося при  $T_{\text{дес}} = \sim 370$  К. Применение методики атомизации кислорода на раскаленной Pt-нити привело к образованию на поверхности золота адсорбированного кислорода в составе двумерного оксида золота ( $E_{\text{св}}(\text{Au}4f) = 84,5$  эВ,  $E_{\text{св}}(\text{O}1s) = 529,4$  эВ,  $T_{\text{дес}} = 508$  К). Увеличение времени воздействия атомарного потока кислорода показало возможность формирования трехмерного оксида золота Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. В случае микроволновой активации кислорода поверхность золота легко окисляется с образованием трехмерной оксидной пленки Au<sub>2</sub>O<sub>3</sub> толщиной 50-80 Å ( $E_{\text{св}}(\text{Au}4f) = 85,5$  эВ,  $E_{\text{св}}(\text{O}1s) = 530,0$  эВ,  $T_{\text{дес}} = 550$  К). При этом было установлено, что происходит образование как адсорбированного кислорода на поверхности оксида ( $E_{\text{св}}(\text{O}1s) = 528,9$  эВ), так и его локализация в интерфейсном слое оксид-металл ( $E_{\text{св}}(\text{O}1s) = 532,1$  эВ).

Установлено, что полученный во всех формах атомарный кислород на поверхности золота обладает высокой реакционной способностью в реакции окисления CO ( $\chi \approx 0,01$ ) уже при комнатных температурах. Реакционная способность адсорбированного кислорода по отношению к этилену в несколько десятков раз ниже. Было установлено, что она заметно повышается при увеличении температуры. Наименьшая каталитическая активность адсорбированного кислорода была выявлена по отношению к водороду.

# ГОМОМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН В МОЛЕКУЛАХ СО НА РОДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

**Бреева Н.В. Жаворонкова К.Н.**

РХТУ им. Д.И. Менделеева, Москва

*[n\\_breeva@mail.ru](mailto:n_breeva@mail.ru)*

Настоящая работа посвящена изучению активности в реакции гомомолекулярного изотопного обмена в молекулах СО:  $^{12}\text{C}^{18}\text{O} + ^{13}\text{C}^{16}\text{O} = ^{13}\text{C}^{18}\text{O} + ^{12}\text{C}^{16}\text{O}$  родиевых катализаторов: 0,1%Rh-0.4%Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(КНТР-2), 0.1%Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5%Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 10%Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и чистого носителя  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в интервале температур от -20 до +400°C. Катализаторы (0.1%Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5%Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 10%Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) готовили пропиткой по влагоемкости  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> водным раствором нитрата родия марки ч. с последующим выдерживанием влажных гранул в течение суток, сушкой при 110°C и термообработкой при 500°C в течение 2х часов. Все катализаторы перед исследованием гомообмена восстанавливали в водороде при 200°C и подвергали стандартной вакуумной обработке: откачке при температуре 400°C до остаточного давления 10<sup>-6</sup>мм рт.ст. Характеристики катализаторов представлены в табл.1

Таблица 1.

Характеристики катализаторов.

Катализатор	S <sub>уд</sub> м <sup>2</sup> /г	Поверх- ность металла м <sup>2</sup>	Удельная по- верхность ме- талла м <sup>2</sup> /г	Дисперс- ность D <sub>m</sub>	Средний диаметр частиц d <sub>vs</sub> А
0,1%Rh-0.4%Pt/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	140	0.14	1.14	0.5	11
0.1%Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	140	0.07	0.82	2.47	5
5%Rh-/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	140	0.16	2.4	0.11	79
10%Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	140	0.4	5.75	0.13	70

Результаты исследования зависимости удельной каталитической активности ( $K_{уд}$ ) родиевых катализаторов и носителя  $Al_2O_3$  от температуры представлены на рис.1 в координатах уравнения Аррениуса.

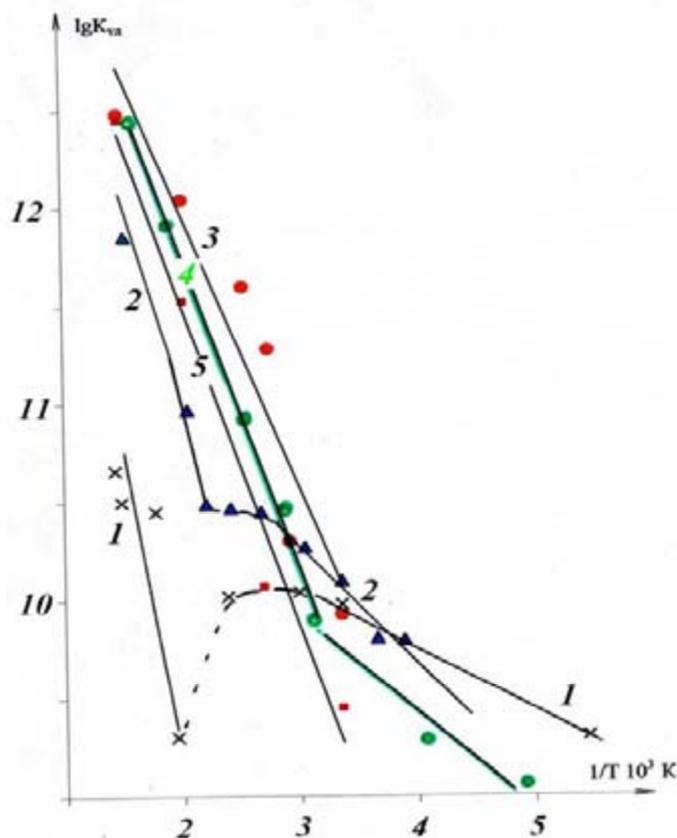


Рис.1.  
Зависимость  $K_{уд}$  от температуры для родиевых катализаторов.  
1— $\gamma-Al_2O_3$ ; 2—КНТР-2; 3—10%Rh/  $\gamma-Al_2O_3$ ;  
4—5%Rh/  $\gamma-Al_2O_3$ ; 5—10%Rh/  $\gamma-Al_2O_3$  (при проведении опытов в сторону понижения температуры).

Температурные зависимости  $K_{уд}$   $Al_2O_3$  и КНТР-2 имеют сходный характер: наблюдаются две области протекания обмена — низкотемпературная и высокотемпературная. Однако, для КНТР-2 низкотемпературная область плавно переходит в высокотемпературную, а для  $Al_2O_3$  на температурной зависимости имеется провал при  $+250^\circ C$ , где  $K_{уд}$  меньше  $K_{уд}$  КНТР-2 в 54 раза. В отличие от КНТР-2, где существует низкотемпературная область обмена вследствие сильного влияния носителя на малое

количество металла, на 0.1% Rh/  $Al_2O_3$  и 5% Rh/  $Al_2O_3$  низкотемпературная область выражена гораздо слабее, а на 10% Rh/  $Al_2O_3$  — отсутствует.

На основе исследования кинетики обмена и адсорбции CO высказано предположение о высокотемпературном механизме обмена: механизм является ассоциативным, обмен протекает между двумя линейно хемосорбированными на атомах родия молекулами CO, и элементарный акт взаимодействия между ними является лимитирующей стадией обмена (механизм Ленгмюра-Хиншельвуда).

Предположено, что низкотемпературный обмен ( $-16 - +100^\circ C$ ) на КНТР-2 протекает по ассоциативному механизму, с участием дикарбониллов, адсорбированных на частично окисленных центрах  $Rh^+$ , возникших под действием электронно-акцепторных центров носителя  $Al_2O_3$

## ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА НА Pt/(Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>)<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>O<sub>2-y</sub> КАТАЛИЗАТОРЕ

**Иванова Ю.А., Пинаева Л.Г., Садовская Е.М., Кузнецова Т.Г., Садыков В.А.**

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

пр. Лаврентьева, 5, 630090, Новосибирск

E- mail: [ivanova@catalysis.nsk.su](mailto:ivanova@catalysis.nsk.su)

Использование платиновых катализаторов на основе твердых растворов оксидов церия и циркония различного состава позволяет проводить реакцию парциального окисления метана (ПОМ) в синтез-газ с достаточно высокой конверсией и селективностью при миллисекундных временах контакта [1]. Выявление детального механизма реакции и построение на его основе нестационарной кинетической модели является необходимым условием для корректного моделирования процесса, особенно пусковых и переходных режимов. Протекание нескольких параллельных и последовательных реакций (окисление метана, паровая конверсия СО и метана, окисление СО и водорода) как с участием Pt, так и на носителе, делает сложным выделение отдельных маршрутов образования синтез-газа. Кроме того, предполагается, что ключевой стадией, определяющей как скорость окисления метана, так и селективность, является перенос кислорода от носителя к платине [2].

В данной работе нами были изучены динамические закономерности протекания реакции ПОМ и паровой конверсии СО как на флюоритоподобных носителях (Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>)<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>O<sub>2-y</sub> различного состава, так и Pt катализаторах на их основе с использованием метода отклика. Для выявления механизма активации кислорода, а также проведения оценок скоростей отдельных стадий реакции, протекающих с его участием, были выполнены эксперименты в варианте SSITKA (Steady-State Isotopic Transient Kinetic Analysis) с использованием изотопа <sup>18</sup>O.

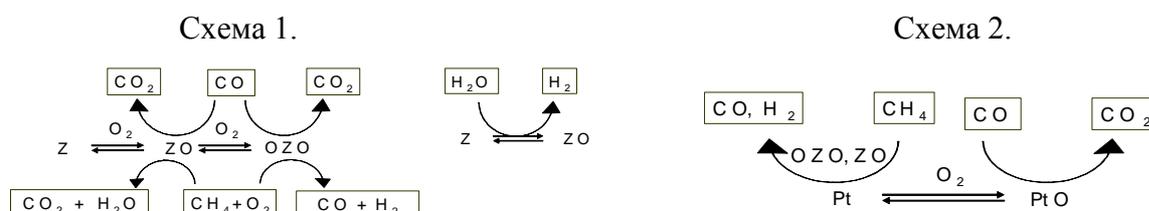
Для релаксационных экспериментов катализатор в трубчатом реакторе предварительно окислялся или восстанавливался, а затем анализировался переход в стационарное состояние в реакционной смеси состава 4.6%CH<sub>4</sub>(+ 2.2%O<sub>2</sub>) в He или 2.2% CO(+2.2%H<sub>2</sub>O) в He при 650<sup>0</sup>С и времени контакта (τ) 0.01 с. В изотопных экспериментах сначала достигалось стационарное состояние в токе 2%<sup>16</sup>O<sub>2</sub> + Ar, а затем смесь ступенчато менялась на 2%<sup>18</sup>O<sub>2</sub> + Ar. Температура варьировалась от 650<sup>0</sup>С до 850<sup>0</sup>С, τ составляло 0.03 с.

Было показано, что на поверхности как чистого носителя  $\text{CeZrO}_2$ , так и промотированного La, существуют два типа окисленных центров, различающихся кислородным окружением (схема 1). В присутствии катионов La заметно снижается общее количество поверхностного кислорода, способного окислять CO, что объясняет появление последнего в продуктах окисления метана на носителе (табл. 1).

Таблица 1. Влияние добавления La и Pt на каталитическую активность образцов в реакции ПОМ

Образцы	Конверсия $\text{CH}_4$ , %	Селективность CO, %	$\text{H}_2/\text{CO}$
$\text{CeZrO}_2$	23	0	-
$\text{CeZrLaO}_2$	26	2	26-32
1.4%Pt/CeZrLaO <sub>2</sub>	77	76	2.5

Образец катализатора, промотированный Pt, гораздо более активен и селективен в реакции ПОМ по сравнению с носителем (таб. 1). Активация  $\text{CH}_4$  с последующим образованием CO и  $\text{H}_2$  протекает на восстановленных центрах платины без присутствия  $\text{O}_2$  в газовой фазе благодаря быстрому переносу кислорода от носителя к кластерам Pt. В случае присутствия окисленных центров платины CO быстро окисляется до  $\text{CO}_2$ . Математическая обработка полученных данных позволила нам сделать оценки констант скоростей основных стадий, а также определить энергии активации констант стадий взаимодействия кислорода с Pt и носителем и коэффициентов диффузии кислорода по поверхности и в объеме носителя.



Работа частично поддерживалась проектом МНТЦ 2529

## Литература

1. S.N. Pavlova, N. N. Sazonova, J. A. Ivanova, V. A. Sadykov, O. I. Snegurenko, V. A. Rogov, I. A. Zolotarskii, E. M. Moroz, Catal. Today. 91-92, 299 (2004)
2. P. Pantu, K. Kim, G.R. Gavalas, Applied. Catalysis . A: General 193, 203 (2000).

## CONTROLLING THE DISTRIBUTION OF $\text{H}_2\text{PMo}_{11}\text{CoO}_{40}^{5-}$ INSIDE $\text{CoMo-Al}_2\text{O}_3$ CATALYST BODIES USING SPATIALLY RESOLVED SPECTROSCOPIC TECHNIQUES

**J.A. Bergwerff, L.G.A. van de Water, T. Visser, K.P. de Jong, B.M. Weckhuysen**

Department of Inorganic Chemistry and Catalysis, Debye Institute, Utrecht University, Sorbonnelaan 16, 3584 CA, Utrecht, The Netherlands

In the industrial preparation of supported catalysts, pore volume impregnation generally is the method of choice. For instance, in the preparation of industrial  $(\text{Co})\text{MoS}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  hydrodesulphurization (HDS) catalysts, a solution containing Co-, and Mo-complexes is applied to mm-sized  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bodies, after which drying and sulphidation is carried out. A homogeneous distribution of metal-complexes over the catalyst bodies is generally desired for optimal efficiency of the final catalyst.<sup>1</sup> Furthermore, the activity of the  $(\text{Co})\text{MoS}_2$  phase, achieved after sulphidation, is dependent on the nature of the Mo and Co-complexes present on the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  support after drying. The application of Raman microscopy makes it possible to monitor both the distribution and the nature of Mo-complexes during the preparation of these  $\text{CoMo}/\text{Al}_2\text{O}_3$  catalyst bodies.<sup>2</sup> By using a specially developed UV-Vis-NIR microspectroscopy set-up, the coordination of Co-complexes at different positions

inside the catalyst bodies can be monitored at the same time.<sup>3</sup> In this way, the physicochemical processes that occur during the preparation of these systems can be studied in great detail.

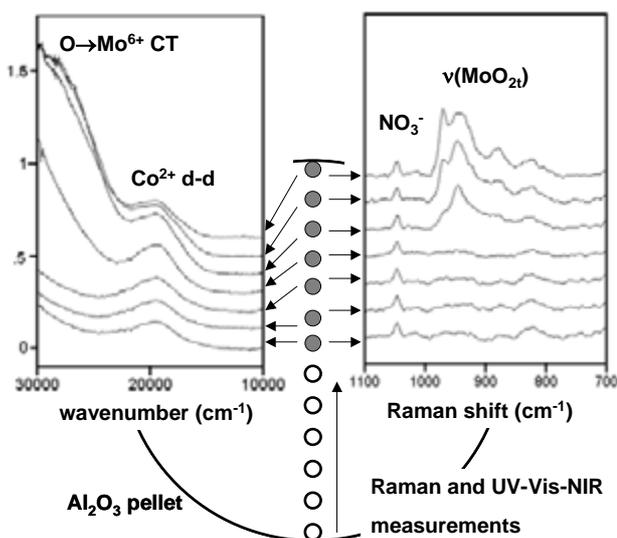


Figure 1. Lay out of a spatially resolved Raman- and UV-Vis-NIR measurement on an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  pellet, 15 min after impregnation with a  $\text{H}_2\text{PMo}_{11}\text{CoO}_{40}^{5-}$  solution.

In recent years, the application of heteropolyanions, containing both Co and Mo, as precursors for (Co)MoS<sub>2</sub> catalysts, has been studied by a number of authors.<sup>4,5</sup> Complexation of Co in these systems would prevent incorporation of Co<sup>2+</sup> into the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, while Co and Mo are kept together throughout the preparation, maximizing the promoting effect of the latter. However, the stability of a Keggin-type H<sub>2</sub>PMo<sub>11</sub>CoO<sub>40</sub><sup>5-</sup> complex after impregnation onto an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> support was found to be a problem. In this study, the presence of this complex inside the pores of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pellets was monitored using the aforementioned spectroscopic techniques throughout the preparation process. After impregnation of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bodies with a H<sub>2</sub>PMo<sub>11</sub>CoO<sub>40</sub><sup>5-</sup> solution, the disintegration of the heteropolyanion and the consecutive independent transport of Mo and Co-complexes was observed. However, by addition of extra phosphate and citrate to the impregnation solution, it was found possible to form the desired complex inside the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pellets. Furthermore, by varying the composition of the impregnation solution, the aging time and the drying conditions, control on the distribution of the heteropolyanion inside the catalyst pellets was obtained. This approach yields interesting possibilities for the design of HDS catalyst bodies with different functionalities within a single catalyst body. Summarizing, this study illustrates, how insights obtained using spatially resolved spectroscopic techniques, can be used to come to a more controlled preparation of supported catalyst bodies.

#### References:

1. G. Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp, Preparation of Solid Catalysts, Wiley-VCH, Weinheim (1999).
2. J. A. Bergwerff, T. Visser, R. G. Leliveld, B. A. Rossenaar, K. P. de Jong, B. M. Weckhuysen, J. Am. Chem. Soc., 126 (2004) 14548.
3. L. G. A. Van de Water, J. A. Bergwerff, T. A. Nijhuis, K. P. de Jong, B. M. Weckhuysen, J. Am. Chem. Soc., accepted
4. A. Griboval, P. Blanchard, L. Gengembre, E. Payen, M. Fournier, J. L. Dubois, J. R. Bernard, J. Catal., 188 (1999) 102.
5. C. I. Cabello, I. L. Botto, H. J. Thomas, Appl. Catal. A-Gen., 197 (2000) 79.

## ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СОСТОЯНИЯ РУТЕНИЯ В КАТАЛИЗАТОРАХ Ru/MO<sub>x</sub> (MO<sub>x</sub> = MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>) МЕТОДОМ РФЭС

**Ларичев Ю.В., Мороз Б.Л., Бухтияров В.И.**

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

факс: (+7-3832) 342453, e-mail: [larichev@catalysis.nsk.su](mailto:larichev@catalysis.nsk.su)

Системы, содержащие металлический рутений на поверхности различных носителей, обладают каталитической активностью по отношению к синтезу аммиака [1]. Характер изменения активности этих систем в зависимости от природы носителя (Ru/MgO > Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> > Ru/SiO<sub>2</sub>) часто объясняют различным электронным состоянием Ru на поверхности носителей кислотной и основной природы. Настоящая работа посвящена изучению электронного состояния рутения в системах Ru/MO<sub>x</sub> (MO<sub>x</sub> = MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>) методом РФЭС. Особое внимание уделялось получению спектральной информации, относящейся к начальному (истинному химическому) состоянию рутения, для чего выяснялось наличие или отсутствие в изучаемых системах эффектов конечного состояния, таких как дифференциальная подзарядка, обусловленная разной проводимостью нанесенного Ru и носителя.

Образцы 5% Ru/MO<sub>x</sub> готовили пропиткой носителя ацетоновыми растворами Ru(OH)Cl<sub>3</sub> или Ru(асас)<sub>3</sub> и восстанавливали водородом при 450°C в течение 6 ч. Перед измерением РФЭ спектров образцы дополнительно обрабатывали водородом в камере спектрометра при 350°C.

Показано, что значительный вклад эффекта дифференциальной подзарядки имеет место только в случае систем на основе оксида магния, приводя к отрицательному сдвигу значений энергии связи ( $E_{св}$ ) Ru3d<sub>5/2</sub> для образцов Ru/MgO по сравнению с массивным металлом. Обнаружено, что значения  $E_{св}$  Ru3d<sub>5/2</sub>, измеренные для систем Ru/MO<sub>x</sub> и скорректированные на величину дифференциальной подзарядки (в случае Ru/MgO) не зависят от природы носителя, размера частиц Ru и наличия примеси ионов Cl<sup>-</sup> в образце и составляют 280.5-280.7 эВ. В докладе обсуждаются причины сдвига значения  $E_{св}$  Ru3d<sub>5/2</sub>, найденного для систем Ru/MO<sub>x</sub>, по сравнению с системой Ru/C или массивным рутением ( $E_{св} = 280.2$  эВ).

Из результатов данной работы следует, что значительно более низкая активность систем Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Ru/SiO<sub>2</sub> в синтезе аммиака по сравнению с Ru/MgO вряд ли может вызываться различием в электронном состоянии рутения. В связи с этим в докладе рассматриваются альтернативные объяснения наблюдаемому экспериментально порядку изменения активности Ru катализаторов в синтезе аммиака в зависимости от носителя.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (№№ 02-03-32681 и НШ-2287.2003.3). Ю.В.Л. благодарит Международный благотворительный научный фонд им. К.И. Замараева за финансовую поддержку его работы.

### **Литература**

1. Aika K., Shimazaki K., Hattori Y., Ohya A., Ohshima S., Shirota K., Ozaki A. // J. Catalysis. 1985. V. 92. P. 305.

## NMR IMAGING AS A METHOD TO STUDY CATALYSTS AND CATALYTIC PROCESSES *IN SITU*

**Lysova A.A.<sup>a,b,c</sup>, Koptuyug I.V.<sup>a</sup>, Kulikov A.V.<sup>b</sup>, Kirillov V.A.<sup>b</sup>,  
Sagdeev R.Z.<sup>a</sup>, Parmon V.N.<sup>b,c</sup>**

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

<sup>b</sup>Boreskov Institute of Catalysis, acad. Lavrentiev Pr. 5, Novosibirsk 630090, Russia,

<sup>c</sup>Novosibirsk State University, Pirogov St. 2, Novosibirsk 630090, Russia,

*E-mail:* [lysova@tomo.nsc.ru](mailto:lysova@tomo.nsc.ru)

In the last few years nuclear magnetic resonance imaging (MRI) based on the principles of nuclear magnetic resonance (NMR) seems to be a very promising method for the investigation of the porous structure and material properties as well as the physical-chemical processes which take place in the porous objects (for example, sorption and desorption). However, the potential of MRI in the field of chemical engineering and catalysis is to a great extent unexplored. At the same time this method allows one to obtain the data concerning all important components of an operating catalytic reactor: the structure of the liquid and gas flow, the structure of the catalyst bed, the liquid phase distribution in the catalyst bed, the reagent and product distribution. The possibility to detect NMR signal not only of <sup>1</sup>H nucleus but of other nuclei makes extremely promising the application of a multinuclear MRI to the *in situ* investigation of the redistribution of the active component in the support pellet during the preparation of the supported catalyst.

Our work demonstrates that MRI can be successfully employed to study *in situ* the distribution of liquid phase as well as reagent and product inside the catalyst pellet and bed in an operating trickle-bed reactor. For the first time the oscillations of the liquid front propagation into the pellet accompanied by the temperature oscillations were revealed by the direct *in situ* method. These oscillations characterizing an exothermic catalytic hydrogenation complicated by a phase transition “liquid-gas” appear as a result of the differences in the rates of the heat and mass transfer processes and phase transitions.

The peculiarities of the liquid phase distribution in the catalyst bed in the course of an exothermic catalytic hydrogenation under different conditions of the reagent supply in the reactor were also studied. The differences in the liquid phase distribution in the catalyst bed in the case of the liquid reagent supply to the dry and to the wetted catalyst bed were revealed.

The existence of the partially wetted pellets in the catalyst bed which can be potentially responsible for the appearance of hot spots in the reactor was visualized by MRI. The possibility to obtain spectroscopic information by MRI was used to study the reagent and product distribution in the catalyst bed in the course of an exothermic catalytic hydrogenation.

Recently we have shown the principal possibility to image the solid state by the detection of the NMR signal of  $^7\text{Li}$ ,  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{27}\text{Al}$ ,  $^{29}\text{Si}$ ,  $^{31}\text{P}$  and  $^{51}\text{V}$  nuclei without using the solid state NMR techniques (magic angle spinning, application of the special pulse sequences and strong gradients of magnetic field). The image of solid phase can be obtained using a common MRI instrument intended to study liquid phase by MRI that earlier has been considered as practically impossible. These results open a new possibility to apply a solid state MRI in the field of catalysis and chemical engineering, in particular for studying the structure of the catalyst bed, filtration of solid granular materials through the catalyst bed, preparation of supported catalysts.

We have carried out the experiments to study the dynamics of the impregnation of the  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  pellet with a  $\text{H}_3\text{PO}_4$  solution in which a  $^{31}\text{P}$  NMR signal of liquid phase penetrating in the pellet was detected. The results obtained are important for the understanding of the basis of a hydrodesulphurization catalyst preparation because in the course of the preparation of these Co (Ni)- and Mo-containing supported catalysts phosphorous acid is used as a ligand forming a complex with Mo to achieve a homogeneous distribution of Mo in the support. It was revealed that transport of  $\text{H}_3\text{PO}_4$  in the pellet is significantly slower than diffusion process because of the strong interaction of phosphorous acid in the impregnation solution and the surface of support. The possibility to apply a multinuclear solid state MRI for studying the distribution of phosphates in the support pellet in the solid phase after drying of the pellet was shown. The correlation between the distribution of phosphate in the support pellet in liquid phase during the impregnation process and in solid phase after drying of the pellet was revealed. The redistribution of active component in the support pellet during the preparation of the supported platinum catalysts in the course of the impregnation with a  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  solution was studied by  $^{195}\text{Pt}$  MRI.

These experiments demonstrate the possibility to use a multinuclear MRI and a solid state MRI for studying the preparation of supported catalysts.

### **Acknowledgements**

This work was supported by the grants from RFBR-NWO (03-03-89014-NWO, 047.015.006), CRDF (RU-C1-2581-NO-04), SB RAS (integration grants 41, 166), the Russian President's program of support of the leading scientific schools (NSch-2298.2003.3) and the Scientific program "Russian Universities".

## NEW MODEL SUPPORTED OXIDE CATALYSTS SUITABLE FOR STM / XPS STUDIES

**Nartova A.V., Kvon R.I., Beck I.E., Loginov B.A.<sup>1</sup>, Bukhtiyarov V.I.**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia

<sup>1</sup>Alikhanov Institute of Theoretical and Experimental Physics RAS, Moscow, Russia

*E-mail: [nartova@catalysis.nsk.su](mailto:nartova@catalysis.nsk.su)*

To improve the industrial catalysts the fundamental investigations by Surface Science methods are of the great importance yet demanding the special efforts to conform to methodical restrictions of physical techniques. The earliest and most simple objects for combined Scanning Tunneling Microscopy (STM) / X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) studies were the single crystals and/or foils – treated as model of active component of catalysts. At present the researchers put the particular emphasis to another kind of the model samples – metal particles deposited on the surface of the monocrystalline oxide or oxide film on single crystal substrate [1, 2]. The extensive studies of Metal-Support Interaction, active component particle morphology and size distribution, and sintering processes are reported for such systems.

However even more complicated catalyst models are in need to study properly the particle dispersion changes, i.e. that of more realistic surface roughness thus representing topography of porous oxide supports. Then to “shallow” the Material Gap we developed the original procedure to prepare the model alumina supports consisting of thin oxide films at the surface of argon etched conducting foil [3-5]. To distinguish the rather small metal particles from the particle-like support peculiarities of the similar shape and size we have developed ad hoc approaches and special procedures of scan acquisition and processing [5].

Ag and Pt alumina supported catalysts were prepared by the metal vacuum vapour deposition [3, 4] and studied by STM and XPS. The alteration of the preparation conditions expectedly resulted in different particle size distribution readily detected by STM. However, both experimental techniques reveal that sintering of smaller metal particles occurs during the deposition. The reason is probably rather high mobility of “hot” atoms at the surface of our model samples during deposition and low density of specific support sites for particle immobilization. This fact somewhat depreciates STM investigations as the preparation of high dispersion supported catalysts with narrow particles size distribution becomes questionable – at least when metal vapor deposition is employed.

Thermal stability of alumina supported Pt sample had been tested at 470K by 20 min. annealing in vacuum. The XPS analysis shows platinum particles to sinter at these conditions. STM analysis (comparison of particle size distribution histograms before and after heating) indicates that the particles migration is likely the main mechanism of the sintering.

Thus thermal stability experiments (both during preparation and thermal treatment) show that surface of our model samples lacks of specific site for particles immobilization then allowing the metal particles to migrate easily. To prepare the stronger anchored metal particles we have used the chemical methods of deposition. Platinum had been deposited at the surface of the model support by (1) impregnation and (2) adsorption from  $\text{Pt}(\text{NO}_3)_4$  aqueous solution with subsequent reduction in hydrogen (1 bar, ~ 500K, 2 hours). XPS shows Pt load is larger than that achieved by metal vapor deposition. Alumina support is strongly modified by surface hydroxyl groups (O/Al ratio rises from 1.5 to ~3). STM measurements are in progress.

The developed methodology of combined STM / XPS study of specially constructed model oxide supported catalysts proves to be capable to detect the changes of particle size distribution, particle localization over the support surface and to investigate the influence of the support nature and morphology on the thermal and catalytic stability of active component. Really challenging the surface science researchers, the use of the model supports with rather rough surface, “wet chemistry” preparation methods as well as other kinds of the support modification are believed to be most promising way to investigate the details of metal-support interaction in the model and commercial catalysts.

**Acknowledgements:** This work is kindly supported by CRDF grant NO-008-X1, RFBR grant 03-03-32297 and NWO – RFBR 2002 under grant 047.015.003 / 03-03-89012.

## References

1. Wodiunig S., Keel J.M., Wilson T.S.E., Zemichael F.W., and Lambert R.M. // *Catalysis Letters*. 2003. Vol. 87. Nos. 1-2, p. 1 – 5.
2. Heemeier M., Stempel S., Shaikhutdinov Sh.K., Libuda J., Baumeier M., Oldman R.J., Jackson S.D., Freund H.-J. // *Surf. Sci.* 2003. Vol. 523, p. 103 – 110.
3. Nartova A.V., Kvon R.I.//*Chemistry for Sustainable Development*, 2003 v. 11, p. 209-214.
4. Nartova A.V., Kvon R.I.//*Kinetics and Catalysis*. – 2004. v. 45, No 5, p. 730-734.
5. Nartova A.V., Kvon R.I., Vovk E.I., Bukhtiyarov V.I., *Methodical Aspects of STM Measurements of Non-Uniform Surface Conductive Samples – Model Oxide Supported Metallic Catalysts*. (Accepted to Review RAS: physical series.)

# ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АНИОН-РАДИКАЛОВ $O_2^-$ В КАЧЕСТВЕ ТЕСТОВ ДЛЯ ХАРАКТЕРИЗАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ

**Мезенцева Н.В., Садыков В.А., Бедило А.Ф., Володин А.М.**

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

*E-mail:* [mnv@catalysis.nsk.su](mailto:mnv@catalysis.nsk.su)

Оксидные материалы на основе частично стабилизированного диоксида циркония и диоксида церия находят широкое применение в современной технике, электронике и химической промышленности как конструкционные материалы, твердые электролиты с кислородной проводимостью, а также катализаторы для различных процессов нефтепереработки и удаления оксидов азота из выхлопов дизельных двигателей в окислительных условиях в присутствии углеводородов. В данной работе объектами исследования являются две группы материалов: (1) материалы, содержащие отдельные наночастицы диоксида циркония (типичный размер 10-30 Å), фиксированные между алюмосиликатными слоями природных глин; (2) материалы, содержащие мезоскопические агрегаты наночастиц (~50 Å) на основе диоксида циркония.

Известно, что при адсорбции кислорода из газовой фазы Zr-содержащие системы генерируют  $O_2^-$  радикалы, тестируемые методом ЭПР. Однако, существуют и другие способы генерации радикалов  $O_2^-$  на поверхности этих систем.

Для характеристики состояния поверхности ряда наноструктурированных цирконий-содержащих катализаторов использовали методики генерации радикалов из пероксида водорода и смеси газов  $NO + O_2$ .

Адсорбция смеси  $NO + O_2$  на глины, стабилизированные наностолбиками диоксида циркония, не привела к появлению спектра ЭПР анион-радикалов  $O_2^-$ . Однако, при взаимодействии с пероксидом водорода на глинах, модифицированных различными катионами, получены концентрации анион-радикалов кислорода, намного превышающие концентрации, полученные аналогичным способом на диоксиде циркония различного фазового состава. Этот результат указывает на особенности строения наностолбиков диоксида циркония, входящих в состав столбчатых глин,

отличных от массивных образцов диоксида циркония. Так, при адсорбции смеси оксида азота и кислорода анион-радикалы кислорода образуются с участием нитрозильных комплексов. Нитрозильные комплексы наблюдаются в заметном количестве для тех образцов диоксида циркония, на поверхности которых присутствуют сильные координационно-ненасыщенные (Льюисовские) центры [1], которых нет у наноразмерных столбиков. Поэтому для данных систем и не наблюдается образования анион-радикалов кислорода из смеси  $\text{NO} + \text{O}_2$ .

Получены данные по формированию радикалов  $\text{O}_2^-$  при адсорбции смеси  $\text{NO} + \text{O}_2$  на диоксиде циркония различных структурных модификаций (кубической, тетрагональной и моноклинной). Максимальное значение концентрации парамагнитных центров получено на  $\text{ZrO}_2$  моноклинной модификации. По данным ИК, нитрозильные комплексы наблюдаются, в основном, для моноклинного диоксида циркония, у которого наибольшие искажения в координационной сфере катионов циркония.

Взаимодействие Ce-Zr оксидов с пероксидом водорода не привело к появлению спектра ЭПР радикалов  $\text{O}_2^-$ . Это связано с тем, что на поверхности оксида присутствуют в заметном количестве катионы  $\text{Ce}^{3+}$ , которые гораздо быстрее и легче, чем катионы циркония, катализируют разложение перекиси водорода, что и приводит к отсутствию заметного количества интермедиатов – анион-радикалов кислорода.

Таким образом, проведенные исследования показали, что для систем разного типа, существенно различающихся как составом, так и структурой поверхностного слоя, наблюдаются как определенный параллелизм в относительной концентрации анион-радикалов кислорода, так и существенные различия в ряде случаев. Эти факты удалось объяснить, опираясь на известные в литературе данные о природе центров поверхности изученных систем, а также на предположение о двух принципиально разных путях генерирования анион-радикалов – с участием кислотно-основной стадии взаимодействия терминальной гидроксильной группы в случае использования жидкой перекиси, и с участием нитрозильных комплексов во втором случае. Полученные результаты позволяют подойти к использованию двух указанных методик к тестированию свойств поверхности широкого круга оксидных систем с высокозарядными катионами, в первую очередь, содержащих катионы циркония.

## Литература

1. V. A. Sadykov, V. A. Matyshak, G. A. Konin. Zirconia Pillared Clays: Synthesis, Characterization and Catalytic Properties in the  $\text{NO}_x$  Selective reduction by Hydrocarbons in the Oxygen Excess. *Chemistry for Sustainable Development* **11** (2003) 249-262.

## МОДЕЛИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ В ОКСИДЕ ЦИРКОНИЯ

**Зюзин Д.А., Черепанова С.В., Мороз Э.М., Садыков В.А.**

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

[zyuzin@catalysis.nsk.su](mailto:zyuzin@catalysis.nsk.su)

Стабильной фазой оксида циркония при нормальных условиях является моноклинная, однако для производства катализаторов и носителей особое значение имеют метастабильные высокосимметричные фазы, образующиеся при низкотемпературном синтезе  $ZrO_2$ . В то же время, даже в таких условиях образование определенных модификаций оксида зависит от множества факторов: состава предшественников, способов прокаливания и охлаждения и т.д.

В настоящей работе было проведено исследование фазового состава и микроструктуры оксида циркония при прокаливании на воздухе. Исходные образцы получались осаждением раствора азотнокислого цирконила аммиаком с последующей гидротермальной обработкой при  $110^\circ\text{C}$ . Прокаливание проводилось на воздухе при температурах  $400\text{--}1000^\circ\text{C}$ . Рентгеновские дифракционные картины были получены с использованием монохроматизированного  $\text{Cu}_{K\alpha}$  излучения. Определение концентрации моноклинной фазы проводилось при помощи внешнего стандарта и по соотношению интегральных интенсивностей моноклинной и кубической фаз.

В таблице приведены данные количественного фазового анализа и размеры ОКР наблюдаемых фаз.

Таблица. Рентгенографические характеристики образцов  $ZrO_2$ , прокаленных при разных температурах

температура прокалики	моноклинная фаза			кубическая фаза	
	содержание %	$D_{111}$ , Å	$D_{202}$ , Å	содержание %	$D_{111}$ , Å
$400^\circ\text{C}$	44* (39)**	75	-	56*	75
$500^\circ\text{C}$	96 (92)	165	165	4	110
$600^\circ\text{C}$	82 (97)	190	240	18	150
$650^\circ\text{C}$	79 (99)	205	235	21	190
$750^\circ\text{C}$	96 (97)	260	260	4	
$1000^\circ\text{C}$	96 (100)	400	400	4	

\* - определено методом соотношения интегральных интенсивностей

\*\* - определено методом внешнего стандарта

Из таблицы видно, что изменения фазового состава с температурой носят немонотонный характер и неоднозначны. С одной стороны, исчезнувшая при  $500^\circ\text{C}$  кубическая фаза при  $600^\circ\text{C}$  возникает вновь в количестве  $\sim 20\%$ , а с другой –

интенсивность пиков моноклинной фазы практически не изменяется в интервале температур 500-1000°C, и в этих образцах по внешнему стандарту фиксируется ~100% моноклинной фазы. Данные комбинационного рассеяния и ИК-спектроскопии также свидетельствуют о наличии только моноклинной фазы в этих образцах.

Совокупность этих данных можно проинтерпретировать с точки зрения изменения реальной структуры образцов при их кристаллизации. Известно, что возникновение новых дифракционных пиков может быть связано с особым наноструктурным строением дисперсных материалов [1]. Моноклинную структуру  $ZrO_2$  можно рассмотреть как состоящую из чередующихся слоев кислорода и циркония, расположенных вдоль плоскости (100). Методом HRTEM было показано, что в образцах, прокаленных при 600-650°C, присутствуют полисинтетические двойники – пакеты из чередующихся вдоль этой плоскости зеркально-симметричных слоев. Для выяснения вопроса, может ли такое особое устройство частиц моноклинного оксида циркония вызывать возникновение новых пиков на дифракционной картине, была использована созданная в Институте катализа СО РАН программа расчета дифрактограмм слоистых структур. Исходными данными для моделирования являлись: распределение атомов в

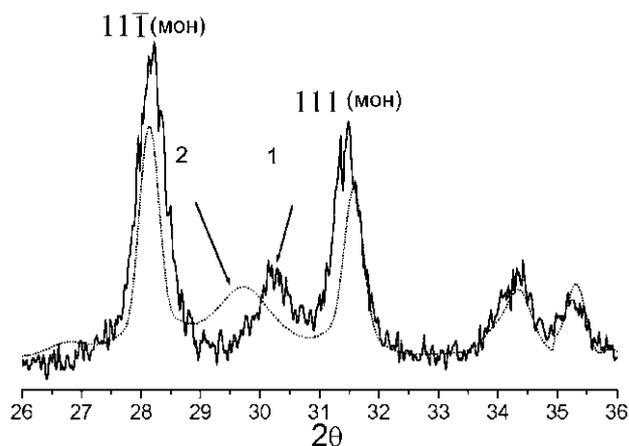


Рис. Дифрактограмма образца, прокаленного при 600°C (1) и модельная дифракционная картина (2).

двумерно упорядоченных слоях; относительное количество слоев различного типа и вероятность их чередования; размер наноструктурной частицы.

Моделирование показало, что при определенной толщине и порядке чередования «нормального» и «зеркального» моноклинных слоев в частице между пиками  $11\bar{1}$  и  $111$  моноклинной фазы возникает диффузный пик (рис.), который можно интерпретировать как пик  $111$  кубической фазы  $ZrO_2$ .

Таким образом, прогревание при температурах, больших 500°C, не изменяет фазовый состав, а приводит к формированию наночастиц моноклинной фазы, содержащих полисинтетические двойники.

## Литература

1. Tsybulya S.V., Cherepanova S.V., Kryukova G.N. Full profile analysis of X-ray diffraction patterns for investigation of nanocrystalline systems / Diffraction analysis of the microstructure of materials (Mittemejer E.J., Scardi P. Eds.), Springer-Verlag, Berlin/Heidelberg. 2004.-P.93-123.

**ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНЕСЕННОГО  
МЕТАЛЛИЧЕСКОГО КАТАЛИЗАТОРА НА ПРИМЕРЕ СИСТЕМЫ  
Pt-Re/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

**Проскура А.Г., Белый А.С.**

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН,  
г. Омск, ул. Нефтезаводская-54. *E-mail:* [sasha\\_pr@mail.ru](mailto:sasha_pr@mail.ru)

Нанесенные металлические катализаторы можно рассматривать как высокодефектные неоднородные диэлектрики. Благодаря включению высокодисперсных металлических частиц такие диэлектрики должны обладать высокими значениями диэлектрических потерь, поскольку для металлов диэлектрическая проницаемость бесконечна. Однако, как известно, с ростом дисперсности частиц их свойства по сравнению с массивным металлом значительно меняются, поскольку возрастает доля атомов, находящихся на поверхности в координационно-ненасыщенном состоянии. Как уже было установлено ранее[1], чем выше дисперсность и, как следствие, координационная ненасыщенность платины в катализаторе риформинга, тем большую селективность и активность он проявляет в ароматизации парафинов. Причем на состояние платины зачастую оказывают влияние не только условия пропитки, но и активации катализатора перед эксплуатацией. Учитывая низкое содержание платины в современных промышленных каталитических системах, большинство физических методов не могут оценивать ее состояние в реальных условиях (*in-situ*) активации и эксплуатации катализаторов.

Высокая чувствительность метода диэлектрических измерений, используемого в различных областях науки и техники, позволяет предположить о возможности использования этого метода для исследования нанесенных металлических катализаторов. Одним из достоинств является бесконтактность метода, что не вносит никаких изменений в свойства исследуемого объекта. С целью оценки чувствительности метода и определения характера отклика некоторых известных каталитических систем на переменное электрическое поле, были получены зависимости проводимости и тангенса угла диэлектрических потерь от температуры прокали и восстановления для промышленного платинорениевого катализатора ПР-71 в сравнении с алюмоокисным носителем и катализатором АП-64.

Измерения проводились в стальном реакторе, представляющем собой цилиндрический конденсатор с коаксиально расположенными электродами, между обкладками которого помещался исследуемый образец. Через предварительно

прокаленный образец пропускался осушенный до точки росы  $-80^{\circ}\text{C}$  газ (воздух или водород). Измерения были проведены с помощью серийного цифрового прибора L, C, R, tg-метра на частоте переменного тока в 1 кГц.

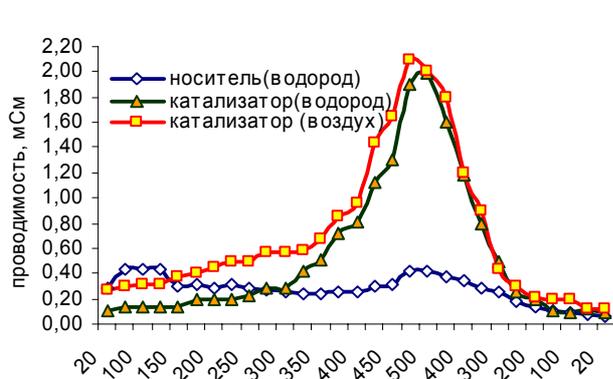


Рис. 1 Зависимость проводимости по переменному току от температуры.

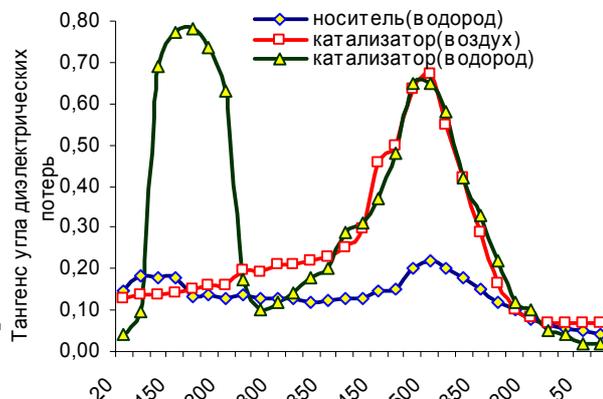


Рис. 2 Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь от температуры

Из зависимости  $\text{tg}\delta$  от температуры следует, что в ходе восстановления в интервале температур  $100\text{--}300^{\circ}\text{C}$  наблюдается значительное возрастание диэлектрических потерь, обусловленное, по-видимому, выделением воды. Совпадение кривых для катализатора ПР-71, прокаливаемого в воздухе и в водороде в области температур  $400\text{--}500^{\circ}\text{C}$  и при охлаждении в области температур от  $500$  до  $20^{\circ}\text{C}$ , свидетельствует о сохранении координационно-ненасыщенного состояния (отсутствие металлической фазы), что согласуется с данными хемосорбционных исследований. Из зависимости проводимости по переменному току от температуры следует, что прокаленный катализатор в воздушной среде обладает более высокой проводимостью в интервале температур  $20\text{--}500^{\circ}\text{C}$ , что свидетельствует о наличии физически и химически связанной воды, поскольку в интервале температур от  $500^{\circ}\text{C}$  до  $20^{\circ}\text{C}$  при охлаждении кривые практически совпадают. По постоянному току проводимость исследуемых образцов в любом состоянии и температуре (до  $500^{\circ}\text{C}$ ) отсутствует (сопротивление составляет более  $200\text{ МОм}$ ). Большая величина потерь и проводимости по сравнению с теми же величинами для носителя в области температур  $350\text{--}500^{\circ}\text{C}$  свидетельствуют о высокой подвижности зарядов в нанесенном металлическом катализаторе, даже при отсутствии металлической фазы и позволяют использовать метод диэлектрических измерений для исследования активации нанесенных металлических катализаторов и оценки состояния металла в них.

Для повышения избирательности и чувствительности метода диэлектрических измерений необходимо проводить исследования при более высоких частотах и использовать метод диэлектрической спектроскопии.

## Литература

[1] Доклады Академии наук СССР, 1989, т.305, №3 с. 648-652

**ОБРАТИМЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ Cu/ZnO  
КАТАЛИЗАТОРА СИНТЕЗА МЕТАНОЛА, НАБЛЮДАЕМЫЕ  
МЕТОДАМИ HRTEM И EXAFS**

**Пелипенко В.В., Хасин А.А., Зайковский В.И., Кочубей Д. И.,  
Юрьева Т.М.**

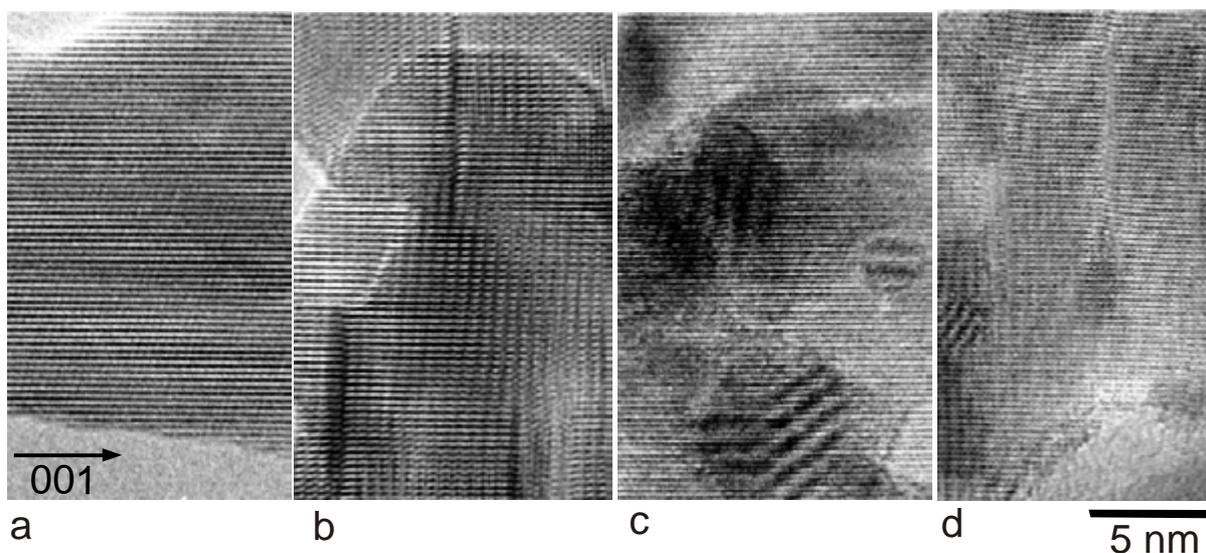
Институт катализа им. Г.К.Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

[pelipenk@catalysis.ru](mailto:pelipenk@catalysis.ru)

Катализаторы на основе меди используются в промышленных процессах синтеза метанола и паровой конверсии CO, а также проявляют активность во многих других процессах (аминирования, окисления, дегидратации и др.). Эти катализаторы активно исследуются уже несколько десятилетий, однако природа активного компонента и роль промотирующих добавок в селективности процессов превращения синтез-газа все еще остается предметом разногласий.

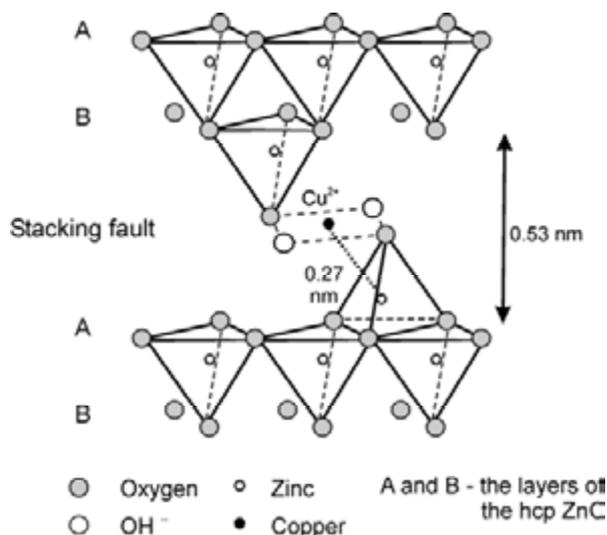
Активность Cu/ZnO катализаторов синтеза метанола соотносится с площадью поверхности частиц металлической меди, которые образуются восстановлением катионов меди из твердого раствора меди в вюрцитоподобной структуре оксида цинка.

На рисунке представлены результаты электронной микроскопии высокого разрешения Cu/ZnO катализатора в прокаленном состоянии (фрагмент "b"), в восстановленном H<sub>2</sub> при 475°K ("c") и реокисленном малой примесью кислорода при 525°K ("d"), по сравнению с оксидом цинка (фрагмент "a").



Из данных HREM видно, что поверхность Cu/Zn системы в начальном состоянии обогащена дефектами по сравнению с оксидом Zn. Эти дефекты представляют собой протяженные дефекты упаковки в направлении [002] плотной гексагональной упаковки ZnO. Расположенные в этих дефектах катионы меди стабилизированы  $\text{CO}_3^{2-}$  и  $\text{OH}^-$  анионами (анионное модифицирование оксида). Восстановление приводит к оставлению катионами меди своих позиций в дефектах и образованию металлических частиц размерами 3-5 нм (“с”), эпитаксиально связанных с поверхностью вюрцитоподобной окиси цинка. Реокисление приводит к возвращению меди в дефекты упаковки (“d”).

Данные EXAFS показывают, что медные катионы в исходной структуре твердого раствора располагаются в протяженных дефектах упаковки ZnO. Вхождение меди может быть описано внедрением  $\text{OH-Cu-OH}$  в планарные дефекты структуры окиси цинка. Предполагаемая структура показана на рисунке.



После обработки в восстановительной среде наблюдается формирование металлических частиц без примеси оксидов меди. Размер частиц, полученных из данных EXAFS, составляет 1.2-1.5 нм. Сравнение этих данных с данными, полученными из HREM, даёт право сделать вывод, что плоские частицы металлической меди диаметром 3-5 нм и толщиной 1.6 нм стабилизируются на поверхности вюрцитоподобного оксида цинка. Планарные дефекты сохраняются в процессе восстановления. Реокисление катализатора малой примесью кислорода в гелии приводит к возвращению меди в дефекты упаковки окиси цинка в виде катионов меди в плоскоквадратной кислородной упаковке. Медные катионы образуют упорядоченные, лентоподобные структуры. Обратимость в цикле восстановление-реокисление позволяет сделать вывод, что протяженные дефекты упаковки способствуют стабилизации частиц металлической меди.

# ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ МАССОПЕРЕНОСА В ПЕРЕСЕКАЮЩИХСЯ КАНАЛАХ И МИКРОРЕАКТОРАХ МЕТОДОМ $^1\text{H}$ ЯМР ТОМОГРАФИИ

**Ковтунов К.В.**

МТЦ СО РАН, Новосибирск

[kovtunov@tomo.nsc.ru](mailto:kovtunov@tomo.nsc.ru)

Хорошо известно, что в химической технологии принципиальную роль играют процессы транспорта вещества, такие как течение и фильтрация жидкостей и газов, диффузионный транспорт, перемешивание и т.д. То же относится к гетерогенному катализу, поскольку во многих типах многофазных реакторов именно процессы массопереноса определяют степень конверсии, селективность реакции, безопасность функционирования и другие важные аспекты работы реактора.

Одним из наиболее интересных направлений применения метода  $^1\text{H}$  ЯМР томографии является изучение динамики движения жидкости и газа в разнообразных объектах. Аэродинамические параметры химико-технологических аппаратов являются важнейшими факторами, определяющими эффективность прохождения всего процесса. Именно поэтому изучение динамики движения жидкости или газа в сложных системах в полной мере поможет описать и предсказать необходимую форму каналов в каталитических слоях, возможность проведения газо– или жидкофазных реакций, позволит оптимизировать структуру слоя катализатора, что существенно ускорит разработку новых каталитических реакторов.

В настоящее время широкий интерес представляет использование микрореакторов в каталитических процессах, так как для них характерны экстремально большое соотношение поверхность/объем и исключительно высокие скорости массо– и теплопереноса. Благодаря этим свойствам в микрореакторах могут безопасно протекать каталитические процессы с участием токсичных и взрывоопасных веществ, реален контроль за высокоэкзотермичными и высокоэндотермичными процессами. Микрореакторы расширяют возможности кинетических исследований и комбинаторного катализа.

В рамках данной работы были выполнены разработки новейших методик на основе метода МРТ и проведено их практическое применение для исследования процессов транспорта в геометриях нескольких типов.

Во-первых, в рамках данной работы были изучены процессы перемешивания потоков жидкостей в пересекающихся каналах. Исследования были проведены с использованием одиночного пересечения X-образной геометрии. Достоинством метода МРТ является возможность изучать процесс смешивания потоков без необходимости введения в поток каких-либо добавок-маркеров, использования двух разных жидкостей и т.п. В экспериментах с водой в X-образном пересечении получены карты скоростей воды в различных участках до, после и в области пересечения, установлен общий характер течения и продемонстрировано существование обратных потоков непосредственно за пересечением каналов. Кроме того, продемонстрировано, что методы на основе МРТ (методики на основе обмена в пространстве координат и скоростей) позволяют исследовать процесс перемешивания двух потоков, поступающих в область пересечения по двум входным каналам.

Во-вторых, были детально исследованы процессы течения жидкости и газа в микрореакторах, в которых движение флюидов происходит в каналах малого сечения неправильной формы. Показано, что характер течения газов в таких системах с малым сечением каналов существенно отличается от течения жидкостей из-за огромных отличий в коэффициентах молекулярной диффузии. Регистрация карт скоростей течения газа в каналах малого сечения методом МРТ не представляется возможной из-за значительно более низкого отношения сигнал/шум по сравнению с МРТ жидкостей. Поэтому для сопоставления характера течения жидкостей и газов применялся метод ЯМР с импульсным градиентом поля, который позволяет непосредственно получать распределения молекул по скоростям движения. При использовании ЯМР с импульсным градиентом магнитного поля получены распределения по молекулярным смещениям, которые были преобразованы в соответствующие кривые по временам удерживания. Однако эти распределения соответствуют коротким реакторным длинам ( $L=1-2$  см) и таким образом характеризуют поток в малой части реактора. Экстраполяция на большие реакторные длины показывает хорошее согласие с данными, полученными стандартными времяпролетными методиками.

# СТРУКТУРНЫЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АЛЮМОПАЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДОВ АЗОТА МЕТАНОМ

**Мохначук О.В.**

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

г. Киев, Украина

[Olegmypost@ukr.net](mailto:Olegmypost@ukr.net)

При производстве азотной кислоты образуются значительные объемы газовых выбросов, которые содержат оксиды азота. Для очистки таких выбросов на ряде азотнокислотных производств используется метод их восстановления метаном на гранулированном катализаторе АПК-2, который содержит 2% палладия.

В данной работе приведены результаты исследований по разработке методов синтеза блочных алюмопалладиевых катализаторов восстановления монооксида азота метаном. Такие катализаторы лишены основных недостатков промышленного контакта АПК-2, который в настоящее время используются на промышленных предприятиях в государствах СНГ (содержат меньшие количества активного компонента, в процессе очистки не происходит образование токсичных продуктов неполного окисления метана – монооксида углерода, формальдегида). Это достигается благодаря их сотовой структуре с малой толщиной стенок матрицы, соизмеримой с глубиной работающего слоя катализатора. Важной составляющей нанесенных на керамические матрицы катализаторов является вторичный носитель ( $Al_2O_3$ ), который развивает поверхность исходного каркаса и этим самым увеличивает дисперсность палладия и активность катализатора, соответственно.

Нами исследован процесс синтеза оксинитрата алюминия, который использовался как предшественник для формирования слоя вторичного носителя. Установлено значительное влияние условий синтеза на свойства пористой структуры вторичного носителя. Замена индивидуальных солей (нитрата и оксинитрата алюминия) их смесью и регулирование рН раствора аммиачным буфером позволяет существенно повысить удельную поверхность оксида алюминия.

По данным рентгенофазового анализа при температуре 600 °С происходит формирование кристаллической структуры оксида алюминия с размером зерен около 2нм. Ниже этой температуры прокаливания образцы рентгеноаморфны. Температурный порог термостабильности вторичного носителя в виде мелкодисперсного  $Al_2O_3$  не

превышает 800 °С. Разработан метод модифицирования оксида алюминия оксидами церия и лантана и их смесью для увеличения термической устойчивости катализаторов. Установлены аддитивный вклад оксидов редкоземельных элементов (ОРЗЭ) в повышение термостабильности вторичного носителя и большая эффективность лантана по сравнению с церием.

Кинетические исследования модифицированных оксидами церия и лантана катализаторов в реакции восстановления монооксида азота метаном показали значительно меньший спад активности данных катализаторов при повышении температуры термической обработки по сравнению с образцами, не содержащими ОРЗЭ.

Обнаружен эффект термической активации катализаторов, модифицированных оксидом лантана, который заключается в увеличении каталитической активности при повышении температуры термообработки.

Проведена оценка влияния вторичного носителя на активность палладия в изученной реакции. При увеличении концентрации оксида алюминия в составе катализатора от 0% до 17% активность сначала повышается, достигает максимума при содержании  $Al_2O_3$  1,6%, затем монотонно уменьшается. Полученная экстремальная зависимость объясняется тем, что наряду с развитием пористой структуры при увеличении содержания вторичного носителя ( $Al_2O_3$ ) происходит возрастание суммарной кислотности катализатора (подтверждено измерениями кислотности синтезированных катализаторов методом ТПДА). Это, в свою очередь, негативно влияет на скорость каталитического процесса, поскольку способствует прочному связыванию углеродсодержащих структур – продуктов диссоциации метана и накоплению их на поверхности катализатора.

Исследования катализаторов с различным содержанием активного компонента показали, что оптимальное содержание палладия в структурированных катализаторах составляет 0,5%, что существенно ниже, чем в промышленном гранулированном катализаторе АПК-2.

Расчеты показывают, что применение структурированных блочных носителей позволит уменьшить расход палладия при изготовлении катализатора очистки газовых выбросов производства азотной кислоты в 7,2 раза.

Проведены модельные испытания структурированных алюмопалладиевых катализаторов сотовой структуры, которые показали их более высокую эффективность по сравнению с традиционными – гранулированными.

# PLATINUM NANOPARTICLES ENCAPSULATED IN MESOPOROUS SILICA: PREPARATION, CHARACTERISATION AND CATALYTIC ACTIVITY

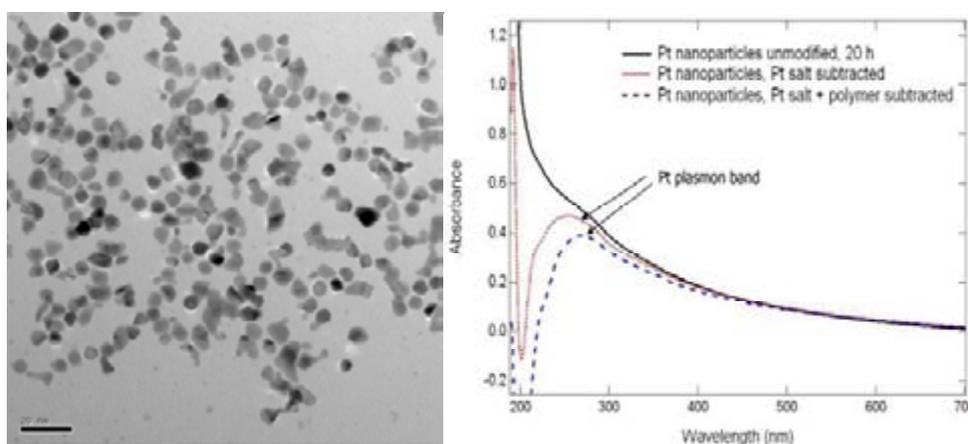
**Svatopluk Chytil<sup>1</sup>, Elisabeth Vollebakk<sup>1</sup>, Wilhelm R. Glomm<sup>1</sup>,  
John Walmsley<sup>2</sup>, Johan Sjöblom<sup>1</sup>, Edd A. Blekkan<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Department of Chemical Engineering, Norwegian University of Science and Technology (NTNU), NO-7491 Trondheim, Norway

<sup>2</sup>SINTEF Materials and Chemistry, N-7465 Trondheim, Norway

The conventional synthetic techniques for the preparation of supported noble metal catalysts, i.e. incipient wetness or impregnation methods have inherent limitations in the possibility of designing the particle size and shape. However, recently Zhu et al.<sup>1</sup> published an alternative two step procedure where the first step involves preparing metal nanoparticles which are subsequently used in the second step, synthesis of mesoporous silica. The metal nanoparticles retain their size during this synthesis. We report a similar procedure to prepare Pt nanoparticles (<10nm) supported on SBA-15 mesoporous silica. The material (Pt/SBA-15) has been characterised and tested as a catalyst in a model reaction (toluene hydrogenation).

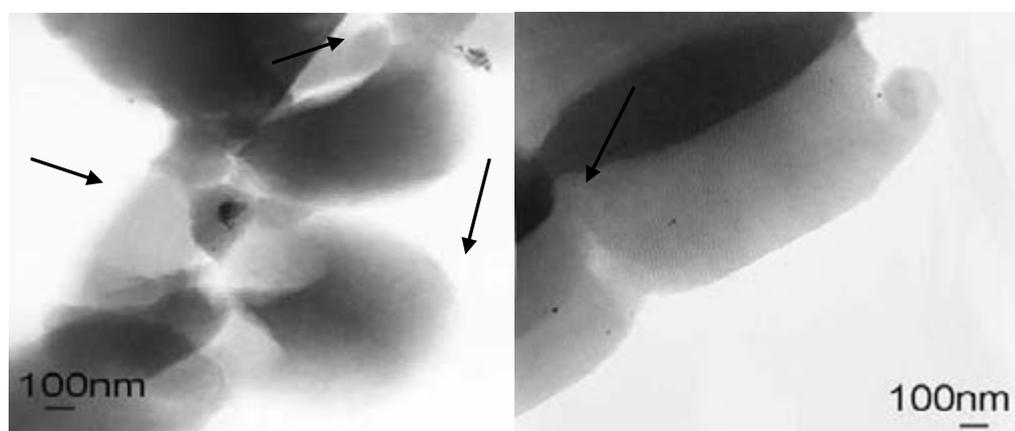
The synthesis of Pt nanoparticles by hydrogen reduction of platinum salt in aqueous solution in the presence of a capping polymer was first reported by Rampino and Nord<sup>2</sup> and further developed by Henglein et al.<sup>3</sup>. We report here for the first time the use of a triblock poly(ethylene glycole)-poly(propylene glycole)-poly(ethylene glycole) copolymer (PEG-PPG-PEG) as a capping agent and porogen in SBA-15 synthesis. The Pt nanoparticles (Pt sol), were characterized by Transmission Electron Microscopy (TEM) and UV-vis spectroscopy, shown in Fig. 1. The UV-vis spectrum exhibits the Pt plasmon band at 280nm, indicating small particle sizes, which are confirmed by the TEM image on the left (< 10 nm).



**Fig. 1. Characterization of Pt-nanoparticles.** TEM picture shown on the left. UV-visible spectrum of Pt sol is on the right side.

The Pt/SBA-15 was prepared using a similar route as Zhu et al.<sup>1</sup> but replacing the poly(ethylene oxide)-poly(propylene oxide)-poly(ethylene oxide) copolymer with the PEG-PPG-PEG copolymer as a structure-directing agent. After calcination at 550 °C the product was characterized by XRD, nitrogen adsorption-desorption isotherms and TEM. The Pt/SBA-15 as well as the pure silica SBA-15 demonstrated the characteristic features of well ordered mesoporous materials. The incorporation of the Pt particles led to a shift the low-angle XRD peaks to a slightly lower angle indicating a slight expansion of the superlattice<sup>1</sup>. The BET surface areas for the SBA-15 and the Pt/SBA-15 were 820 and 920m<sup>2</sup>/g, respectively, and the pore diameters calculated from the desorption data confirmed the structure.

The hydrogenation of toluene was chosen as the model reaction. This is a structure insensitive reaction<sup>4</sup>, and should ideally give additional information on the Pt particle size. The reaction was performed in a tubular, fixed bed reactor in the temperature range 210-250°C, pressure 10 bar, toluene WHSV 3h<sup>-1</sup> and hydrogen/toluene ratio 22/1. A typical conversion was around 3% and the catalyst did not deactivate significantly over 24 hours on stream. The selectivity to methylcyclohexane was 90%. The kinetic behaviour was similar to other supported Pt catalyst but the activity was much lower than expected. This can be due to agglomeration of the Pt particles as observed in TEM (Fig. 2, left side), or that the Pt surface is partly covered by silica. This will be further investigated.



**Figure 2. TEM pictures Pt/SBA-15.** Formation of agglomerates of Pt nanoparticles is depicted on the left side. Single Pt nanoparticles dispersed within the SBA-15 are shown on the right side.

## References

1. J. Zhu, V. F. Puentes, I. Kiricsi, G. A. Somorjai, *Langmuir*, 19 (2003) 4396.
2. L. D. Rampino, F. F. Nord, *J. Am. Chem. Soc.*, 63 (1942) 2745.
3. A. Henglein, B. G. Erskov, M. Malow, *J. Phys. Chem.*, 99 (1995).14129.
4. M. Boudart, A. W. Aldag, L. D. Ptak, J. E. Benson, *J. Catal*, 11 (1968).35.

## CATALYTIC PROPERTIES AND ELECTRONIC STRUCTURE OF COPPER IONS IN Cu-ZSM-5

**Yashnik S.A., Anufrienko V.F., Tsykoza L.T., Ismagilov Z.R.**

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

[yashnik@catalysis.nsk.su](mailto:yashnik@catalysis.nsk.su)

The interest in Cu-ZSM-5 catalysts, which are highly active in direct decomposition of NO [1] and selective catalytic reduction of NO (SCR NO) with hydrocarbons [2], including propane, gives an impetus to studies of the electron states of copper in the catalysts and their effect on the catalytic properties.

Copper cations in Cu-ZSM-5 zeolites are stabilized in three states: isolated ions in cation-exchange positions of the zeolite, chain copper oxide structures in the zeolite channels and square-plain copper oxide clusters [3].

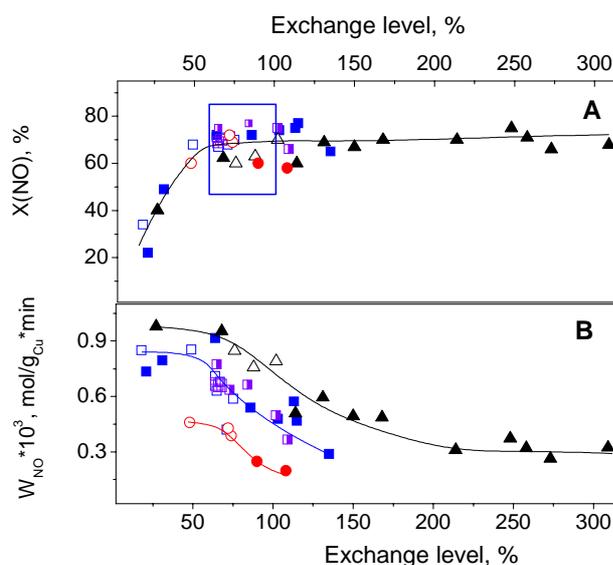
The catalytic activity of Cu-ZSM-5 samples of three series with Si/Al=17, 30 and 45 has been studied. The NO conversion in deNO<sub>x</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> has been found to reach a maximum value at Cu/Al ratio about 0.37–0.4 and remain constant at higher Cu/Al (Fig., [4]). For each series of the catalysts, the specific catalytic activity remains constant at Cu/Al ≤ 0.37-0.4 and goes down when the exchange level is increased beyond this value (Fig.). When catalysts with the same Cu/Al ratio and different Si/Al ratios are compared, the specific catalytic activity goes down with the zeolite modulus decrease (Fig.).

Comparison of the data on the specific catalytic activity of Cu-ZSM-5 samples and the electronic state of copper in them indicates that the catalytic activity decreases when most copper is stabilized in the square-plain copper oxide clusters (Cu/Al<sub>at</sub>>0.7). The assumption of the low catalytic activity of the square-plain clusters is also confirmed by the data on the activity of Cu-ZSM-5 samples with Cu/Al<sub>at</sub>>1 with a part of copper, most likely, isolated Cu<sup>2+</sup> ions and chain structures, removed by the ion exchange using an ammonium chloride solution. After removal of this part of copper from the catalyst, the NO conversion decreases, especially at temperatures below 400°C.

The easiness of reduction and reoxidation of copper ions in the chain structures may account for the catalytic activity of Cu-ZSM-5. The experimental data show that dehydration of oxidized chain structures results in the formation of reduced and mixed-valence structures. Their hydration leads again to the oxidized structures. These transformations are accompanied by the observation of ESR signals with parameters corresponding to O<sup>-</sup> radical anions [3] and

$d_z^2$ -ground state of copper ions. Also intervalence transitions  $\text{Cu}^{2+} - \text{Cu}^+$  and CTB L→M of the chain structures are observed in the UV-Vis spectra [3].

Based on the UV-Vis data, the low-temperature NO activation has been supposed to occur with participation of  $\text{Cu}^+$  cations of the chain structures. The amount of chemisorbed NO has been found to increase with the growth of the Cu/Al ratio and reach a maximum value at Cu/Al ~ 75–100% independent of the Si/Al ratio and pH of the copper acetate solution used for the catalyst synthesis. These data are in good agreement with the growth of the catalytic activity of Cu-ZSM-5 samples in de $\text{NO}_x$ - $\text{C}_3\text{H}_8$ . Therefore, the activity increase may be correlated with the growth in the number of chain copper oxide structures in the samples.



**Fig.** Catalytic properties (NO conversion, A, and the specific catalytic activity, B) of Cu-ZSM-5 in SCR of NO by propane vs. exchange level. The samples have been prepared by ion-exchange of H-ZSM-5 with Si/Al ratio equal to 17 (○, ●), 30 (□, ■) and 45 (△, ▲) with aqueous (pH ~6, open symbols) and ammonia (pH ~10, close symbols) copper acetate solution. Test condition: 42000 h<sup>-1</sup>, 350°C, 300 ppm NO, 1500 ppm C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, 3.5 vol.% O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> – balance.

## References

- [1] Iwamoto, M., Yahiro, H., Mine, Y. and Kagawa, S., Chem. Lett. 2 (1989) 213.
- [2] Iwamoto, M. and Hamada, H., Catal. Today 10 (1991) 57.
- [3] Ismagilov, Z.R., Yashnik, S.A., Anufrienko, V.F., et al. Appl. Surf. Sci. 226 (2004) 88.
- [4] Tsykoza, L.T., Matus, E.V., Ismagilov, Z.R., Kinetics and Catalysis (in press).

## НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ СИНТЕЗА НИТЕВИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ (ВИСКЕРОВ) КАРБИДА КРЕМНИЯ

Мазов И.Н., Кузнецов В.Л.

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

[mazov@catalysis.nsk.su](mailto:mazov@catalysis.nsk.su)

Нитевидные кристаллы (вискеры) SiC представляют собой кристаллы с высоким отношением длины к диаметру (200 и выше), при этом диаметр их может варьироваться в пределах 200–500 нм. Нитевидная форма и малое количество дефектов обуславливают хорошие механические свойства таких кристаллов – высокие значения модуля Юнга и усилия на разрыв (близкие к параметрам идеальных кристаллов SiC).

Помимо традиционного использования в качестве компонентов керамики или конструкционных материалов, вискеры SiC могут представлять интерес для разработки новых компонентов высокотемпературных электронных устройств. Преимущества использования SiC в этой области связаны с его высокой термической и коррозионной устойчивостью в сочетании с большой шириной запрещенной зоны (2.4 – 3.3 eV в зависимости от политипа). Интерес представляет синтез массивов ориентированных вискероидов для последующего использования в качестве эмиттеров электронов.

Синтез вискероидов SiC с использованием традиционных катализаторов (металлов VIII группы) обычно проводят в температурном интервале 1200–1400 °С, что зачастую является неприемлемым для применения в области полупроводниковой техники, так как может приводить к изменениям подложки и практически неконтролируемым изменениям политипов SiC, влияющим на полупроводниковые свойства материала.

Настоящая работа посвящена разработке низкотемпературных катализаторов синтеза нитевидных кристаллов карбида кремния с использованием термодинамического анализа стадии зародышеобразования и анализа фазовых диаграмм.

Имеющиеся литературные и полученные нами экспериментальные данные свидетельствуют о том, что рост нитевидных кристаллов протекает по механизму «газ-жидкость-твердое» с участием расплавленной частицы металлического катализатора. Об этом говорит каплевидная форма частиц застывшего катализатора, а также тот факт, что роста вискероидов SiC практически не наблюдается при температурах ниже

температуры плавления эвтектики «металл-кремний-углерод». Проведенный термодинамический анализ стадии зародышеобразования карбида кремния на поверхности металлической частицы показал, что для образования на поверхности металлической частицы зародыша карбида кремния (и последующего роста кристалла) в заданных реакционных условиях необходимо достижение определенного уровня пересыщения металла кремнием и углеродом. При этом размер первичного зародыша в наибольшей степени зависит от уровня пересыщения, нежели от других реакционных параметров (температура, работа адгезии металла к карбиду кремния).

Таким образом, можно сформулировать основные условия, предъявляемые к катализатору синтеза вискоз карбида кремния – он должен плавиться в выбранном диапазоне температур, восстанавливать исходные кремний- и углеродсодержащие реагенты до атомарных кремния и углерода и растворять их в своем объеме.

Всем вышеперечисленным условиям хорошо удовлетворяют катализаторы на основе металлов VIII подгруппы, однако точка монометаллические системы плавятся при достаточно высокой температуре (выше 1200 °С). Анализ многокомпонентных фазовых диаграмм на основе металлов данной подгруппы позволил предположить, что композиции состава «железо-марганец» и «никель-марганец» будут обладать пониженной точкой плавления при насыщении их кремнием и углеродом. Так, точка плавления для эвтектики системы «Fe-Mn-C» находится в районе 1080–1100 °С, тогда как для системы без добавления Mn точка плавления выше на 150–200 °С. Добавление кремния еще больше снижает точку плавления эвтектической смеси. При этом необходимо отметить, что количества добавок Mn, необходимых для эффективного понижения температуры, не превышают 30–40 ат. %, т.е. способность катализатора к восстановлению исходных реагентов останется практически неизменной.

Выводы теоретического анализа были проверены путем синтеза катализаторов, содержащих до 10 масс. % Fe и Mn на газовой саже в соотношении металлов 7:3 и 1:1 соответственно. Было показано, что рост нитевидных кристаллов карбида кремния на таких катализаторах протекает при температуре 1060–1100 °С, что на 150–300 °С ниже, чем для однокомпонентных катализаторов. Полученные данные позволяют предположить, что возможно дальнейшее понижение температуры синтеза нитевидных кристаллов карбида кремния, что может иметь большое значение для получения новых полупроводников устройств и конструкционных материалов.

## MODIFIED ION EXCHANGE RESIN CATALYST FOR THE HYDRATION OF OLEFINS

**Sandip Talwalkar and Sanjay Mahajani\***

Department of Chemical Engineering,  
Indian Institute of Technology Bombay, India 400076

### **Abstract**

Ion-exchange resins (IERS) have proved their potential as efficient acid catalysts in many industrial organic reactions. They offer all the well known engineering benefits of heterogeneous catalyst over homogeneous acid catalysts. The synthesis of alcohols by hydration of higher olefins using acidic catalysts is an industrially well known process as most of the hydrated products are potentially important chemicals in the flavour, fragrance and in polymer industry.

However, due to the presence of highly polar component water in the reaction medium, the activity of IERS gets affected due to the active sites being covered by water. Olefins being non-polar components cannot reach to the catalytic sites and this leads to the lowering of reaction rates.

In the present work a modified ion exchange resin catalyst (Amberlyst-15) is prepared by reacting an organic polymer with the 6-8% unsaturated catalyst surface. The wettability of catalyst with water was measured with by wash burn method (GBX, Model DS, France, Powder wettability). It is found that the catalyst surface gets modified and provides reasonably good access to the olefins.

This modified catalyst is used for the hydration of dicyclopentadiene and it is observed that the modified catalyst gives 76% more conversion than that of the fresh Amberlyst-15 under otherwise similar conditions.

Studies on the hydrations of other industrially important olefins with this modified IER, effect on other properties like thermal stability, effect of different polymers for coatings are under consideration.

\* Corresponding Author

Email Address: [sanjaym@che.iitb.ac.in](mailto:sanjaym@che.iitb.ac.in) (S. Mahajani)

Fax: +91 22 2572 3480, Tel: +91 22 2576 7246.

## ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ АДсорБИРОВАННЫХ ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ Pt НА СОСТОЯНИЕ ФАЗЫ МЕТАЛЛА В КАТАЛИЗАТОРАХ Pt/C

Холодович А.Н., Симонов П.А., Романенко А.В.

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

[spa@catalysis.nsk.su](mailto:spa@catalysis.nsk.su)

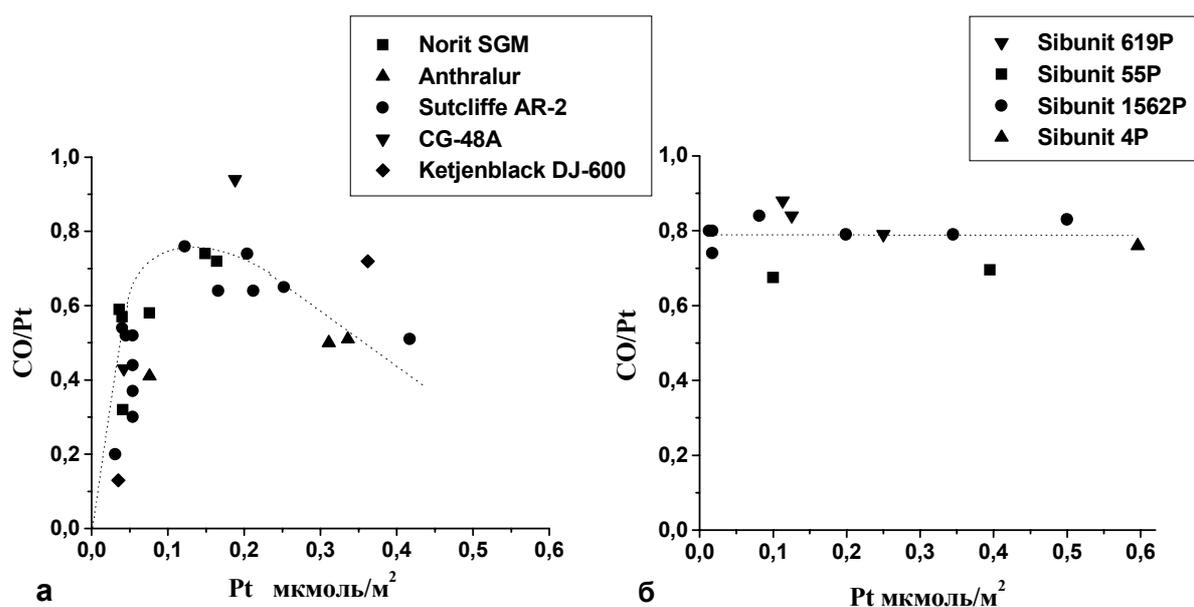
Катализаторы Pt/C используются как высокоэффективные катализаторы гидрирования и окисления органических соединений. Традиционно их получают нанесением  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  на поверхность углеродного носителя (УН) с последующим восстановлением до  $\text{Pt}^0$ . Поскольку состояние нанесенных предшественников катализатора и характер их взаимодействия с УН обычно определяют дисперсность частиц активного компонента и его распределение по зерну УН, то изучение этих аспектов приготовления катализаторов является ключевым для понимания закономерностей формирования катализаторов Pt/C и предсказания их каталитических свойств. В настоящей работе раскрыта природа взаимодействия  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  с поверхностью УН, а также выявлено влияние различных адсорбированных форм платины на дисперсность катализаторов Pt/C.

Выводы о природе адсорбции  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  сделаны на основании данных методов элементного и элюэнтного анализа, РФЭ спектроскопии, а также исходя из анализа изотерм адсорбции  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  на УН с различным химическим состоянием поверхности. Установлено, что адсорбция  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  является сложным химическим процессом, не сопровождающимся значительным изменением pH раствора и окислением поверхности УН с образованием кислородсодержащих групп. Изотермы адсорбции  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  на неокисленных УН могут быть описаны универсальной кривой, при этом следует различать “сильную” и “слабую” формы адсорбции. Среди адсорбированных соединений обнаруживаются частицы  $\text{Pt}^0$  ( $E_b \text{ Pt } 4f_{7/2} = 71.2 \text{ eV}$ ),  $\pi$ -комплексы  $\text{Pt}^{\text{II}}$  с поверхностными C=C фрагментами углеродного каркаса ( $E_b \text{ Pt } 4f_{7/2} = 73.8 \text{ eV}$ ), а также анионные хлоридные комплексы  $\text{Pt}^{\text{II}}$  ( $E_b \text{ Pt } 4f_{7/2} = 72.3 \text{ eV}$ ) и  $\text{Pt}^{\text{IV}}$  ( $E_b \text{ Pt } 4f_{7/2} = 74.8 \text{ eV}$ ), связанные с поверхностными основными центрами в виде солеобразных соединений. Адсорбированный хлор находится как в составе комплексов Pt ( $E_b \text{ Cl } 2p_{3/2} = 197.8 \text{ eV}$ ), так и связанный ковалентно с поверхностью УН ( $E_b \text{ Cl } 2p_{3/2} = 200.1 \text{ eV}$ ). При этом оказалось, что “ковалентный” Cl и  $\text{Pt}^0$  концентрируются на периферии зерен носителя. В целом, для описания закономерностей адсорбции  $\text{H}_2\text{PtCl}_6$  предложен *электрохимический* механизм адсорбции. Он учи-

тывает сразу несколько процессов и устанавливает определённый порядок в их протекании по мере заполнения поверхности УН адсорбированными соединениями платины.

Соотношение указанных выше адсорбированных форм платины зависит как от общей концентрации этих соединений на поверхности УН, так и от природы самого носителя. В этой связи все изученные УН разделены на две группы. К первой группе отнесены активные угли и сажи, на которых образуются преимущественно солеобразные соединения  $Pt^{IV}$  и  $Pt^{II}$ . Вторая группа представлена носителями типа Сибунит, имеющими, в отличие от углей первой группы, более упорядоченную кристаллическую структуру, на поверхности которых образуются, в основном,  $\pi$ -комплексы  $Pt^{II}$ .

При использовании УН первой группы получают катализаторы Pt/C, показывающие универсальную вулканообразную зависимость дисперсности Pt от её общего содержания на единице поверхности угля (рис.1-а). В свою очередь, дисперсность катализаторов на УН семейства Сибунит оказывается довольно высокой и независимой от поверхностной концентрации металла в широком диапазоне (рис.1-б).



**Рис.1.** Зависимость дисперсности катализаторов Pt/C, полученных восстановлением адсорбированных соединений платины водородом при 250С, от общего содержания платины на носителе. УН: а) активные угли и сажи; б) носители семейства Сибунит.

Таким образом, проведенное исследование позволяет прогнозировать адсорбционные свойства УН в отношении  $H_2PtCl_6$  и свойства активного компонента в получаемых катализаторах Pt/C на основании сведений о физико-химическом состоянии УН и условий приготовления катализаторов.

**CATALYSTS FOR FISCHER-TROPSCH SYNTHESIS:  
HYDROGENATED ZrFe, ENCAPSULATED IN ALUMINA  
CONTAINING MATRICES**

**Yu.N. Dyatlova<sup>1\*</sup>, S.F.Tikhov<sup>1</sup>, A.E. Kuz'min<sup>2</sup>, V.I. Kurkin<sup>2</sup>, V.A. Sadykov<sup>1</sup>,  
E.V. Slivinsky<sup>2</sup>, E.I. Bogolepova<sup>2</sup>, S.V.Tsybulya<sup>1</sup>, A.V. Kalinkin<sup>1</sup>, V.B. Fenelonov<sup>1</sup>,  
V.P. Mordovin, A.N. Salanov, V.I. Zaikovskii<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Boreshkov Institute of Catalysis SB RAS, 5 Lavrentieva St., 630090, Novosibirsk, Russia

<sup>2</sup>Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, RAS, 29 Leninskii Av., 117912, Moscow, Russia

\* - [dyatlova@catalysis.nsk.su](mailto:dyatlova@catalysis.nsk.su)

The polymetallic fixed bed catalysts based upon bulk hydrogenated ZrFe alloys are known to be one of the most active for Fischer-Tropsch synthesis (FTS) but they suffer from fragility and low stability towards coking [1,2]. The possible solution of the problem is their encapsulation in oxide or metal-oxide matrix. Earlier some data, concerning activities of ZrFe alloys with varied atomic ratio, pure and capsulated in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al matrix have been published [3, 4]. Here, the details of the properties of the pure alloys and capsulated in alumina-containing matrix are presented.

The content of active component (AC) at different stages of synthesis (before and after hydrogenation, encapsulation in hydrothermal conditions, thermal treatment of granular composite) is investigated. According to XRD, the bulk composition of hydrogenated intermetallides is characterized by cubic ZrFe<sub>2</sub> phase for all the samples, and ε-ZrH<sub>1.95</sub> phase (Zr<sub>2.6</sub>FeH<sub>1.5</sub> and ZrFeH<sub>0.5</sub> samples), and earlier "unknown" hydride phase which we designated as ZrFeH, (for ZrFeH<sub>0.5</sub> sample). After encapsulation and calcination Al<sup>0</sup>, γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> (monoclinic and tetragonal) presumably are observed in agreement with TEM and EPX-data detecting iron oxide, Zr:Fe=1:1 phase and Zr-enriched phase.

Activities in SFT of obtained catalysts are determined. The variation of Zr:Fe ratio in hydrogenated intermetallides permits to find AC with maximum activity for 1:1 sample due to formation of mixed ZrFeH phase. The calcination at moderate temperature improves the mutual Zr-Fe atomic distribution and hence – the activity in FTS. At higher temperatures AC is almost fully oxidized and decomposed to different iron enriched and Zr enriched components, and it leads to deactivation of AC. These processes occur in the course of the

encapsulation in alumina/aluminum matrix. Oxidation of AC leading to enlargement of particle size and rupture of  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$  matrix also explains the decrease of crushing strength with the rise of the temperature of calcination.

Textural characteristics of initial and encapsulated hydrogenated ZrFe alloys in accordance with different powders of aluminum and dispersity of AC, are studied. The latter, due to high amount of ultramacropores provides the good permeability of reagents and reaction products in FTS. But microporous alumina has negative influence on the selectivity to long hydrocarbons. The further improving of the catalysts composition is possible through increasing of the amount of active phase in AC as well as diminishing of microporosity with more random distribution of active sites in alumina.

Taking into account the AC dispersion in the course of the preparation of ZrFe/ $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$  composites, it may be concluded that the variation of AC activity is proportional to the geometric surface of the intermetallic particles. So, the encapsulation permits to improve the AC effectiveness presumably by increasing of dispersion without increase of pressure drop in the catalyst layer which is characteristic for smaller size of granules. The further decrease of particle size to 0.04-0.02 mm does not lead to significant increase of encapsulated AC activity [5].

This work was financially supported by the Russian Foundation for Basic Research (Grant 02-03-32277).

## References

- (1) Rozovsky A.Ya. *Kinet. Catal.* 1999, v. 40 (3), pp. 358-372.
- (2) Vytnova L.A., Mordovin V.P., Kliger G.A., Bogolepova E.I., Kurkin V.I., Shuykin A.N., Marchevskaya E.V., Slivinky E.V. *Russ.J.Petrochemistry*, 2002, v. 42(2), pp.111-117.
- (3) Tikhov S.F., Sadykov V.A., Potapova Yu.V., Salanov A.N., S.V.Tsybulya S.V., Kustova G.N., Litvak G.S., Zaikovskii V.I., Pavlova S.N., Ivanova A.S., Rozovskii A.Ya., Lin G.I., Lunin V.V., Ananyin V.N., Belyaev V.V. *Stud.Surf.Sci.Catal.*, 1998, v. 118, pp. 797-802.
- (4) Tikhov S.F., Kurkin V.I., Sadykov V.A., Slivinsky E.V., Dyatlova Yu.N., Kuz'min A.E., Bogolepova E.I., Tsybulya S.V., Kalinkin A.V., Fenelonov V.B., Mordovin V.P. *Stud.Surf.Sci.Catal.*, 2004, v. 147, pp. 337-342.
- (5) Kuz'min A.E., Dyatlova Yu.N., Tikhov S.F., Kurkin V.I., Sadykov V.A., Slivinsky E.V., Bogolepova E.I., Tsybulya S.V., Fenelonov V.B., Mordovin V.P., Litvak G.S., Salanov A.N. *Kinet. Catal.* 2005 (in press).

# ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА ГИДРОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ В УСЛОВИЯХ ПРОМЫШЛЕННОГО СИНТЕЗА

Аптикашева А.Г.<sup>1</sup>, Ламберов А.А.<sup>1</sup>, Егорова С.Р.<sup>2</sup>, Левин О.В.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Казанский Государственный Университет, *e-mail*: [alfina@ngs.ru](mailto:alfina@ngs.ru),  
[ahmatsha@rambler.ru](mailto:ahmatsha@rambler.ru)

<sup>2</sup>Казанский Государственный Технологический Университет

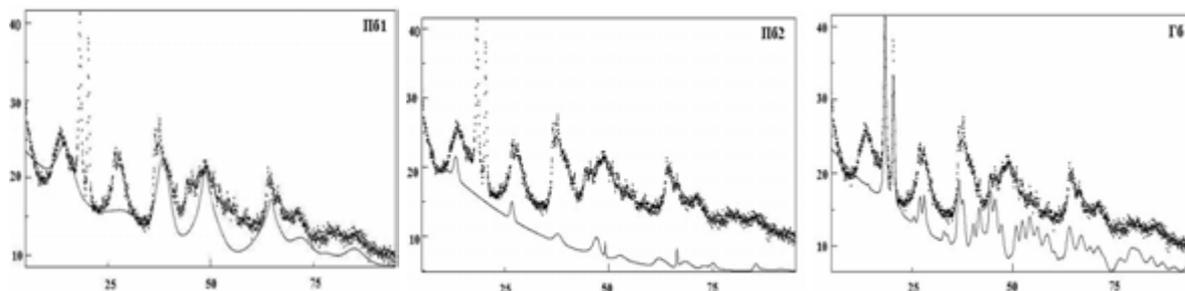
<sup>3</sup>ООО «Новокуйбышевский завод катализаторов»

Оксид алюминия (АОА) широко используется в качестве сорбентов, носителя катализаторов и их компонента для многотоннажных процессов нефтехимии и нефтепереработки. Эксплуатационные характеристики АОА в значительной степени определяются пористой структурой его предшественника – гидроксида алюминия (ГОА), оказывающего влияние на ряд таких важных свойств носителя как кислотно-основные, текстурные, физико-механические и т.д. Известно, что требуемые свойства АОА, достигнутые на определенной форме ГОА, в значительной степени определяются технологией и условиями его приготовления.

**Целью данной работы** является изучение влияния режимов осаждения при переменных значениях рН и температуры на морфологию и фазовый состав ГОА, полученных методами непрерывного (**серия I**) и периодического (**серия II**) переосаждения в условиях реального синтеза.

В качестве объектов исследования использовались образцы ГОА, отобранные после следующих технологических операций: **1 – осаждение; 2 – стабилизация в течение  $\tau=90$  мин; 3 – стабилизация в течение 240 мин; 4 – перемешивание; 5 – отжим на фильтр-прессе; 6 – репульпация.** Исследования проводили с использованием методов: термического и рентгенографического анализов, низкотемпературной адсорбции азота. Обработка дифрактограмм осуществлялась с помощью пакета программ «Material Analysis Using Diffraction» (MAUD).

Как показывают расчеты, наилучшим образом псевдобемитную составляющую дифракционной картины удалось описать путем подбора и оптимизации двух форм моногидроксида (Пб1 и Пб2) (рис. 1), отличающихся друг от друга в основном размерами кристаллитов (ОКР). При этом экспериментальный пик Пб описывается суперпозицией двух расчетных линии Пб1 и Пб2.



**Рис. 1.** Сопоставление экспериментальной (точечная линия) и расчетной (сплошная линия) дифракционных кривых исходного гидроксида алюминия

Содержание каждой из фаз Пб1 и Пб2 в осадке ГОА, полученных методом непрерывного осаждения (**серия I**) на всех этапах технологии состоят преимущественно из Пб1 (97-98 масс. %) и небольшого количества Пб2 (2-3 масс. %) (табл. 1). Для серии образцов, синтезированных методом периодического осаждения (**серия II**) характерно практически одинаковое соотношение фаз Пб1 и Пб2; в составе осадков на всех стадиях технологии также присутствует до 4 масс. % гиббсита.

Результаты РФА коррелируют с данными термического анализа, на основании которых установлено, что Пб2 благодаря содержанию в структуре избыточного количества воды (табл. 1) в области температур 280-330 °С претерпевает фазовое превращение в  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . В диапазоне температур 350-580 °С на кривых ДТА наблюдается стадия дегидратации Пб1, содержащего в межкристаллитном пространстве 1.01-0.95 молей воды на 1 моль  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

**Таблица 1.** Влияние условий получения на свойства ГОА

№ обр	Условия синтеза			РФА*			ДТА		$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	$V_{П}$ , см <sup>3</sup> /г
	Осади-тель	рН	T, °С	%	ОКР, Å	b, Å	Эндоэффект, °С	Потеря массы, %**		
<b>Серия I (непрерывное осаждение)</b>										
1	HNO <sub>3</sub>	8.6	32	40	300		Гб→ $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ *** (290)	8	332	0.474
				3	950	13.42	Пб2 → $\gamma_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ (305)	3		
				57	36	12.19	Пб1 → $\gamma_1$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ (430)	8		
2		5.0	102	3	932	12.38	Пб2 → $\gamma_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ (300)	2	323	0.461
				97	36	12.14	Пб1 → $\gamma_1$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ (460)	11		
3		8.7	80	97	930	12.38	Пб2 → $\gamma_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ (300)	2	296	0.435
	3			38	12.14	Пб1 → $\gamma_1$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ (455)	11			
4	8.5	50	97	932	12.33	Пб2 → $\gamma_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ (305)	2	318	0.467	
			3	32	12.14	Пб1 → $\gamma_1$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ (460)	11			
5	8.6	23	97	932	12.33	Пб2 → $\gamma_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ (305)	2	326	0.452	
			3	32	12.14	Пб1 → $\gamma_1$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ (460)	11			
6	8.6	23	97	930	12.33	Пб2 → $\gamma_2$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ (300)	2	299	0.474	
			3	32	12.14	Пб1 → $\gamma_1$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ (455)	11			

Серия II (периодическое осаждение)											
1	Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	9.5	30	44	690	12.84	Пб2 → γ <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (275)	9	294	0.403	
				4	765		Гб → Бе				
					52	6	12.14	↳ χ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (375)			4
								Пб1 → γ <sub>1</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (430)			4
								Бе → γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (550)			2
2			102	37	840	12.90	Пб2 → γ <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (275)	5	239	0.408	
				4	765		Гб → Бе				
				59	14	12.08	↳ χ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (375)	4			
						Пб1 → γ <sub>1</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (430)	8				
						Бе → γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (575)	1				
3			26	40	760	12.74	Пб2 → γ <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (275)	5	270	0.541	
				3			Гб → Бе				
				57	12	12.10	↳ χ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (375)	3			
						Пб1 → γ <sub>1</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (445)	7				
						Бе → γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (560)	1				
4			23	37	842	12.99	Пб2 → γ <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (280)	5	233	0.546	
				4	765		Гб → Бе				
				59	12	12.07	↳ χ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (375)	4			
						Пб1 → γ <sub>1</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (440)	7				
						Бе → γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (560)	1				
5				38	750	13.05	Пб2 → γ <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (275)	4	252	0.537	
				4	765		Гб → Бе				
				58	11	12.11	↳ χ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (375)	4			
						Пб1 → γ <sub>1</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (435)	7				
						Бе → γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (570)	1				
6		8.5	70	39	790	13.07	Пб2 → γ <sub>2</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (275)	4	270	0.550	
					4	765		Гб → Бе			
					57	12	12.13	↳ χ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (375)			4
						Пб1 → γ <sub>1</sub> -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (435)	8				
						Бе → γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (575)	1				

\* – размер кристаллита и параметр элементарной ячейки для псевдобемита вдоль направления [010];

\*\* – 130-150 °С – удаление физически адсорбированной воды, потеря массы на эффекте 11-12 мас. %;

\*\*\* – 260-275 °С – терморазложение основных солей алюминия, потеря массы на эффекте 2-3 мас. %

## **ВЛИЯНИЕ ПЕПТИЗАЦИИ И СОДЕРЖАНИЯ ГЛИНЫ НА ТЕКСТУРНО – ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ ГИДРОКСИД АЛЮМИНИЯ - МОНТМОРИЛЛОНИТ**

**Белая Л.А., Доронин В.П., Сорокина Т.П.**

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск.

*E-mail: [doronin@incat.okno.ru](mailto:doronin@incat.okno.ru)*

Композиция гидроксид алюминия-монтмориллонит является перспективным носителем для катализаторов ряда процессов нефтепереработки. Монтмориллонит является хорошим связующим, так как гидратация монтмориллонита ведет к самопроизвольному распаду его частиц до размеров менее 2 микрон и значительному набуханию системы. Введение гидратированного и активированного монтмориллонита в гидроксид алюминия позволяет регулировать пористую структуру и прочность получаемой системы.

В данной работе исследованы 4 серии композиций носителя, различающиеся содержанием монтмориллонита. Образцы каждой серии отличаются между собой кислотным модулем при пептизации композиции азотной кислотой.

При приготовлении всех композиций использовалась паста полностью гидратированной глины с содержанием сухого вещества 42%, предварительно активированная раствором азотнокислого аммония для удаления катионов натрия.

Используемый гидроксид алюминия со структурой псевдобемита был получен по методу переосаждения из сернокислого алюминия и алюмината натрия.

При приготовлении все образцы проходили следующие стадии: смешение компонентов, пептизация, упаривание, формовка, провяливание, сушка, прокаливание.

Изменение текстурно-прочностных свойств композиции в зависимости от содержания глины и природы источника оксида алюминия были широко исследованы в работах [1] и [2]. В данной работе более подробно изучено изменение строения и свойств композиции в зависимости от содержания глины и количества кислоты, взятой на стадии пептизации.

Изучение полученных композиций различными методами показало, что увеличение содержания глины не приводит к заметному снижению удельной

поверхности образцов, однако поверхность несколько снижается во всех сериях образцов при увеличении количества кислоты на стадии пептизации.

Данные по объему пор метода низкотемпературной адсорбции азота и по влагоемкости показали, что они практически совпадают, что позволяет говорить об отсутствии в этих образцах макропор, что обычно нехарактерно для систем, содержащих монтмориллонит. Данные порометрии подтвердили отсутствие в полученных образцах заметного количества микропор.

Результаты прочностных измерений показали, что введение уже 25% глины в систему значительно увеличивает прочность экструдатов и закономерно снижает объем пор. Такое же влияние оказывает и рост доли кислоты, идущей на пептизацию образца.

Таким образом, применение совместной пептизации композиции азотной кислотой позволяет получить прочные носители с удельной поверхностью до 300 м<sup>2</sup>/гр и диаметром пор от 40Å до 70 Å.

### **Литература**

1. В.А. Дроздов, В.П. Доронин, Т.П. Сорокина, Т.И. Гуляева, В.К. Дуплякин.  
Текстурно-прочностные свойства композиции оксид алюминия-монтмориллонит, Кинетика и катализ. 2001. Т. 42. N1, стр. 129-138.
2. Сорокина Т.П., Доронин В.П., Дроздов В.А., Гуляева Т.И., Алексенко С.В.  
Композиция оксид алюминия-монтмориллонит: влияние пептизации и типа исходного гидроксида алюминия на структурные свойства. Тезисы к 4 российской конференции “Проблемы дезактивации катализаторов.” 2004 стр. 130

# ДИЗАЙН ТВЕРДОФАЗНЫХ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ ДЛЯ РЕАКЦИЙ ОКИСЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ СУБСТРАТОВ

**Горбатенко Ю.А.<sup>1</sup>, Первова И.Г.<sup>1</sup>, Липунов И.Н.<sup>1</sup>, Вишневская Г.П.<sup>2</sup>,  
Первова З.Г.<sup>1</sup>, Маслакова Т.И.<sup>1</sup>, Шишмаков А.Б.<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Уральский государственный лесотехнический университет, Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup>Казанский физико-технический институт КазНЦ РАН, Казань, Россия

<sup>3</sup>Институт органического синтеза УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*E-mail: biosphera@usfeu.ru*

Дизайн каталитически активных закрепленных металлокомплексов органических лигандов с заранее заданным химическим и структурным составом является актуальной задачей современной каталитической химии.

Путем варьирования заместителей ( $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ) в составе бензтиазолилформазановой группировки нами осуществлен направленный синтез ряда новых железосодержащих металлокомплексов, обладающих не только многообразием структур, но и содержащих железо в различной степени окисления, поскольку каталитическое поведение железосодержащих металлокомплексных катализаторов в реакциях окисления органических и неорганических субстратов определяется не только составом и строением металлхелетного узла, но и его валентным состоянием.

С помощью элементного анализа, масс-, ИК- и ЭПР-спектроскопии установлено, что в случае 1-(4-сульфофенил)-3-метил-5-(2-бензтиазолил)формаза формируется комплекс состава  $L_2Fe(II)$ , в то время как для 1-(2-гидрокси-5-сульфофенил)-3-метил-5-(2-бензтиазолил)формаза характерно образование металлокомплексного соединения состава  $LFe(III)$  с вовлечением в координационное окружение иона железа кислорода гидроксигруппы.

Для получения твердофазных железосодержащих каталитических систем с высокой концентрацией активных центров известного состава и строения была проведена иммобилизация мономерных металлокомплексов на стиролдивинилбензольный анионит АН-18.

При изучении каталитической активности мономерных и твердофазных бензтиазолилформазаанатов Fe(II) и Fe(III) в модельной реакции каталожного разложения водного раствора пероксида водорода наибольшую каталитическую активность проявили смешанные азот-кислородсодержащие мономерные и твердофазные металлокомплексы состава LFe(III), для которых степень конверсии пероксида водорода составила, соответственно, 32.5 и 42.1%. Отсутствие координирующей группы в арильном заместителе приводит к уменьшению степени конверсии до 16.1 и 21.4%, соответственно. Аналогичное каталитическое поведение мономерных и твердофазных металлокомплексов было обнаружено в реакции жидкофазного окисления сульфида натрия.

При исследовании каталитического действия железных комплексов в реакции окисления гидрохинона молекулярным кислородом установлено, что наиболее активным катализатором в этой реакции оказался мономерный металлокомплекс состава L<sub>2</sub>Fe(II) на основе 1-(4-сульфопенил)-3-метил-5-(2-бензтиазолил)формазаана – степень превращения гидрохинона для которого составила 51%. При иммобилизации данного металлокомплекса на анионит АН-18 конверсия гидрохинона составила 49%. В случае перехода к комплексам состава LFe(III) отмечено резкое снижение каталитической активности до уровня холостого опыта, что может быть связано с экранированием металлхелатного узла и, как следствие, ухудшение его способности к координации с молекулами субстрата.

*Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ №05-03-32023.*

## СИНТЕЗ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОВОЛОКОН ДЛЯ КАТОДОВ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

**Шалагина А.Е., Подъячева О.Ю., Шикина Н.В., Охлопкова Л.Б.,  
Лисицын А.С., Ушаков В.А., Зайковский В.И., Исмагилов З.Р.**

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

[shalagin@catalysis.nsk.su](mailto:shalagin@catalysis.nsk.su)

Углеродные нановолокна (УНВ), образующиеся в результате разложения углеродсодержащих соединений на металлических катализаторах, являются перспективными материалами как носители катализаторов, в том числе для катодов топливных элементов [1-3]. Допирование УНВ атомами азота позволяет модифицировать адсорбционные и электрические свойства УНВ, поэтому синтез азотсодержащих УНВ представляет большой интерес для получения функционально активных сорбентов и носителей катализаторов [4].

Целью данной работы является разработка метода синтеза азотсодержащих углеродных нановолокон, изучение структуры и текстуры УНВ и приготовление платиновых катализаторов для катодов топливных элементов, нанесенных на УНВ.

Углеродные нановолокна получены разложением этилена и смеси этилена с аммиаком на высокопроцентных  $65\text{Ni}-25\text{Cu}-10\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $62\text{Fe}-8\text{Co}-30\text{Al}_2\text{O}_3$  катализаторах при  $550-675^\circ\text{C}$ . Изучена зависимость конверсии этилена от времени, температуры, состава реакционной смеси и типа катализатора. Методом низкотемпературной адсорбции азота показано, что синтезированные УНВ представляют собой мезопористые материалы с размером пор  $5-22$  нм и удельной поверхностью  $30-265$  м<sup>2</sup>/г, в зависимости от температуры и продолжительности протекания реакции. Содержание азота в УНВ, полученных в результате разложения азотсодержащей смеси, по данным С-Н-Н элементного анализа, не зависит от времени реакции и составляет 1 вес. %.

По данным ПЭМ при разложении этилена на катализаторе  $65\text{Ni}-25\text{Cu}-10\text{Al}_2\text{O}_3$  происходит образование спиральных форм углеродных нановолокон (Рис. 1). Внутренняя структура УНВ ( $65\text{Ni}-25\text{Cu}-10\text{Al}_2\text{O}_3$ ) представлена конусовидными графитовыми слоями, расположенными под углом  $45^\circ$  к оси волокна. Углеродные нановолокна, образующиеся на катализаторе  $62\text{Fe}-8\text{Co}-30\text{Al}_2\text{O}_3$ , представляют собой многослойные углеродные нанотрубки.

Синтезированные УНВ были использованы в качестве носителей для приготовления Pt/УНВ катализаторов с содержанием активного компонента 5, 10 и 30 вес. %. По

результатам адсорбции СО и ПЭМ (Табл. 1, Рис. 2) было установлено, что средний размер частиц платины составляет 2 – 8 нм, в зависимости от параметров синтеза.

Таблица 1. Свойства УНВ и платиновых катализаторов на их основе

Носитель	$S_{БЭТ}, м^2/г$	$V_{пор}, см^3/г$	$D_{БЭТ}, нм$	Pt, %	$d_{Pt}, нм$
УНВ(65Ni25Cu)	105	0.31	12	5	2.3
				10	3.3
				30	5.0
УНВ(62Fe8Co)	142	0.99	28	30	7.9

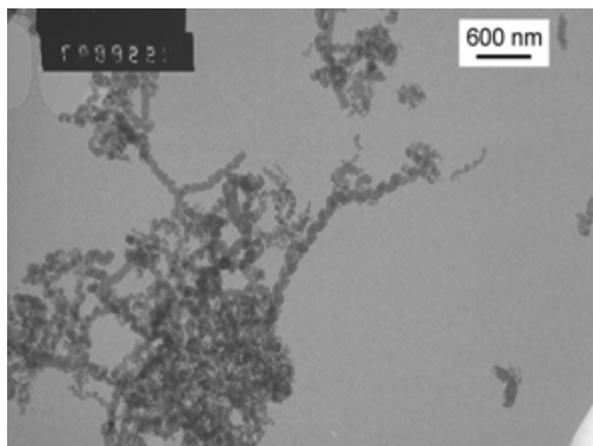


Рис. 1. ПЭМ фотография УНВ, полученных на катализаторе 65Ni-25Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

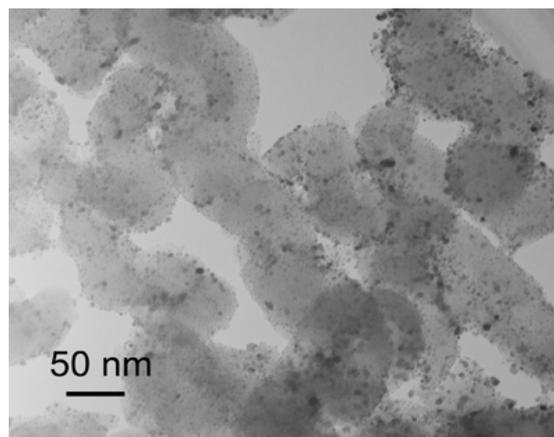


Рис. 2. ПЭМ фотография катализатора 30%Pt/УНВ(65Ni-25Cu-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

Таким образом, исследовано формирование углеродных нановолокон при разложении этилена и его смесей с аммиаком. Изучена зависимость свойств УНВ от условий реакции разложения и типа катализатора. Разработан способ приготовления нанесенных на УНВ платиновых катализаторов для катодов топливных элементов с размером частиц платины 2 – 8 нм.

Данная работа выполнена в рамках «Комплексной программы научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ по водородной энергетике и топливным элементам» РАН и ГМК "Норильский Никель".

## Литература

1. K.P. de Jong, J.W. Geus, Carbon nanofibers: catalytic synthesis and applications, Catal. Rev. – Sci. Eng. 42 (4) (2000) 481.
2. T.V. Reshchenko, L.B. Avdeeva, Z.R. Ismagilov, A.L. Chuvilin, Catalytic filamentous carbon as supports for nickel catalysts, Carbon, 42 (2004) 143.
3. C.A. Bessel, K. Laubernds, N.M. Rodriguez, R.T.K. Baker, Graphite nanofibers as an electrode for fuel cell applications, J. Phys. Chem. B, 105 (6) (2001) 1115.
4. R.I. Kvon, G.N. П'инич, A.L. Chuvilin, V.A. Likhilobov, XPS and TEM study of new carbon material: N-containing catalytic filamentous carbon, J. Mol. Catal. A, 158 (2000) 413.

**THE POSITIVE AND NEGATIVE EFFECTS OF POTASSIUM  
ADDITIVE ON CATALYTIC PROPERTIES IN OXIDATIVE  
DEHYDROGENATION OF LOWER ALKANES ON VO<sub>x</sub> / OXIDE  
SUPPORTS CATALYSTS**

**A. Klisińska<sup>1</sup>, K. Samson<sup>1</sup>, A. Kotarba<sup>2</sup>, I. Gressel<sup>1</sup>, B. Grzybowska-Świerkosz<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Institute of Catalysis and Surface Chemistry, PAS, ul. Niezapominajek 8,  
30-239 Krakow, Poland; [ncklisin@cyf-kr.edu.pl](mailto:ncklisin@cyf-kr.edu.pl)

<sup>2</sup>Faculty of Chemistry, Jagiellonian University, ul. Ingardena 3,  
30-060 Krakow, Poland

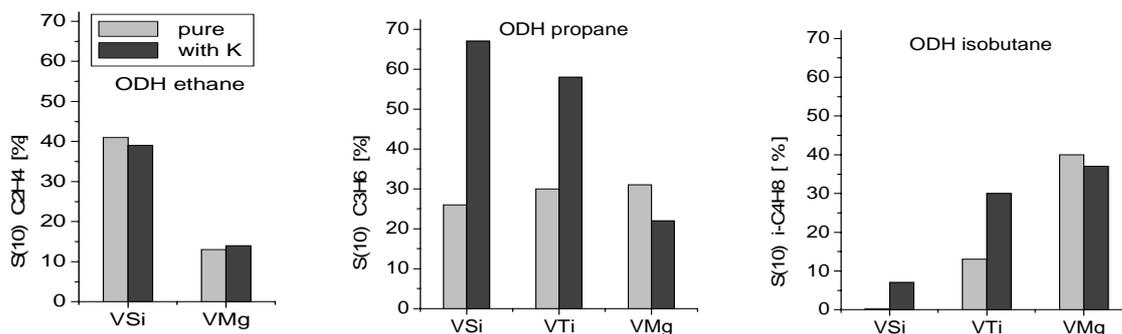
Among promoters added to oxide catalysts for selective oxidation reactions (including oxidative dehydrogenation of alkanes), potassium is one of the most frequently used [1]. Its location in the catalysts and mechanism of its action are, however, not quite understood.

In the present work ODH of ethane, propane and isobutane has been studied for VO<sub>x</sub>/oxide support, OS catalysts with and without the K additive, where OS = SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, and MgO. Catalyst symbols are VS, where S is the cation of a support. The V content corresponded to 1.5 theoretical monolayer of V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (10 V nm<sup>-2</sup>), the K/V ratio being equal to 0.1. The samples were characterized by XRD, Ra, XPS, TPR/TPD of propane and by isopropanol decomposition (probe for acido-basic properties). For VSi and VMg samples the state and binding energy of potassium in the catalysts were studied with the SR-TAD (Species Resolved Thermal Alkali Desorption) method [2].

Depending on the support, vanadia was present as V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (VSi), VO<sub>x</sub> monolayer species (VTi) or Mg<sub>3</sub>V<sub>2</sub>O<sub>8</sub> (VMg). XPS showed vanadium in ionic V<sup>5+</sup> state. Table below gives the results of the physicochemical characterization of the samples.

Catalyst symbol	S <sub>SA</sub> [m <sup>2</sup> /g]	IsPrOH decomposition			TPR		Activation energy of K desorption			
		acidity C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> x 10 <sup>-6</sup> [mol/m <sup>2</sup> s]	basicity		T <sub>onset</sub> T <sub>max</sub> [°C]	K atoms		K <sup>+</sup> cations		
			C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> / C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O		[eV]				
VSi	116.6	30.1	1.8	16.7	200	290	-	-	-	-
VSiK	92.2	10.0	3.8	2.6	420	510	-	1.25	-	2.08
							0.85			
VTi	7.0	1.6	1.9	0.8	-	-	-	-	-	-
VTiK	7.0	0.9	3.1	0.3	-	-	-	-	-	-
VMg	79.7	0.2	0.8	0.3	430	480	-	-	-	-
VMgK	135.6	0.1	0.5	0.2	410	470	3.33	1.43	3.59	2.02

Figures below show the data on selectivity of the samples at 10% conversion, S(10) with and without K in the three reactions under study.



## Results and conclusions

1. Effect of potassium in supported vanadia catalysts on their physicochemical and catalytic properties in oxidative dehydrogenation (ODH) of ethane, propane and isobutane, depends on the nature of the support and on the nature of the alkane.

2. For catalysts of high acidity (VSi, VTi) the K additive leads to the increase in selectivity to olefins in ODH of propane and isobutane: This effect is accompanied by the decrease in acidity and increase in basicity, and the increase of V-O bond energy as inferred from TPR studies. The decrease in activity and increase in basicity may facilitate the desorption of propene and isobutene from the catalyst surface, before they react further to CO<sub>2</sub>, leading then to the increase in the selectivity. For ethane ODH the K effect is not evident, which can be due to smaller nucleophilicity (basicity) of ethene as compared with propene and isobutene, and hence its weaker adsorption on acidic catalysts preventing non-selective consecutive reaction to CO<sub>x</sub>.

3. For catalysts of lower acidity, for which the dehydrogenating properties predominate (VMg) the K-additive leads to the decrease in the selectivity to propene. In contrast to VSi (VTi) catalysts the V-O bond energy in this case is slightly lowered as compared with VMg catalyst without K.

4. Beside the differences in acido-basic properties and reducibility, the opposite effects of K in these two types of catalysts can be due to different surface states revealed by the desorption energies of potassium atoms and ions obtained for VSiK and VMgK systems. While the K<sup>+</sup> ions desorbed from both catalysts with the same energy the desorption energies for K atoms are lower for VSiK comparing with VMgK. The lower atomic desorption energy indicates lower work function of the catalyst surface, which could lead to the higher reoxidation rate of the catalysts and absence of non-selective oxygen species [1].

## References

- [1] B. Grzybowska-Świerkosz, *Topics Catal.*, 21 (2002) 35  
 [2] A. Kotarba, I. Kruk, Z. Sojka, *J. Catal.*, 211 (2002) 265

*Authors would like to thank Cracow Research Centre in Molecular Catalysis and Soft Matter Chemistry (CATCOLL-G5MA-CT-2002-04024) for financial support*

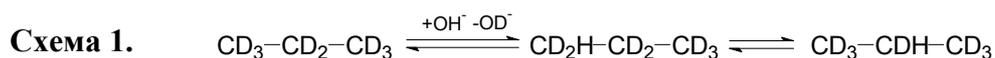
## ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА Н/D ОБМЕНА В ПРОПАНЕ НА ЦЕОЛИТЕ H-ZSM-5 МЕТОДОМ *IN SITU* <sup>1</sup>H ВМУ ЯМР

**Арзуманов С.С., Решетников С.И., Степанов А.Г.**

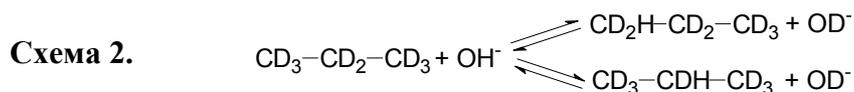
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск

[arzymanov@catalysis.ru](mailto:arzymanov@catalysis.ru)

Превращения алканов на твердых кислотных катализаторах, такие как изомеризация, крекинг, ароматизация и др., имеют большое значение для современной химической промышленности. Первой стадией в процессе активации молекулы алкана на таких катализаторах является водородный обмен с кислотными группами катализатора, который можно наблюдать, используя дейтерированные реагенты. Как показали исследования (1, 2), в дейтерированном пропане на цеолите H-ZSM-5 Н/D обмену подвергаются обе группы пропана, метильная CD<sub>3</sub> и метиленовая CD<sub>2</sub>. В работе (1) был сделан вывод, что обмен в CD<sub>3</sub> группе пропана осуществляется по карбений-ионному механизму, в котором ключевыми интермедиатами являются пропильный катион в равновесии с пропиленом. Этот механизм не может приводить к Н/D обмену в CD<sub>2</sub> группе пропана. Чтобы объяснить обмен в CD<sub>2</sub> группе, авторы (1) предположили наличие быстрого внутримолекулярного Н/D обмена в пропане, который может осуществляться через протонированный циклопропановый интермедиат. Согласно этому предположению, обмен в пропане на H-ZSM-5 можно представить как последовательную схему из двух стадий (схема 1).

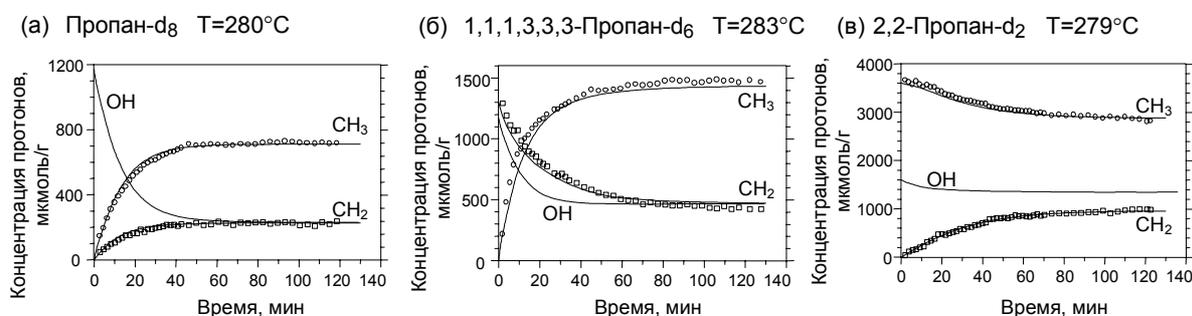


Такое предположение не согласуется с более ранними результатами (2), которые указывают, что в присутствии CO скорость Н/D обмена в пропане на H-ZSM-5 не изменяется, что является сильным аргументом против карбений-ионного механизма. В работе (2) был предложен другой механизм – независимый Н/D обмен в группах CD<sub>2</sub> и CD<sub>3</sub> с кислотными группами цеолита через карбоний-ионное (пентакоординированное) переходное состояние. Этот механизм можно представить параллельной схемой:



Целью данной работы являлось выяснение механизма Н/D обмена в пропане на цеолите H-ZSM-5. Методом *in situ* <sup>1</sup>H ВМУ ЯМР была исследована кинетика Н/D

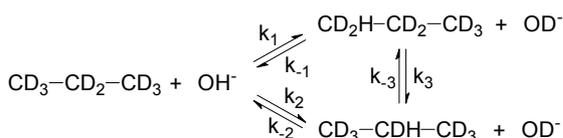
обмена в пропане, меченном изотопом дейтерия в различных положениях (пропан-d<sub>8</sub>, 1,1,1,3,3,3-пропан-d<sub>6</sub>, 2,2-пропан-d<sub>2</sub>), при температурах 234-283°C. Изменение концентрации протия в метильных CD<sub>3-i</sub>H<sub>i</sub> и метиленовых CD<sub>2-j</sub>H<sub>j</sub> группах в зависимости от времени было проанализировано согласно кинетическим схемам 1-3. Полученные данные показывают, что схема 1 дает неудовлетворительное описание экспериментальных кинетических кривых. Схема 2 дает хорошее описание, однако значения соответствующих констант скоростей сильно различаются для пропана с различным исходным содержанием и положением изотопа дейтерия. Схема 3, отражающая одновременное осуществление карбоний-ионного механизма и внутримолекулярного обмена, позволяет описать все кинетические кривые (Рисунок 1) с близкими значениями констант k<sub>1</sub>, k<sub>2</sub>, k<sub>3</sub> для пропана, меченного изотопом дейтерия в различных положениях (Таблица 1).



**Рисунок 1.** Кинетические кривые Н/Д обмена для метильных и метиленовых групп пропана на H-ZSM-5. Моделированные кривые (линии) с константами скорости k<sub>1</sub>, k<sub>2</sub>, k<sub>3</sub> (Таблица 1) были рассчитаны в соответствии со схемой 3.

**Таблица 1.** Константы скорости k<sub>1</sub>, k<sub>2</sub>, k<sub>3</sub> (схема 3) (г/мкмоль мин)

	T, °C	k <sub>1</sub> ×10 <sup>5</sup>	k <sub>2</sub> ×10 <sup>5</sup>	k <sub>3</sub> ×10 <sup>5</sup>
пропан-d <sub>8</sub>	280	3.4	2.3	0.6
пропан-d <sub>6</sub>	283	4.5	2.4	0.6
пропан-d <sub>2</sub>	279	3.4	2.7	0.6



**Схема 3.**

Из величин констант скоростей (таблица 1) следует, что основным механизмом Н/Д обмена в пропане на H-ZSM-5 является прямой обмен CD<sub>3</sub> (k<sub>1</sub>) и CD<sub>2</sub> (k<sub>2</sub>) групп с кислотными группами цеолита (через карбоний-ионное переходное состояние). Одновременно, но с меньшей скоростью (k<sub>3</sub>), осуществляется внутримолекулярный обмен (через протонированный циклопропановый интермедиат).

Работа была выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 04-03-32372).

## Литература

1. M. Haouas, S. Walspurger, J. Sommer, J. Catal. 215 (2003) 122.
2. A. G. Stepanov, H. Ernst, D. Freude, Catal. Lett. 54 (1998) 1.

## НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ VO<sub>x</sub>/MgO ДЛЯ РЕАКЦИИ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ ПРОПАНА В ПРИСУТСТВИИ ПАРОВ МОЛЕКУЛЯРНОГО ИОДА

<sup>1</sup>Мишаков И.В., <sup>1</sup>Чесноков В.В., <sup>1</sup>Володин А.М., <sup>1</sup>Буянов Р.А., <sup>2</sup>Klabunde K.J.

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

2 – Kansas State University, Manhattan, KS, USA

*E-mail:* [mishakov@catalysis.nsk.su](mailto:mishakov@catalysis.nsk.su)

Ультрадисперсные оксиды металлов, получаемые по золь-гель технологии, уже больше десятилетия привлекают внимание многих исследователей как эффективные сорбенты для токсичных соединений и отходов. В частности, подробно изучены свойства высокодисперсного оксида магния MgO-AP (*Autoclave Prepared*) в ряде процессов деструктивной сорбции различных газов (NO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, HCl), фреонов, а также хлор- и фосфорорганических соединений. В большинстве реакций ультрадисперсный MgO демонстрировал высокую реакционную способность, что объясняется повышенной концентрацией координационно-ненасыщенных атомов на поверхности наночастиц аэрогелевого оксида магния. Следует отметить, что во всех упомянутых процессах высокодисперсный MgO использовался не в качестве катализатора, а как стехиометрический реагент для химических реакций, в результате которых оксид магния необратимо превращается в соответствующий гидроксид или галогенид. В этой связи возникает интерес к таким системам с точки зрения их использования в синтезе новых катализаторов для разнообразных химических процессов.

В данный момент прекрасно отлажена методика синтеза аэрогелевого оксида магния, включающая стадии приготовления и гидролиза алкоголята магния с образованием геля, автоклавной сушки геля в суперкритических условиях и вакуумной прокалки полученного гидроксида Mg(OH)<sub>2</sub>-AP. В результате удается синтезировать наноструктурированные образцы оксида магния с  $S_{уд.}=500-750$  м<sup>2</sup>/г и размером кристаллитов 4–6 нм.

В этой работе мы синтезировали серию наноструктурированных катализаторов состава VO<sub>x</sub>/MgO (2–12 мас.% ванадия). Для синтеза были использованы три методики:

1. Метод «сухого» нанесения соли NH<sub>4</sub>VO<sub>3</sub> на MgO-AP (650 м<sup>2</sup>/г)
2. Пропитка MgO-AP в растворе ацетилацетоната ванадия в толуоле

3. Приготовление золь-гель методом (добавление  $\text{VO}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$  в раствор  $\text{Mg}(\text{OCH}_3)_2$  непосредственно перед стадией гидролиза)

Максимальную величину удельной поверхности катализатора  $\text{VO}_x/\text{MgO}$  удалось получить совместным когелированием магний- и ванадий-органических предшественников (способ 3). На стадии приготовления гидроксида (после автоклавной сушки) площадь поверхности образцов составляла 1000–1300 м<sup>2</sup>/г, однако после прокаливания в вакууме, а затем на воздухе (600 °С),  $S_{\text{уд}}$  снижалась до 250–340 м<sup>2</sup>/г. Как было показано методом электронной микроскопии, данный способ обеспечивает максимально однородное распределение ванадия в объеме катализатора  $\text{VO}_x/\text{MgO}$ .

Полученные катализаторы были затем испытаны в реакции окислительного дегидрирования пропана в присутствии паров молекулярного иода. Реакция осуществлялась в проточном кварцевом реакторе, температура реакции 400–600 °С, состав реакционной смеси: 90%  $\text{He}$  + 5%  $\text{O}_2$  + 5%  $\text{C}_3\text{H}_8$  + 0.1–0.25%  $\text{I}_2$ . Результаты испытаний показали, что лучшими катализаторами с точки зрения активности и селективности по  $\text{C}_3\text{H}_6$  оказались образцы, приготовленные способом 3. Селективность по пропилену для катализаторов  $(\text{VO}_x/\text{MgO})\text{-AP}$  при  $T = 400\text{--}450$  °С приближалась к 100%; оптимальная концентрация ванадия в образце: 5–10 мас.% (в пересчете на металл V). Длительные эксперименты показали, что AP-катализаторы стабильны при 400–450 °С, однако с повышением температуры до 550–600 °С их активность начинает заметно снижаться с течением времени.

Широкий спектр физметодов был использован для исследования полученных катализаторов  $\text{VO}_x/\text{MgO}$ , однако главный вопрос до сих пор остается открытым: каков состав наиболее активной фазы, определяющей максимальный выход пропилена в реакции окислительного дегидрирования пропана? В литературе на этот счет имеются противоречивые данные.

Также в работе была продемонстрирована возможность замены окислителя  $\text{O}_2$  на более мягкий –  $\text{N}_2\text{O}$ . Показано, что в случае использования закиси азота вместо кислорода при  $T=500$  °С, выход пропилена увеличивается примерно в 1.5 раза.

# REACTIVITY OF NANOCRYSTALLINE SULFATED ZIRCONIA MODEL THIN FILMS

**R. Lloyd, H. Sauer, F.C. Jentoft, R. Schlögl**

Department of Inorganic Chemistry, Fritz Haber Institute, Max Planck Society,  
Faradayweg 4-6, 14195 Berlin, Germany

[lloyd@fhi-berlin.mpg.de](mailto:lloyd@fhi-berlin.mpg.de)

Sulfated zirconia (SZ) is a catalyst for isomerization of *n*-butane at room temperature [1]. Previous studies of SZ have so far been unable to satisfactorily describe the nature of its active sites [2]. To improve the application of surface characterization techniques to the catalyst, a model system consisting of a nanocrystalline SZ thin film supported on a silicon wafer has been developed [3]. The present investigations address the role of the atmosphere during thermal treatment and validation of the model through interaction with probe molecule ammonia and reactant *n*-butane.

Oxidized silicon wafers are used as the substrate, onto which a film is grown from an aqueous acidic solution of zirconium sulfate via self-assembled monolayer (SAM) mediated deposition. Film thickness is controlled by deposition time; a linear growth rate of approx. 1 nm/h is observed for up to 192 h [4]. Thermal treatment of the films results in decomposition of the SAM and crystallization of zirconia with retention of sulfate; here the films are treated at 823 K in either N<sub>2</sub> or air. Interaction of the calcined films with *n*-butane and ammonia is investigated using thermal desorption spectroscopy (TDS). Comparative runs

of an oxidized silicon wafer are used as a blank. For catalytic tests a low dead volume reactor is being constructed, which allows flow and batch mode operation.

Analysis of high resolution transmission electron micrographs (Fig. 1) of the thermally treated films reveals structures consistent with that of the reported tetragonal phase [5]; although contributions from the cubic phase cannot be excluded. Scanning electron and atomic force micrographs of the thermally treated films show the surfaces to be continuous and crack free; although, films treated in air are slightly rougher. X-ray photoelectron spectra

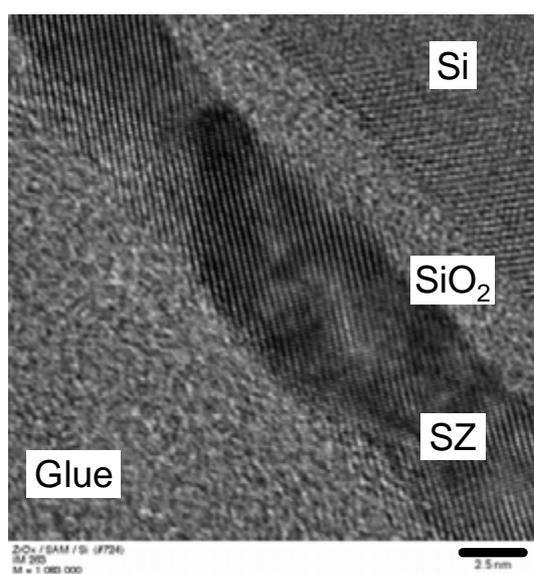


Figure 1: HRTEM cross section of a film treated in air at 823 K.

indicate the treatment atmosphere also influences the surface chemistry. The O 1s signal comprises of at least two overlapping peaks - one at 532.0 eV attributed to sulfate and hydroxyl groups, and one at 530.2 eV due to the oxide. The relative intensity of the high binding energy species decreases during thermally treatment (more significantly for the N<sub>2</sub> treated films); concurrently the S content is reduced. Overall chemical compositions after thermal treatments are comparable to that of a typical SZ powder catalyst. Although treatment in N<sub>2</sub> produces smoother films, calcination in air is favored as it is analogous to commonly accepted powder synthesis.

*n*-Butane TDS show no typical hydrocarbon fragment signals, such as  $m/z = 43$  (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>), significantly exceeding those of the blank experiment. This preliminary result suggests there are no detectable amounts of strongly adsorbed butane species on the SZ surface at room temperature. From calorimetric measurements on powders it is known that the interaction of *n*-butane with the majority of sites on SZ is weak ( $\approx 45$ – $60$  kJ/mol [6]). Hence, from most of the sites butane molecules are easily removed in vacuum, and our TDS result confirms this scenario. Fragments indicative of sulfate decomposition ( $m/z=64$ ) are detected at temperatures over 723 K. NH<sub>3</sub> TDS profiles (Fig. 2) exhibit a broad peak from 373 to 423 K and a sharp peak centered at ca. 637 K for  $m/z = 15$ . Sulfate fragments are detected concomitant with the high temperature peak. This is consistent with earlier reports of sulfated oxides undergoing oxidative decomposition upon exposure to basic probe molecules at elevated temperatures [2].

The tetragonal nanocrystals, the surface composition, the weak interaction of most of the sites with butane and the reactive interaction with ammonia are properties that make the described films a suitable model for SZ catalysts.

Financial support through DFG priority program 1091 is kindly acknowledged.

## REFERENCES

1. M. Hino, K. Arata., J. Am. Chem. Soc., 101 (1979) 6439.
2. X. Song, A. Sayari, Catal. Rev. - Sci. Eng., 38 (1996) 329.
3. F.C. Jentoft, A. Fischer, G. Weinberg, U. Wild, R. Schlögl, Stud. Surf. Sci. Cat., 130 (2000) 209.
4. V.V. Roddatis, D.S. Su, F.C. Jentoft, R. Schlögl, Phil. Mag. A, 82 (2002) 2825.
5. P. Bouvier, E. Djurado, G. Lucazeau, T. Le Bihan, Phys. Rev. B, 62 (2000) 8731.
6. X. Li, K. Nagaoka, L.J. Simon, J.A. Lercher, S. Wrabetz, F.C. Jentoft, C. Breitkopf, S. Matysik, H. Papp, J. Catal., 230 (2005) 214.

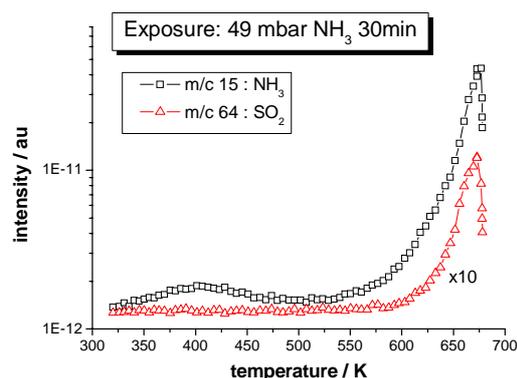


Figure 2: NH<sub>3</sub> TDS of film treated in air at 823 K.

# THEORETICAL DESCRIPTION OF ACTIVE OXYGEN CENTERS AT THE UNDERCOORDINATED $V_2O_5$ (001) SURFACE: AB INITIO DFT CLUSTER STUDIES

**P. Hejduk<sup>a,b</sup>, M. Witko<sup>a</sup>, and K. Hermann<sup>b</sup>**

<sup>a</sup> Institute of Catalysis and Surface Chemistry of PAN, Krakow

<sup>b</sup> Fritz-Haber-Institute of Max-Planck-Society, Berlin

Vanadia-based materials are widely used as catalysts in many processes belonging to very different types of chemical reactions such as oxidation, dehydrogenation, dehydrocyclization, or dehydrocondensation. Small modifications of properties of the V-O catalyst allow using these materials as catalysts in the reactions proceeding with or without oxygen that may come from gas phase or from the catalysts. In each of the reactions different active centers at the catalyst surface are involved. Thus, it is important to select and describe active centers responsible for each of the elementary steps of the selected reaction.

Depending on the preparation method vanadium pentoxide can expose various crystallographic surfaces, of which (001), (010) and (100) are examples. This work focuses on the electronic structure of the undercoordinated  $V_2O_5$  (001) surface. The goal is to characterize surface-active oxygen sites amongst the two types of singly coordinated oxygens, two types of bridging oxygens and edging oxygens. The active sites are probed by adsorption of one and two hydrogen atoms corresponding to formation of surface OH and  $H_2O$  species. Next, surface oxygen vacancies as a result of desorbing surface O, OH and  $H_2O$  species are discussed

The calculations are carried out by means of DFT using local cluster models where hydrogen saturates dangling bonds at the cluster periphery. The electronic structure is obtained by the cluster code StoBe where the RPBE exchange-correlation functional is applied. The results for relaxed and unrelaxed clusters are compared.

The results of the calculations show that negative charge of oxygen atoms scales with the coordination number yielding the smallest charge for singly coordinated oxygen (-0.3) while the negative charge at bridging (-0.7) and edging oxygen (-0.6) is larger. This indicates that bridging and edging oxygen sites are more nucleophilic than terminal vanadyl sites which becomes important in view of the reactivity of the different sites with respect to surface

chemical reactions. Formation of oxygen vacancies is an energetically costly process with energies varying between 4.1 and 6.3 eV.

Atomic hydrogen undergoes spontaneous adsorption at each of oxygen sites with adsorption energies ranging between 3.0 and 3.9 eV. Hydrogen facilitates the formation of oxygen vacancies since the energies corresponding to OH desorption (resulting in oxygen vacancies) are lower, 4.3 to 5.4 eV. The adsorption of an additional hydrogen atom at existing surface OH groups leads to surface H<sub>2</sub>O group that can also be desorbed leaving oxygen vacancies behind. This process requires energies between only 0.6 and 1.6 eV.

## ПРИРОДА НЕАДДИТИВНОГО ВЛИЯНИЯ ОКСИДА ЦЕРИЯ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДИМЕРИЗАЦИИ МЕТАНА

Дедов А.Г., Локтев А.С., Пархоменко К.В., Тельпуховская Н.О.

РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, Москва

[inorchem@gubkin.ru](mailto:inorchem@gubkin.ru)

Вовлечение сырьевых ресурсов алканов  $C_1-C_4$  в процессы каталитической переработки в базовые продукты и полупродукты нефтехимии является важной и актуальной задачей. К числу таких процессов относится окислительная димеризация метана (ОДМ) – путь к получению этилена из метана, включающий минимальное число промежуточных технологических стадий [1]. Реализация данного процесса сдерживается, в том числе, ввиду отсутствия достаточно эффективных и стабильных катализаторов ОДМ, способных функционировать в отсутствие дополнительного разбавления реакционной смеси инертным газом.

Целью работы являлось создание эффективных катализаторов ОДМ и установление особенностей их молекулярной структуры, способствующих достижению показателей, делающих катализаторы перспективными для внедрения.

В результате проделанной работы синтезирован катализатор ОДМ, состоящий из активного в ОДМ оксида La и малоактивного в ОДМ оксида Ce (рис. 1). Полученный катализатор демонстрирует синергическое действие оксидов: добавка неэффективного в ОДМ оксида Ce к оксиду La не только не снижает выход продуктов  $C_{2+}$ , а наоборот, увеличивает его с 10- 15% в случае оксида La, до 20-22% мол. [2]. Добавка к оксиду La более активного в ОДМ оксида Nd оказалась менее эффективной (рис. 1).

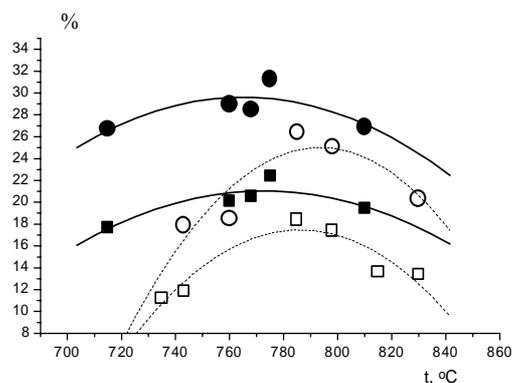


Рис. 1. Результаты ОДМ на модельных La-Ce и La-Nd (2) катализаторах:

- - конверсия  $CH_4$ ,
- - выход  $C_{2+}$  на La-Ce,
- - конверсия  $CH_4$ ,
- - выход  $C_{2+}$  на La-Nd(2).

( $W=44-49$  л·г<sup>-1</sup> ч<sup>-1</sup>,  $CH_4:O_2=4,9-5,4$ .)

Нанесением 1% смеси оксидов La и Ce на плавленный MgO (периклаз) удалось приготовить механически прочный катализатор ОДМ, эффективно функционирующий более 100 часов в автотермическом режиме (без подвода тепла извне), что особенно важно для его практического использования.

Природа синергического действия смеси оксидов La и Ce исследована методами спектроскопии комбинационного рассеяния (КРС), рентгенофазового анализа (РФА) и электронного парамагнитного резонанса (ЭПР). Методами КРС и РФА установлено формирование твердого раствора оксидов лантана и церия флюоритной структуры с повышенной концентрацией кислородных вакансий, инициирующих процесс ОДМ. По данным ЭПР – спектроскопии активация оксида La введением оксида Ce приводит к появлению ЭПР – сигнала хемосорбированного кислорода, отнесенного к  $\text{La}^{3+}\text{-O}_2^-$ . При этом сигналы супероксид – иона, связанного с ионами церия, отсутствуют.

На основании полученных результатов могут быть сделаны следующие выводы:

1. Показано, что при сочетании в составе катализатора окислительной димеризации метана (ОДМ) более активного оксида La и малоактивного оксида Ce наблюдается синергический эффект, ведущий к росту выхода продуктов  $\text{C}_2+$ .

2. Методами спектроскопии комбинационного рассеяния и рентгенофазового анализа установлено, что природа синергического действия смеси оксидов La и Ce обусловлена формированием твердого раствора оксидов с повышенной концентрацией кислородных вакансий, инициирующих процесс димеризации.

3. Нанесением 1% смеси оксидов La и Ce на плавленный MgO (периклаз) приготовлен перспективный для практического внедрения механически прочный катализатор ОДМ, эффективно функционирующий более 100 часов в автотермическом режиме (без подвода тепла извне).

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант 01-03-32508), Министерства образования и науки (подпрограмма Топливо и энергетика, гранты 206.03.01.096 и 206.03.01.028), ФЦП «Интеграция» (грант № А0072).

### Литература

1. Дедов А.Г., Дидевич Г.Д., Локтев А.С. и др. Этилен из природного газа методом каталитической окислительной димеризации метана // Газовая промышленность. 2001. №3. С.56-58.
2. Dedov A. G., Loktev A. S., Moiseev I. I. et al. Oxidative coupling of methane catalyzed by rare earth oxides: Unexpected synergistic effect of the oxide mixtures.// Appl. Catal. 2003. V. A 245. P. 209- 220.

**ОПТИМИЗАЦИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ  
БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИЯХ  
ПРЕВРАЩЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ.**

**Толмачева Е.А., Проскура А.Г., Белый А.С.**

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, г.Омск, ул.

Нефтезаводская 54. *E-mail: [lena2000@usa.com](mailto:lena2000@usa.com)*

Каталитический риформинг является одним из базовых процессов нефтепереработки. Уровень технологии процесса, его техническая и экономическая эффективность во многом определяют эффективность нефтепереработки в целом. По этим причинам понятно то внимание, которое уделяется совершенствованию технологий риформинга и разработке более эффективных катализаторов, обладающих более высокой стабильностью и селективностью. Применительно к условиям эксплуатации отечественных установок риформинга актуальной проблемой становится разработка катализатора с повышенной серо- и влагоустойчивостью.

Целью данной работы является оптимизация состава катализатора риформинга серии ПР с целью улучшения каталитических характеристик и повышения серо- и влагоустойчивости путем исследования влияния модифицирующих добавок циркония, титана и фтора.

При промышленных методах подготовки сырья остаются незначительные количества влаги и серосодержащих соединений, что приводит к отравлению катализатора. При контакте влаги с хлорированным алюмоплатиновым катализатором происходит «вымывание» галоида, что заметно ухудшает эффективность катализатора. В целях предотвращения удаления хлора с поверхности катализатора была проведена частично его замена на фтор, соединения которого менее подвержены гидролизу.

Известно, что би- и полиметаллические катализаторы обладают лучшими каталитическими свойствами по сравнению с алюмоплатиновыми катализаторами. Кроме того, введение в оксид алюминия соединений Ti(IV) и Zr(IV) в определенном соотношении модифицирует его кислотную функцию. Образование кислотных центров новой природы возможно в смешанных оксидах из-за разницы координационных чисел металлов, в результате чего концентрируется избыточный отрицательный заряд. Для сохранения принципа электронейтральности необходимо присоединение протонов.

Таким образом, возникают брэнстедовские кислотные центры (на кислороде), накопление избыточного положительного заряда приводит к образованию льюисовских кислотных центров [1].

На основании данной гипотезы была синтезирована серия образцов платинорениевых катализаторов риформинга с содержанием циркония от 0,1% масс. до 0,45% масс., титана – от 0,1% масс до 0,3% масс. и фтора – от 0% масс до 0,3% масс. В качестве исходного компонента для приготовления носителя использовался гидроксид алюминия Рязанского ЗАО «ПК». Модифицирующие добавки вводили на стадии пластификации гидроксида алюминия (псевдобемита). Активные компоненты (Pt, Re) наносили методом адсорбции из водных растворов кислот  $H_2PtCl_6$  и  $HReO_4$ .

Испытания приготовленных образцов в модельной реакции ароматизации на гептане позволили установить, что оптимальное содержание фтора в катализаторе составляет 0,1% масс, содержание циркония 0,3% масс.

Было показано, что Pt-Re катализатор, в состав носителя которого входит титан, уступает цирконийсодержащему катализатору по активности в среднем на 0,5% отн. и стабильности на 9,1% отн.

Кроме того, использование в качестве носителя катализатора гидроксида алюминия холодного непрерывного осаждения, приготовленного по порошковой технологии, представляющего собой чистый псевдобемит, приводит к улучшению эксплуатационных характеристик катализатора.

Предложенный для промышленного внедрения экспериментальный образец с содержанием платины 0,3% масс, рения 0,3% масс, циркония 0,3% масс, фтора 0,1% масс, сульфат-иона 1% масс, синтезированный на основе порошка гидроксида алюминия по данным испытаний на модельном сырье, превосходит промышленный катализатор серии ПР (по активности – на 17,8% отн, по селективности: при содержании ароматики в стабильном катализате 15%-на 4,2% отн, при содержании ароматики в стабильном катализате 30%-на 6% отн) при равной стабильности.

## Литература

[1] К. Танабе. Катализаторы и каталитические процессы. М.: Мир, 1993. – 85 с.

## ПРИМЕНЕНИЕ ПРИРОДНОГО ЦЕОЛИТА В ПРОЦЕССЕ ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЕПРОДУКТОВ

**Шапкин Н.П., Поляков В.Ю., Гардионов С.В., Добридень С.П., Царев Д.В.\***

Дальневосточный государственный университет, Владивосток, Россия,

*e-mail:* [shapkin@chem.dvgu.ru](mailto:shapkin@chem.dvgu.ru)

\*ООО «Востокшинторг», Владивосток, Россия.

При транспортировке нефти образуется достаточно большое количество отходов – нефтешламов (**нш**), представляющих собой тяжелые нефтяные фракции, оседающие на дне. Их утилизация и переработка представляет собой серьезную проблему. Одним из методов их переработки является крекинг с целью получения моторных и котельных топлив. В связи с этим поиск дешевого катализатора для процессов термокрекинга нефтешламов является одной из важных задач нефтехимии.

В настоящее время на практике широко используются не только синтетические цеолиты [1,2], но и природные [3]. Нами было исследован процесс термокрекинга на природном клиноптилолите (HEU) [4] Чугуевского месторождения Приморского края.

Состав и физико-химические характеристики природного цеолита приведены в работе [5]. Состав нефтешламов отвечает  $C_{20}$ – $C_{25}$  тяжелых углеводородов, определенных методом газовой хроматографии масс-спектрометрии. Содержание серы составляло 2,5-3,0 %. Температура реактора поддерживалась в пределах 500–600°C. Время крекинга 0,2 кг нефтешламов составляло 30–35 мин, расход катализатора составлял 1 кг на 200 кг сырья. Процесс крекинга осуществлялся при различных условиях. Выходы фракций приведены в табл.1, состав продуктов приведен в табл.2 и табл.3.

**Таблица 1.** Выход фракций (усредненные значения)

Фракция	Легкий бензин	высокотемпературный бензин	веретенное масло	Пек
Выход, %	5	27-30	30	35-38

**Таблица 2.** Состав продуктов крекинга, легкий и высокотемпературный бензины [6, 7]

Условия	Состав, %				
	Алканы	Олефины	Арены	Сера	Неидентифицированные
1. Термический крекинг нш	62	27	4	0,82	6,5
2. Термический крекинг нш с крошкой авторезины	36,5	32,1	8,8	4,12	22,7
3. Термокаталитический крекинг нш	23	51	27	0,90	9
4. Термокаталитический крекинг нш с лигнином	24	31	44	1	0,94

**Таблица 3.** Содержание серы в высококипящих фракциях, веретеное масло и пек

Условия	1	2	3	4
Содержание серы, %	1,10	0,81	0,78	1,08

Как следует из табл.2 в случае 3 наблюдается увеличение содержания аренов и олефинов и уменьшение содержания алканов, что свидетельствует о том, что цеолит проявляет каталитическую активность. Введение лигнина (4) обогащает бензиновую фракцию ароматическими углеводородами, что в целом положительно сказывается на качестве топлива. Так же в данной работе была произведена попытка введения в нш крошки авторезины (2), результаты свидетельствуют о том, что содержание аренов увеличивается, и содержание серы очень сильно завышено, что свидетельствует о том, что необходимо дополнительное обессеривание получаемого продукта.

Результаты данной работы свидетельствуют о том, что клиноптилолит Чугуевского месторождения Приморского края может быть использован для получения топлив путем термокаталитического крекинга нефтешламов.

Продукты пиролиза были проанализированы с помощью прибора Agilent GC 6890 Plus с масс-селективным детектором Agilent MSD 5973N.

### Литература

1. Крикоров В.Г., Суворов Ю.П. и др. Пат.Росия № 2167908, 2001.
2. Л.А. Яидева, Н.А. Закарина. Катализаторы крекинга и цеолиты. Сб. научн. трудов. Гроз. НИИ, М., ЦНИИТЭ Нефтехим, 1989, №38, С. 76-80.
3. А.Г. Модуков, К.З. Бочавер и др. Пат.Россия № 2179570, 2002.
4. Ch. Baerlocher, W.M. Meier, D.H. Olson. Atlas of zeolite framework type. Elsevier, 2001.
5. Н.П. Шапкин и др. Изв. Вузов. Химия и хим. техн, 2003, Т. 46, №2, С.143-147.
6. ГОСТ 51105-97 Топлива для двигателей внутреннего сгорания. Неэтилированный бензин.
7. ГОСТ 2084-77. Бензины автомобильные.

**METHANE DEHYDROAROMATIZATION On Mo/ZSM-5  
CATALYSTS: STATE OF Mo AND CARBONACEOUS DEPOSITS  
DURING REACTION**

**E.V. Matus<sup>1</sup>, O.B. Sukhova<sup>1</sup>, I.Z. Ismagilov<sup>1,2</sup>, E.M. Michurin<sup>1</sup>,  
T.V. Larina<sup>1</sup>, V. Keller<sup>2</sup>, N. Keller<sup>2</sup>**

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

pr. Akademika Lavrentieva, 5, Novosibirsk, 630090, Russia

<sup>2</sup> LMSPC, Laboratoire des Matériaux, Surfaces et Procédés pour la Catalyse,

25, rue Becquerel, 67087 Strasbourg cedex 2, France

*E-mail: [matus@catalysis.nsk.su](mailto:matus@catalysis.nsk.su)*

Non-oxidative catalytic conversion of methane is a perspective environmentally-friendly way to obtain both valuable aromatics and hydrogen [1]. Starting with the first publication in 1993 reporting the activity of Mo/ZSM-5 catalysts in CH<sub>4</sub> dehydroaromatization (DHA) reaction, this system is in the focus of attention of researchers. Nevertheless, a question still remains how to minimize the formation of unwanted carbonaceous deposits during the reaction, which can deactivate the catalyst. To contribute to the solution of this question, we have performed a systematic study of the state of Mo at all stages of Mo/ZSM-5 synthesis (from the impregnation solutions of ammonium heptamolybdate (AHM) (NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O) and after the CH<sub>4</sub> DHA reaction (also with the types of carbonaceous deposits formed), depending on Si/Al ratio in the parent H-ZSM-5 and on Mo content. Earlier we have shown [2], that it is possible to control the state of Mo in AHM solutions by the variation of concentration and pH. Several types of catalysts were prepared from such solutions containing Mo in either polymeric forms (pH ~ 4) or monomeric forms (pH ~ 11), and H-ZSM-5 with Si/Al = 17, 30, 45 was used. The reaction kinetics was studied in the flow reactor with GC analysis. Catalysts were characterized by a group of methods: UV-Vis, texture measurements, HRTEM, XRD, ESR, DTA, TPO, EDX, XPS, TPR, TPH (during synthesis, as synthesized, after reaction).

The maximum catalytic activity (CH<sub>4</sub> conversion ~ 14%) and benzene formation selectivity (70%) were observed for the samples with 2-5% Mo. The activity and selectivity were improved when Si/Al was changed from 45 to 17. Since the activity and selectivity decreased during the reaction, the catalysts were regenerated in O<sub>2</sub>, and catalyst performance was stable after 5 cycles of reaction/regeneration. With 2%Mo, the texture of parent H-ZSM-5 was not affected, while the increase up to 10%Mo leads to the decrease of both the specific

surface area and total pore volume. XRD shows that the main Mo-containing phase is  $\text{MoO}_3$  with some sub-oxides. According to ESR [3], after the calcination of Mo/ZSM-5 (300-400°C) there are 2 types of  $\text{Mo}^{5+}$  ions stabilized by the specific defects in  $\text{MoO}_3$  and polymolybdate structures. XPS shows, that as prepared catalyst surfaces include Mo in 2 valence states –  $\text{Mo}^{5+}$ ,  $\text{Mo}^{6+}$ , and the fraction of  $\text{Mo}^{6+}$  is increasing at higher Mo contents. Further, ESR shows that treatment at 720°C in Ar, prior to the reaction, causes the disappearance of  $\text{Mo}^{5+}$  signal and the formation of structures containing  $\text{Mo}^{6+}$ . According to HRTEM, Mo is situated on the external surface of zeolite as oxide clusters (1-5 nm). Additional data are given by UV-Vis and TPR. After the interaction of Mo/ZSM-5 with  $\text{CH}_4$ , HRTEM shows that Mo carbide nanoparticles (2-15 nm) are formed on the external surface, and Mo-containing clusters – in the zeolite channels. For any reaction time, the new signal of  $\text{Mo}^{5+}$  ions is observed by ESR. Such  $\text{Mo}^{5+}$  can be stabilized within clusters in the channels. According to XPS, after 6 h of reaction,  $\text{Mo}^{5+}$  on the catalyst surface is mostly reduced to  $\text{Mo}^{4+}$ , and the content of surface carbon is ~ 2.5 times higher for the 2%Mo catalyst in comparison with 10%Mo, while carbon is mainly carbide and graphite. Further, HRTEM shows that catalyst regeneration leads to the oxidation of  $\text{Mo}_2\text{C}$  and its desegregation. Two more types of carbonaceous species are found in addition to the carbon in  $\text{Mo}_2\text{C}$ : graphite layers - on the surface of  $\text{Mo}_2\text{C}$ , and friable disordered carbonaceous layer (< 3 nm thick) – on the external surface. The thickness of graphite (~ 2 nm) almost does not change during 6 h of reaction, while according to DTA, TPO and TPH, the C/H ratio in friable carbonaceous deposits and their content are increasing. Based on the literature [1], these deposits are responsible for the Mo/ZSM-5 deactivation, and our study allows selection of the rational synthesis and regeneration conditions, in order to improve the catalyst durability.

### Acknowledgments

The authors are grateful to Prof. Z.R. Ismagilov, Dr. V.I. Zaikovskii, Dr. L.T. Tsikoza, Mr. N.T. Vasenin, Dr. V.F. Anufrienko and Prof. F. Garin for the comments and discussions, Dr. V.A. Ushakov for the XRD measurements, Dr. G.S. Litvak for the DTA measurements, Dr. T.Ya. Efimenko for the textural measurements.

### References

1. Y. Xu, X. Bao, L. Lin, *J. Catal.* 216 (2003) 386.
2. E.V. Matus, L.T. Tsikoza, Z.R. Ismagilov, V.V. Kuznetsov, *Chem. Sustain. Devel.* 11 (2003) 167.
3. N.T. Vasenin, V.F. Anufrienko, I.Z. Ismagilov, T.V. Larina, E.A. Paukshtis, E.V. Matus, L.T. Tsikoza, M.A. Kerzhentsev, Z.R. Ismagilov, *Topics Catal.* 32 (2005) 61.

## СИНТЕЗ ОДНОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБ

Шляхова Е.В.<sup>1</sup>, Окотруб А.В.<sup>1</sup>, Гусельников А.В.<sup>1</sup>, Юданов Н.Ф.<sup>1</sup>,  
Абросимов О.Г.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, Новосибирск

<sup>2</sup>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

[spectrum@che.nsk.su](mailto:spectrum@che.nsk.su)

Благодаря высокому аспектному отношению углеродные нанотрубы являются перспективным материалом для использования их в качестве полевых эмиттеров электронов. Наиболее эффективными катодами являются однослойные нанотрубы, синтез которых осуществляется по разнообразным методикам с применением в качестве катализаторов переходных и редкоземельных металлов. Целью данной работы являлось освоение методики синтеза однослойных углеродных нанотруб из этилового спирта (метод Муроямы), включая подбор параметров синтеза и катализатора.

Углеродные нанотрубы были получены методом каталитического газофазного осаждения с использованием катализатора, образующегося при термоллизе соединений, содержащих кобальт и железо. В качестве источника углерода использован этиловый спирт. Синтез выполнен на установке, которая представляет собой реактор из нержавеющей стали длиной 1000 мм и диаметром 34 мм, с длиной прогрева 340 мм. Железо-кобальтовый катализатор был приготовлен по методике, описанной в работе [1]. В качестве подложки для катализатора используется цеолит NaY. Синтез катализатора проводился следующим образом: 1) соли металлов растворялись в этаноле; 2) цеолит тщательно размельчался в агатовой ступке; 3) растворы солей, перемешанные с порошком подложки, обрабатывались ультразвуком в течение 10 минут для тщательного перемешивания; 4) смесь высушивалась при 80°C и отжигалась при ~200°C. В результате был получен порошок светло-желтого цвета. Реактор откачивался для удаления воздуха, а затем заполнялся аргоном при пониженном давлении (менее 0,1 атм). Скорость потока аргона составила ~200 мл/мин. После достижения температуры ~600°C в реактор вводился катализатор на керамической лодочке, после чего аргон подавался с парами этанола, который служил источником углерода для роста углеродных нанотруб. Длительность синтеза составила 1 час.

Полученный материал, представляющий собой порошок черного цвета, был охарактеризован методами электронной просвечивающей микроскопии и спектроскопии комбинационного рассеивания света (КР-спектроскопии).

Микрофотографии образцов показали, что материал, в основном, содержал индивидуальные и объединенные в связки однослойные углеродные нанотрубы. Во всем образце наблюдается присутствие частиц металлов очень малого размера.

В КР-спектрах наблюдается ряд максимумов в области энергий 150–300  $\text{см}^{-1}$ , соответствующей радиальным дышащим модам (рис. 1). Расчет по формуле  $\omega_d = 223,75/d$ , приведенной в работе [1] и связывающей величину диаметра однослойной углеродной нанотрубы  $d$  (нм) и положение соответствующего пика в спектре КР  $\omega_d$  ( $\text{см}^{-1}$ ), позволил зафиксировать наличие нанотруб диаметром 0,7–1,0 нм.

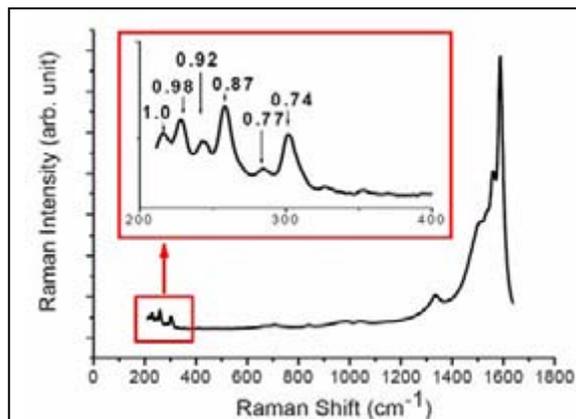


Рис.1. КР-спектр образца, содержащего однослойные углеродные нанотрубы

Исследование автоэмиссионных свойств полученных материалов показало низкие значения порогового потенциала ( $E_{tr} \sim 0,5$  В/мкм), при котором начинается автоэлектронная эмиссия (рис. 2).

Таким образом, показано, что использованный катализатор позволяет синтезировать однослойные углеродные нанотрубы при температуре  $\sim 600$  °С. Полученный материал может быть использован в качестве эффективных полевых катодов.

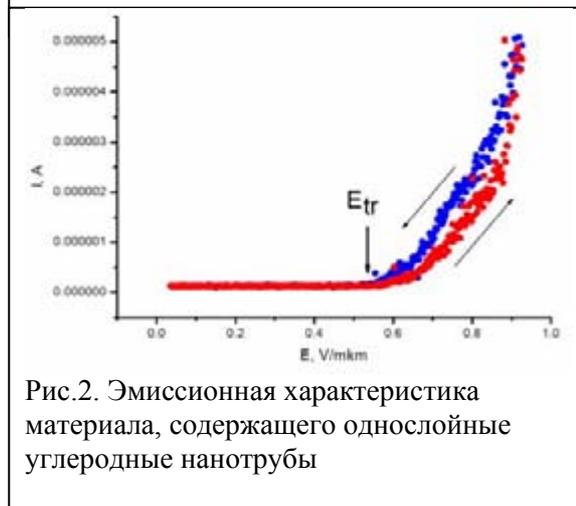


Рис.2. Эмиссионная характеристика материала, содержащего однослойные углеродные нанотрубы

## Литература

1. Maruyama S., Kojima R., Miyauchi J., Chiashi S., Kohno M. Chem. Phys. Lett. 360 (2002) 229-234

## ПРИРОДА ГИСТЕРЕЗИСА, АВТОКОЛЕБАНИЙ И ВОЛН В РЕАКЦИЯХ NO + CO И CO + O<sub>2</sub> НА ГРАНИ Pd(110)

**Матвеев А. В., Городецкий В. В.**

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

[matveev@catalysis.nsk.su](mailto:matveev@catalysis.nsk.su)

Известно, что проведение реакций NO + CO и CO + O<sub>2</sub> в условиях, далеких от равновесных, может сопровождаться появлением *критических явлений* в виде гистерезиса, автоколебаний, хаоса, поверхностных взрывов и подвижных волн. Изучение критических явлений представляет значительный интерес, связанный с получением информации о детальном механизме реакции, включающем процессы модифицирования поверхности катализатора под действием реакционной среды. С прикладной точки зрения изучаемые реакции привлекают к себе внимание в связи с экологической проблемой очистки выбросов отходящих газов от примесей CO и NO. В настоящее время для этих целей широко применяют катализаторы, основанные на высокоактивных металлах платиновой группы: платине, родии и палладии.

Данная работа имеет своей целью экспериментальное и теоретическое изучение природы критических явлений в реакциях NO + CO и CO + O<sub>2</sub> на грани Pd(110).

При проведении исследований был использован комплекс современных физико-химических методов исследования поверхности металлов (ТДС, ТПР, ДМЭ, РФЭС, ОЭС, молекулярные пучки). Также в работе применены теоретические методы Монте-Карло, Взаимодействующих Связей и минимизации потенциала Гиббса адсорбционного слоя.

Методом РФЭС на поликристаллической поверхности палладия обнаружено, что в условиях реакционной среды:  $P(O_2) = 10^{-2}$  мбар,  $P(CO) \leq 10^{-6}$  мбар ( $P(O_2)/P(CO) \approx 10^4$ ),  $T = 525$  К, близких к условиям автоколебаний на грани Pd(110), происходит проникновение атомов кислорода в верхний слой металла с образованием слоя «приповерхностного» кислорода. Впервые методами ТДС, ТПР и молекулярных пучков (МП) на грани Pd(110) с применением изотопной метки <sup>18</sup>O<sub>2</sub> в реакции с CO<sub>алс</sub> установлено различие в реакционной способности атомарной (высокая) и «приповерхностной» (низкая) форм кислорода, ответственных за возникновение критических явлений (гистерезиса, автоколебаний, волн) в реакции окисления CO.

На основании полученных в работе экспериментальных данных предложен механизм реакции окисления CO в условиях автоколебаний на грани Pd(110),

включающий стадии образования «приповерхностной» формы кислорода  $O_{\text{раств}}$  и комплекса  $[CO_{\text{адс}} * O_{\text{раств}}]$ . В ходе расчетов, проведенных методом Монте-Карло, найден набор параметров, при котором модель демонстрирует автоколебательный режим скорости образования молекул  $CO_2$  и концентраций адсорбированных атомов кислорода  $O_{\text{адс}}$ ,  $O_{\text{раств}}$  и молекул  $CO_{\text{адс}}$  на поверхности грани Pd(110). Значения констант скоростей элементарных стадий, скорости диффузии молекул  $CO_{\text{адс}}$  по поверхности палладия и периода колебаний согласуются с экспериментальными величинами. Показано, что смена покрытий происходит в виде распространения поверхностной волны, в узком фронте которой наблюдается максимальная скорость образования  $CO_2$ . Получено большое многообразие пространственно-временных структур типа эллипсовидных островков реагентов, колец, спиральных волн, хаоса. Установлена взаимосвязь кинетики автоколебаний с процессами образования и расходования «приповерхностного» кислорода.

Методами ТДС, ТПР, МП на грани Pd(110) исследован «взрывной» характер образования молекул  $CO_2$  и  $N_2$  в виде синхронных пиков, наблюдаемых экспериментально в спектрах десорбции в ходе протекания реакции  $CO_{\text{адс}} + NO_{\text{адс}}$ . Предложен механизм т.н. «поверхностного взрыва», заключающийся в автокаталитическом характере образования свободных активных центров, необходимых для диссоциации адсорбированных молекул  $NO_{\text{адс}}$ . Обнаружен эффект резкого увеличения реакционной способности атомарного кислорода  $O_{\text{адс}}$  под воздействием слоя как молекул  $CO_{\text{адс}}$ , так и молекул  $NO_{\text{адс}}$ , или атомов  $O_{\text{раств}}$ , в реакциях  $CO + O_2$  и  $NO + CO$  в области низких температур  $T = 150\text{--}200$  К. Экспериментальные результаты подтверждены теоретическими расчетами методом минимизации потенциала Гиббса адсорбционного слоя, которые показывают изменение типа координации атомов кислорода ( $Pd_3O_{\text{адс}} \rightarrow Pd_2O_{\text{адс}}$ ) под воздействием слоя адсорбированных молекул  $CO_{\text{адс}}$ .

Методом молекулярных пучков исследована угловая зависимость образования продуктов  $N_2$ ,  $N_2O$ ,  $N^{18}O$ ,  $C^{16}O^{16}O$  и  $C^{16}O^{18}O$  при стационарном протекании реакции  $CO + NO^{18} + O_2$  на грани Pd(110). Обнаружено, что молекулы  $CO_2$  вылетают по нормали к поверхности грани, тогда как молекулы  $N_2$ ,  $N^{18}O$  и  $N_2O$  под углом  $30^\circ$ . Предложена модель, согласно которой реакция между молекулами CO и атомами кислорода происходит на активных центрах между рядами атомов металла, а рекомбинация атомов азота – на боковых поверхностях рядов.

Работа поддержана грантами РФФИ № 05-03-32971 и NWO № 047-015-002.

## ИССЛЕДОВАНИЕ РОЛИ ПРЕАДСОРБИРОВАННОГО СЛОЯ КИСЛОРОДА И СО НА ГРАНИ Pd(110) В РАЗЛОЖЕНИИ ОКСИДОВ АЗОТА МЕТОДАМИ ТПР И МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПУЧКОВ

**Саметова А. А., Матвеев А. В., Городецкий В. В.**

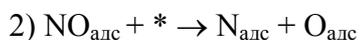
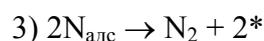
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

[sametova@catalysis.nsk.su](mailto:sametova@catalysis.nsk.su)

Исследования по поиску катализаторов, активных в стационарном разложении оксидов азота на кислород и азот в области высоких температур, вызывают практический интерес, связанный с решением одной из важнейших задач современной экологии – очисткой выбросов отходящих газов от примесей CO, NO, N<sub>2</sub>O и углеводородов. С 80-х годов для этих целей применяют катализаторы, основанные на высокоактивных металлах платиновой группы – Pt, Pd, Rh. Однако, из-за того, что детальный механизм действия каждого из составляющих катализатора недостаточно исследован, состав катализатора, как правило, подбирается эмпирически.

Цель данной работы заключается в изучении механизма реакции разложения молекул NO и N<sub>2</sub>O на грани Pd(110) методом молекулярного пучка, а также в исследовании влияния слоя преадресорбированных атомов кислорода и СО на характер диссоциации молекул NO.

Эксперименты по изучению разложения NO на грани Pd(110) проводили в интервале температур 300-1000 К. Предполагаемый механизм разложения NO включает следующие стадии:



Полученные результаты показывают, что начальная скорость разложения NO возрастает при увеличении температуры катализатора до 550 К, рис. 1. Последующее увеличение температуры до 1000 К приводит к уменьшению скорости разложения NO и связывается с уменьшением коэффициента прилипания молекул NO. Максимальная скорость образования N<sub>2</sub>O (стадия 4) наблюдается в интервале температур 450–550 К. В области температур 450–750 К диссоциация молекул NO на атомы N<sub>адс</sub> и O<sub>адс</sub> сопровождается быстрым выделением молекул азота в газовую фазу и образованием адсорбированного слоя кислорода, приводящего к блокированию активных центров и,

соответственно, к уменьшению скорости разложения оксида азота. Стационарное разложение NO на азот и кислород достигается только при  $T > 800$  K, что обусловлено рекомбинацией атомов  $O_{\text{адс}}$  и десорбцией молекул кислорода  $O_2$  в газовую фазу.

Также были проведены эксперименты по изучению влияния предварительно адсорбированных атомов кислорода на скорость разложения оксида азота при температуре катализатора 550 K. При увеличении покрытия по кислороду

наблюдается эффект возрастания устойчивости молекул NO к диссоциации, что связывается с блокировкой свободных мест на поверхности катализатора и подтверждается протеканием реакции изотопного обмена  $N^{15}O^{16} + O^{18} \rightarrow N^{15}O^{18} + O^{16}$ . Блокирования поверхности кислородом можно избежать, добавив в состав реакционной смеси CO. Реакция CO с атомами кислорода на поверхности приводит к увеличению концентрации свободных мест для адсорбции и диссоциации NO. В результате устанавливается стационарный режим разложения NO.

Результаты экспериментов по изучению пространственного распределения десорбционного потока продуктов реакции  $^{18}O_2 + CO + NO$  позволяют предположить, что реакция между молекулами CO и атомами кислорода происходит на активных центрах между рядами атомов грани Pd(110), а рекомбинация атомов азота – на боковых поверхностях рядов.

Работа поддержана грантами РФФИ № 05-03-32971 и NWO № 047-015-002.

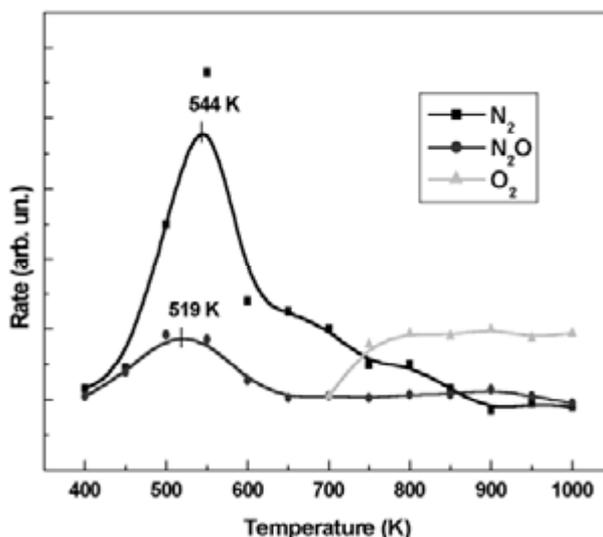


Рис. 1. Разложение NO на чистой поверхности грани Pd(110). Исследование проведено с использованием молекулярного пучка. Локальное давление в пучке  $P_{NO} = 1,5 \times 10^{-7}$  мбар.

# КВАНТОВОМЕХАНИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОЛЕКУЛЫ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА С КЛАСТЕРАМИ ПЛАТИНЫ РАЗЛИЧНОЙ КОНФИГУРАЦИИ.

**Калишин Е.Ю., Гончаренко М.М.**

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

e-mail: <sup>1</sup> [z\\_kalishin@yahoo.com](mailto:z_kalishin@yahoo.com)

Исследования последних лет показали, что при характеристических размерах кластеров материалов меньше 10 нм многие их физико-химические свойства отличаются от аналогичных свойств макроскопических объектов. Экспериментальное исследование кластерных систем сопряжено со значительными трудностями, обойти которые непросто. Одной из самых сложных проблем оказывается получение кластеров контролируемого размера и формы. Другая проблема заключается в том, чтобы исследуемые свойства относились непосредственно к самим кластерам, поскольку влиянием носителя на свойства металлических частиц пренебречь нельзя. В свете сказанного особое значение приобретают теоретические квантовохимические расчеты электронного и пространственного строения нанокластеров, а также их физико-химических характеристик. Квантово-химические расчеты дают следующую информацию: а) пространственное строение и форму металлических кластеров, энергию их образования; б) электронное строение кластеров, а именно характер заполнения и относительное расположение молекулярных и атомных уровней, пространственное распределение электронной плотности в кластере; в) природу связи металл-металл, спиновую структуру и магнитные свойства; г) особенности электронного строения граничных атомов кластера; д) характеристики взаимодействия кластеров с молекулами различных типов; е) зависимость основных характеристик от размеров, формы и состава кластера; ж) позволяют учесть влияние окружения (подложки) на свойства кластеров.

Цель данной работы – выявить отличия в протекании реакции взаимодействия молекулы монооксида углерода с кластерами платины различной конфигурации от реакции с участием макроскопического образца металлической платины.

На рис. 1 приведены полученные зависимости энергии связи в молекуле  $PtCO$  от расстояния между атомами платины и углерода  $[R(Pt \cdots C)]$  для линейной конфигурации системы (все нелинейные конфигурации менее устойчивы).

Кривые, рассчитанные для синглетного и триплетного состояний, монотонные без

локальных минимумов и максимумов, появление которых можно было бы ожидать при заметном изменении длины связи  $C - O$  в зависимости от  $R(Pt \cdots C)$ . Длина связи  $C - O$  изменяется незначительно при всех рассмотренных значениях  $R(Pt \cdots C)$ . Для синглетного состояния  $R(C - O)$  изменяется от 1,191 Å (для  $PtCO$ ) до 1,128 Å (для молекулы  $CO$ ). Для триплетного состояния  $R(C - O)$  изменяется от 1,183 Å до 1,128 Å соответственно. Обе кривые пересекаются в точке 2,806 Å. Как видно из данных рис. 1, образование молекулы  $PtCO$  происходит безактивационно в результате триплет-синглетного перехода.

Показано что, взаимодействие изолированного атома платины и ее двухатомного кластера с молекулой  $CO$  протекает по механизму, в корне отличному от того, какой имеет место для адсорбции монооксида углерода на макроскопическом образце металлической платины. Такое различие в механизмах стимулирует дальнейшие теоретические исследования особенностей взаимодействия молекулы  $CO$  с кластерами типа  $(Pt)_n$  с целью установления величины  $n$ , при которой наночастица из атомов платины начинает вести себя аналогично поверхности металлической платины. Мы полагаем, что изложенные различия особенностей взаимодействия дают основания предположить новую природу квантово-размерного эффекта для нанокластеров платины, когда с уменьшением количества атомов, а, следовательно, и размеров системы, изменяются не только численные значения какой-либо физически измеряемой величины, а происходит даже качественное преобразование механизма химической реакции.

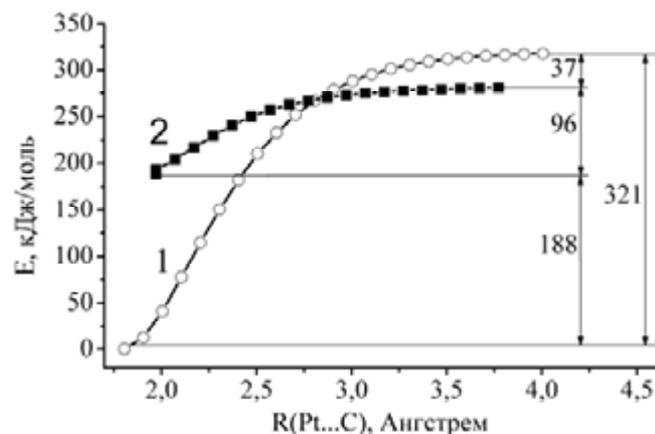


Рис. 1. Сечение поверхности потенциальной энергии синглетного (1) и триплетного (2) состояний системы  $Pt \cdots CO$  вдоль координаты реакции  $R(Pt \cdots C)$

## МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ СИСТЕМ С РАСПРЕДЕЛЕННЫМИ ПАРАМЕТРАМИ: НЕИДЕАЛЬНЫЙ АДСОРБЦИОННЫЙ СЛОЙ КАТАЛИЗАТОРА

**Мамаш Е.А.**

Тувинский институт комплексного освоения природных ресурсов СО РАН,  
Кызыл, 667000 (Россия).

*E-mail: [m\\_elena@rambler.ru](mailto:m_elena@rambler.ru)*

Математические модели систем типа реакция – диффузия чаще всего строятся и исследуются без учета латеральных взаимодействий адсорбированных частиц на поверхности катализатора. Экспериментальные работы показали, что данный подход не всегда корректен для ряда реальных систем. В настоящей работе моделирование проводится с учетом неидеальности адсорбционного слоя. Зависимость коэффициента диффузии и констант скоростей элементарных процессов от степени покрытия вычисляется с помощью известного в статистической физике метода трансфер-матрицы.

Системы с распределенными параметрами в одно- и двумерном по пространству случаях для механизмов с одним интермедиатом описываются соответствующими уравнениями в частных производных:

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \theta}{\partial \xi^2} + f(\theta), \quad (1)$$

и

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = D \left( \frac{\partial^2 \theta}{\partial \xi_1^2} + \frac{\partial^2 \theta}{\partial \xi_2^2} \right) + f(\theta), \quad (2)$$

где  $\theta$  – степень покрытия,  $D$  – коэффициент диффузии,  $\xi, \xi_1, \xi_2$  – пространственные переменные,  $f(\theta)$  – функция кинетических зависимостей,  $t$  – время.

Выражение для коэффициента поверхностной диффузии было получено в рамках теории переходного состояния и модели решеточного газа, в предположении, что активированный комплекс не взаимодействует с окружением:

$$D(\theta) = D(0) \exp(\mu / RT) P_{00} \frac{1}{RT} \frac{d\mu}{d\theta}. \quad (3)$$

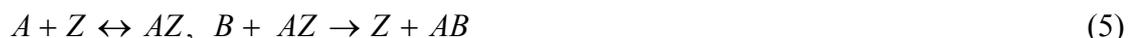
Здесь  $D(0)$  – коэффициент поверхностной диффузии при  $\theta \rightarrow 0$ ,  $P_{00}$  – полная вероятность найти пустыми два соседних узла,  $\mu$  – химический потенциал,  $R$  – универсальная газовая постоянная,  $T$  – абсолютная температура.

В одномерном случае метод трансфер-матрицы позволяет вывести аналитическое выражение для коэффициента диффузии:

$$D(\theta) = \frac{D(0)}{RT} \exp(\mu/RT) \frac{S - sh(\tilde{\mu})}{2 \exp(\tilde{\mu})(ch(\tilde{\mu}) + S)S} \cdot \frac{ch(\tilde{\mu}) \exp(\varepsilon)}{4S^3}, \quad (4)$$

где  $\tilde{\mu} = (\mu - \varepsilon)/2$ ,  $S = \sqrt{sh^2(\tilde{\mu}) + \exp(\varepsilon)}$ ,  $\varepsilon$  - энергия латеральных взаимодействий ближайших соседей.

В качестве примера неидеальных моделей типа (1), (3) или (2), (3) рассмотрены модели моно- и бимолекулярного механизмов Или-Ридила, которые имеют вид:



и



Соответствующие им кинетические функции с учетом неидеальности описываются выражениями:

$$f(\theta) = (1 - \theta) \left[ k_{a,0} P_A - (k_{d,0} + k_{R,0} P_B) \exp(\mu/RT) \right] \quad (7)$$

и

$$f(\theta) = 2P_{00} \left[ k_{a,0} - k_{d,0} \exp(2\mu/RT) \right] - k_{R,0} \exp(\mu/RT) (1 - \theta), \quad (8)$$

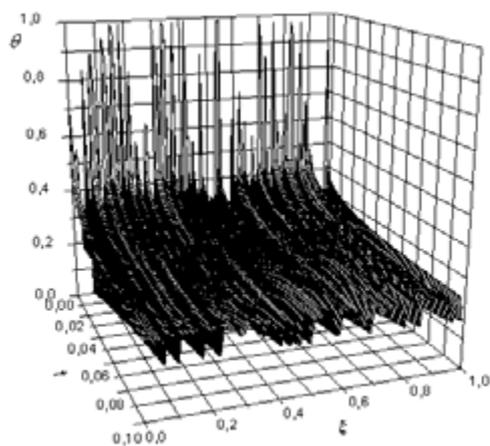


Рисунок 1

где  $k_{a,0}, k_{d,0}, k_{R,0}$  - константы скоростей адсорбции, десорбции и реакции при  $\theta \rightarrow 0$ .

При описании процессов на поверхности макрокинетические модели типа (1), (3), (7) или (2), (3), (7) выгодно отличаются от широко используемого имитационного моделирования (метод Монте-Карло) наличием методов их качественного и численного анализа. Результаты численного решения уравнения (1), (3), (8) в случае с одной пространственной переменной представлены на рисунке 1, где начальные значения были заданы случайным образом. Таким образом, предложенный способ построения неидеальных моделей реакции и диффузии позволяет в ходе их исследования корректно вычислять коэффициент диффузии и учитывать влияние микроуровня на ход реакции.

Работа поддержана грантом Председателя Правительства Республики Тува (соглашение 8-Гр от 19.03.04).

## КИНЕТИКА И ПРИРОДА АВТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ХАРАКТЕРА РЕАКЦИИ БУТЛЕРОВА

**Симонов А.Н., Матвиенко Л.Г., Пестунова О.П., Пармон В.Н.**

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

*E-mail:* [san@catalysis.ru](mailto:san@catalysis.ru)

Полимеризация формальдегида в моносахариды в водной щелочной среде, открытая еще в 1861 году, известна как реакция Бутлерова или формозная реакция. В настоящее время общепринято, что образование моносахаридов из формальдегида является автокаталитическим, т.к. инициируется разнообразными углеводами. Гидроксиды щелочно-земельных металлов – самые активные катализаторы рассматриваемого процесса. Несмотря на то, что реакция Бутлерова известна почти 150 лет, детальный механизм полимеризации формальдегида и причина автокаталитического характера процесса до сих пор остаются не вполне ясными. Автокаталитическая природа реакции Бутлерова и одновременное протекание в формозной системе нескольких побочных реакций делают процесс синтеза углеводов из формальдегида в статических условиях неуправляемым.

С целью более глубокого понимания механизма инициирования и протекания реакции Бутлерова нами исследованы влияние природы инициатора (альдозы и кетозы от C<sub>2</sub> до C<sub>6</sub>), времени контакта и начальной концентрации субстрата на протекание процесса в проточно-циркуляционном и статическом реакторах, а также некоторые закономерности образования ендиольных форм моносахаридов.

В проточных условиях реакцию Бутлерова инициировали все низшие углеводы (C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>), а из высших активной оказалась лишь C<sub>6</sub>-кетоза сорбоза. При пошаговом уменьшении времени контакта смеси в реакторе от 16.3 до 8.8 мин в непрерывном эксперименте удалось зафиксировать 5 стационарных состояний с конверсией формальдегида от 80 до 20%. Дальнейшее увеличение скорости протока приводило к остановке реакции. При понижении начальной концентрации формальдегида от 0.14 М до 0.025 М в проточном реакторе при времени контакта 16.3 мин степень конверсии субстрата в стационарном состоянии повышалась от 50% до 75%. Но при начальной концентрации формальдегида 0.02 М конверсия падала до 20%, а при более низких концентрациях протекание реакции не фиксировалось вообще. В стационарном состоянии независимо от начальных условий и времени контакта состав и соотношение наблюдаемых продуктов в пределах погрешности эксперимента всегда были одинаковыми, за исключением эксперимента с начальной

концентрацией формальдегида 0.02M. В этом случае соотношение продуктов реакции Бутлерова изменялось, и несколько повышалась селективность относительно сорбозы и С<sub>6</sub>-кетозы.

В статическом реакторе все испытанные углеводы инициировали полимеризацию формальдегида. В отсутствие инициатора образования моносахаридов не происходило. При этом инициирующая активность углеводов росла при понижении числа атомов углерода в цепи, причем кетозы более активны, чем альдозы. Предполагая, что инициирующая активность моносахаридов связана с их способностью переходить в щелочной среде в эндиольную форму, мы исследовали спектрофотометрически кинетику перехода различных углеводов в эндиольную форму в присутствии гидроксида кальция. Обнаружена явная корреляция активности в инициировании реакции Бутлерова со скоростью перехода моносахаридов в эндиольную форму. Для подтверждения гипотезы о том, что инициирующая активность углеводов зависит именно от скорости образования эндиольной формы, мы синтезировали и выделили в твердом виде эндиольные комплексы глюкозы и сорбозы. Инициирующая активность этих комплексов оказалась значительно выше инициирующей активности чистых углеводов.

В присутствии гидроксида кальция высшие моносахариды помимо образования эндиольных форм расщепляются на низшие углеводы С<sub>2</sub>-С<sub>3</sub>. Последние в свою очередь в щелочной среде конденсируются с образованием нескольких отличных от исходных углеводов от С<sub>4</sub> до С<sub>6</sub>. Возможные попарные сочетания низших углеводов в присутствии гидроксида кальция были исследованы в отдельных экспериментах. Существенно, что состав продуктов, получаемый при взаимодействии С<sub>2</sub>- и С<sub>3</sub>-углеводов, оказывается схожим с составом продуктов реакции Бутлерова.

Проведенные нами исследования позволяют предложить механизм инициирования реакции Бутлерова моносахаридами, ключевую роль в котором играют процессы образования эндиольных форм углеводов и их последующей деградации на низшие углеводы, а также схему протекания реакции Бутлерова. Существенным элементом которой является то, что в реакции альдольной конденсации с формальдегидом вступают лишь С<sub>2</sub> и С<sub>3</sub> углеводы, а образование высших моносахаридов протекает за счет альдольной конденсации низших углеводов друг с другом.

Работа выполнена при финансовой поддержке Интеграционного проекта (№ 148), программы Президиума РАН «Происхождение и эволюция биосферы» и гранта «Научные школы России» (№. 1484.2003.3).

## ГАЗОФАЗНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ЦИКЛОПЕНТЕНА И ЦИКЛОГЕКСЕНА ЗАКИСЬЮ АЗОТА

Староконь Е.В., Дубков К.А., Пармон В.Н., Панов Г.И.

Институт катализа им. Г.К. Борескова, Российская Федерация, Новосибирск

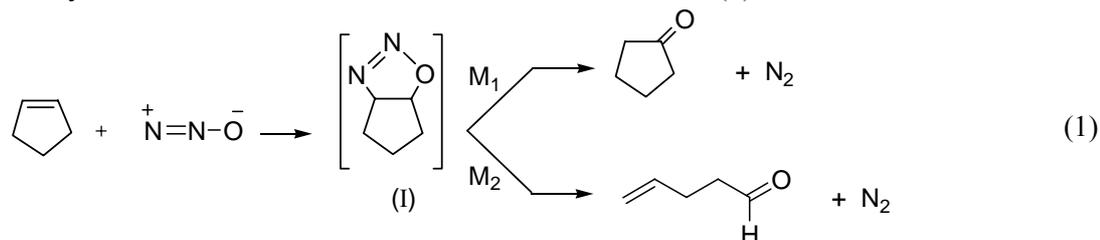
E-mail: [starok@ngs.ru](mailto:starok@ngs.ru)

В последнее время в области окислительного катализа развивается новое направление, связанное с использованием, вместо молекулярного кислорода, альтернативных кислородсодержащих окислителей. Этот подход оказался особенно успешным в случае применения закиси азота. В частности, это позволило при использовании в качестве катализатора цеолита FeZSM-5 провести одностадийное окисление бензола в фенол с селективностью, близкой к 100%. Не менее интересным свойством N<sub>2</sub>O является способность к жидкофазному некаталитическому окислению алкенов в карбонильные соединения [1, 2].

Карбонильные соединения широко используются как растворители и интермедиаты в синтезе разнообразных химических веществ. Способы их получения, как правило, являются сложными и связаны с образованием вредных отходов. Поэтому поиск новых способов получения карбонильных соединений представляется очень важным.

В настоящей работе впервые описано газофазное некаталитическое окисление циклопентена и циклогексена в соответствующие циклические кетоны. Окисление проводили в проточной установке, пропуская реакционную смесь состава 20 мольн.% алкена, 20 мольн.% N<sub>2</sub>O, 60 мольн.% He через стальной реактор объемом 5 мл при температуре 300-450°C и давлении 1.0 МПа.

Результаты по окислению циклопентена и циклогексена приведены в табл. 1 и 2. Обе реакции имеют второй порядок по реагентам и протекают без участия катализатора, предположительно по механизму 1,3-диполярного циклоприсоединения, который в случае циклопентена может быть описан схемой (1):



Разложение интер- медиата (I) может протекать двумя путями – без разрыва связи C-C и с разрывом. В первом случае образуется циклопентанон, во втором – 4-пентеналь. Суммарная селективность по карбонильным соединениям составляет 97-99%.

Аналогичный механизм реакции предполагается и при окислении циклогексена. В этом случае маршрут с разрывом циклогексенового цикла приводит к образованию циклопентилкарбальдегида. Температурная зависимость общей скорости реакции окисления циклоалкенов

Табл. 1 Окисление циклопентена закисью азота.

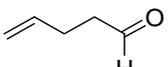
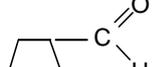
T, °C	Конверсия, % 	N <sub>2</sub> O	Селективность, % 		Скорость реакции, ммоль/см <sup>3</sup> ·ч
300	0.35	0.5	95	2.5	0.009
325	0.9	1.1	94	4.0	0.024
350	1.8	2.6	92	6.5	0.049
375	3.6	5.4	89	9.0	0.097
400	9.3	10.3	78	18	0.25
425	16.1	20.5	73	23	0.43

Табл. 2 Окисление циклогексена закисью азота.

T, °C	Конверсия, % 	N <sub>2</sub> O	Селективность, % 		Скорость реакции, ммоль/см <sup>3</sup> ·ч
325	0.2	0.2	93	7.0	0.005
350	0.4	0.45	93	7.0	0.010
375	1.1	1.2	92	8.0	0.027
400	2.3	2.4	92.5	7.2	0.060
425	4.0	4.7	89	10.5	0.10
450	8.1	10.7	85	11.0	0.21

закисью азота хорошо описывается Аррениусовской зависимостью с энергией активации 24±1 ккал/моль для циклопентена и 26±1 ккал/моль для циклогексена. Вследствие более высокого значения энергии активации разрывного маршрута (M<sub>1</sub>), его вклад в общую скорость реакции возрастает с ростом температуры, при этом доля альдегидов в продуктах реакции увеличивается.

Представленные результаты по окислению циклопентена и циклогексена закисью азота могут служить основой для создания новых способов синтеза циклопентанона и циклогексанона. Было бы желательно проводить эти реакции в более мягких условиях, что возможно при наличии соответствующего катализатора. Поиски нами такого катализатора пока не дали положительных результатов. Мы надеемся, что данная работа вызовет интерес каталитиков к проведению поисковых исследований в этой перспективной области.

[1] F. S. Bridson-Jones, G. D. Buckley, L. H. Cross, A. P. Driver, *J. Chem. Soc.* **1951**, 2999.

[2] E. V. Starokon, K. A. Dubkov, D. E. Babushkin, V. N. Parmon, G. I. Panov, *Adv. Synth. Catal.* **2004**, 346, 268.

## КАРБОКСИДИРОВАНИЕ ЛИНЕЙНЫХ АЛКЕНОВ И ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ ЗАКИСЬЮ АЗОТА

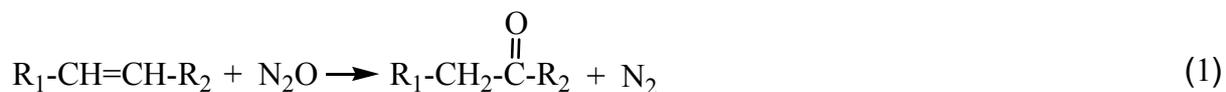
**Семиколенов С.В., Дубков К.А., Ечевская Л.Г., Мацько М.А.,  
Бабушкин Д.Э., Староконь Е.В., Бургина Е.Б., Захаров В.А., Панов Г.И.**

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

[sersem@catalysis.nsk.su](mailto:sersem@catalysis.nsk.su)

Известно, что закись азота является эффективным донором кислорода, в первую очередь в каталитических реакциях газофазного селективного окисления. Ярким примером реакций этого типа является прямое окисление бензола и других ароматических соединений в соответствующие фенолы на цеолитах FeZSM-5.

Однако, возможно более интересным свойством  $N_2O$  является ее способность вести жидкофазное некаталитическое окисление алкенов в карбонильные соединения:



Реакция протекает без участия свободных радикалов. По аналогии с «эпоксидированием» мы назвали этот тип реакций «карбоксидированием». В первой части работы исследовано карбоксидирование 1- и 2-бутенов в области 180-240°C. Обе реакции имеют близкие кинетические параметры, однако их селективность значительно зависит от положения двойной. Полученные результаты сопоставлены с результатами ранее изученных алкенов  $C_2-C_8$ .

Линейные ненасыщенные полимеры могут рассматриваться как аналоги алкенов. Вторая часть работы посвящена карбоксидированию полиэтилена (молекулярная масса  $M_n=960$ , 12 терминальных  $C=C$  связей на 1000 атомов углерода) и полибутадиенового каучука СКД ( $M_n=128000$ , 250 внутренних  $C=C$  связей на 1000 атомов углерода). По данным ЯМР и ИКС карбоксидирование полимеров приводит к уменьшению концентрации  $C=C$  связей и эквивалентному росту концентрации  $C=O$  групп. Получены образцы с разным содержанием

кислорода, которое в случае СКД достигает 9.2 масс.%. Это соответствует превращению 34% C=C связей каучука в C=O группы.

Согласно методу ГПХ, введение небольшого количества C=O мало влияет на молекулярную массу и может использоваться как способ модифицирования полимеров для улучшения их адгезионных свойств. Более глубокое карбоксидирование сопровождается фрагментацией макромолекул и уменьшением молекулярной массы в десятки и сотни раз. В отличие от исходного каучука, полученный образец является вязкой жидкостью. Это может рассматриваться как новый метод получения функционализированных олигомеров с узким молекулярно-массовым распределением.

## ДИЕНОВЫЙ СИНТЕЗ В РАСТВОРАХ Мо-V-ФОСФОРНЫХ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТ

**Симонова М.В.<sup>1</sup>, Жижина Е.Г.<sup>1</sup>, Русских В.В.<sup>2</sup>, Матвеев К.И.<sup>1</sup>**

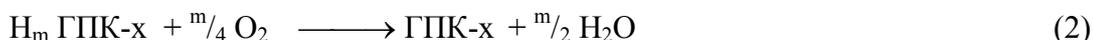
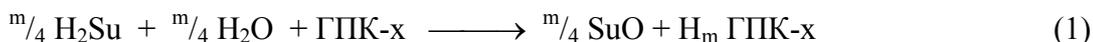
<sup>1</sup> Институт катализа имени Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, Россия

<sup>2</sup> Новосибирский институт органической химии СО РАН, Новосибирск, Россия

[smv@catalysis.nsk.su](mailto:smv@catalysis.nsk.su)

Реакция диенового синтеза (реакция Дильса-Альдера) занимает одно из центральных мест в органическом синтезе. В качестве кислотных катализаторов реакции используются, как правило, сильные кислоты. Пара-хиноны бензольного и нафталинового рядов проявляют свойства активных диенофилов и вступают в реакцию с 1,3-бутадиеном и его производными.

Растворы Мо-V-фосфорные гетерополикислот состава  $H_{3+x}PMo_{12-x}V_xO_{40}$  (ГПК-х, где х – число атомов V в молекуле, х=3-6), обладающие свойством обратимой окисляемости, обычно используются в качестве катализаторов процессов окисления (3), которые можно представить двумя стадиями (1) и (2).



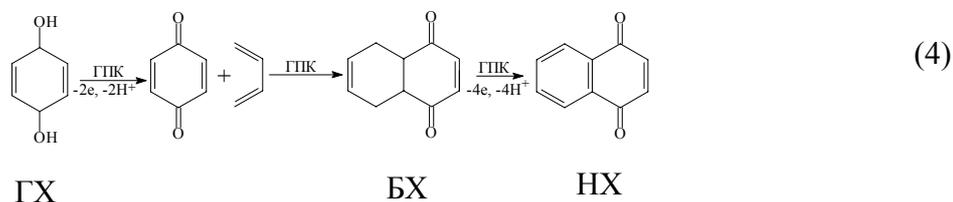
где  $H_m \text{ГПК-х}$ , восстановленная на m электронов форма ГПК-х.

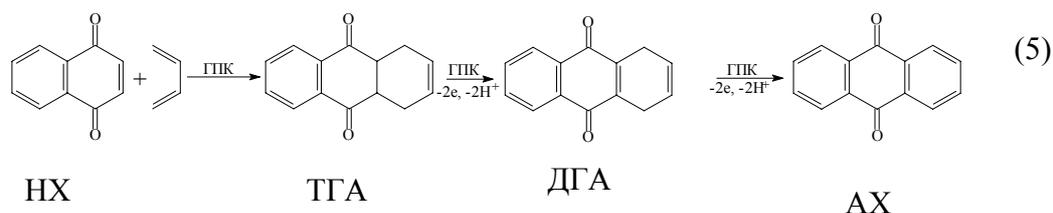


Поскольку растворы ГПК-х имеют низкие значения pH (0-1.5), то было продемонстрировано, что в таких растворах в одну технологическую стадию можно проводить реакции диенового синтеза и окисления [1- 4]. В таких процессах ГПК-х играют роль бифункциональных катализаторов.

Было показано [1], что из гидрохинона (ГХ) по схеме 4 можно получить 1,4-нафтохинон (НХ), который далее вступает в реакции по схеме 5, давая 9,10-антрахинон (АХ) и его гидрированные производные (ТГА-1,4,4а,9а-тетрагидроантрахинон-9,10, ДГА-1,4-дигидроантрахинон-9,10).

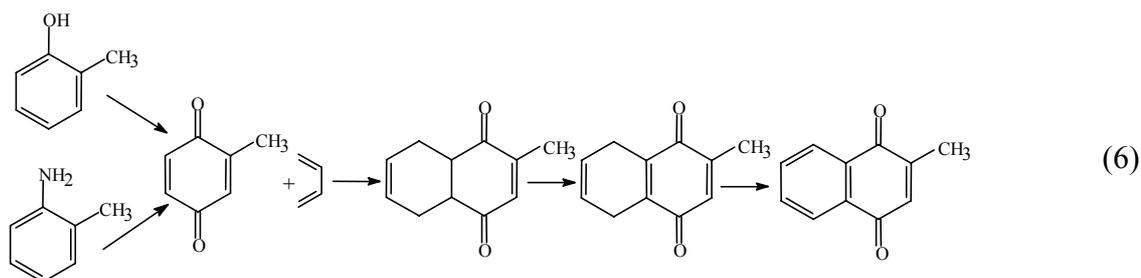
В том случае, если для получения АХ в качестве субстрата используют ГХ (схема 4+5), то получается смесь АХ, ДГА и ТГА.





Максимальный выход **АХ** при этом достигает 20%. Аналогичная смесь получается, если субстрат – **НХ**. В этом случае выход **АХ** достигает 54%. Реакции проводятся при 40-80°С в 0.2-0.25 М растворах ГПК-х в атмосфере 1,3-бутадиена (атмосферное давление).

Другим примером диенового синтеза в растворах ГПК-х является получение витамина **К<sub>3</sub>** (2-метил-1,4-нафтохинона) из доступных субстратов (о-крезола или о-толуидина) по схеме (6).



Выход витамина **К<sub>3</sub>** достигает 30% (20-30°С, атмосфера 1,3-бутадиена).

Регенерируемость растворов ГПК-х кислородом по реакции (2) [5] открывает перспективы разработки эффективных каталитических способов получения **АХ** и витамина **К<sub>3</sub>** в растворах ГПК-х.

## Литература

1. Жижина Е. Г., Матвеев К.И., Русских В.В. // Химия в интересах устойчивого развития. 2004. Т. 11. №1. С. 47-51.
2. Жижина Е.Г., Симонова М.В., Русских В.В., Матвеев К.И. // Катализ в промышленности. 2005. № 1. С. 12-17.
3. Симонова М.В., Жижина Е.Г., Русских В.В., Матвеев К.И. Получение катализатора делигнификации древесины – смеси 9,10-антрахинона и его производных в присутствии Мо-V-фосфорных гетерополикислот. Материалы II Всерос. конф. “Фундаментальная наука в интересах развития химической и химико-фармацевтической промышленности”. 2004 г. Пермь. с. 160-163.
4. Симонова М.В., Жижина Е.Г. // Химия в интересах устойчивого развития. Т. 13. № 3. (в печати).
5. Жижина Е.Г., Симонова М.В., Одяков В.Ф., Матвеев К.И. // Химия в интересах устойчивого развития. Т. 12. № 6. С. 683-688.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИИ БЕЗГАЛОГЕННОГО КАРБОНИЛИРОВАНИЯ ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА В МЕТИЛАЦЕТАТ

**Ю.Р. Пак<sup>\*</sup>, Г.Г. Волкова**

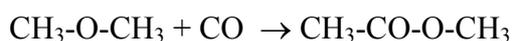
<sup>\*</sup>Новосибирский государственный университет

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

[ggvolkova@catalysis.nsk.su](mailto:ggvolkova@catalysis.nsk.su)

В настоящее время более 60% уксусной кислоты производится путем карбонилирования метанола в жидкой фазе на гомогенном родиевом катализаторе с метилиодидом в качестве промотора [1]. Взаимодействие катализатора с метилиодидом является ключевой стадией. Разработка гетерогенного катализатора, способного активировать связь С-О в молекуле метанола или диметилового эфира, позволит исключить метилиодид из реакции, тем самым обеспечить экологическую и технологическую чистоту процесса.

В Институте катализа им. Г.К. Борескова предложены эффективные гетерогенные катализаторы на основе кислых цезиевых солей фосфоровольфрамовой ГПК с добавками родия для реакции безгалогенного карбонилирования ДМЭ в МА:



Активность катализаторов составляет 200г/л·ч, что на порядок превышает известную в литературе [2-3].

Идентификация активных центров катализатора показала, что на их поверхности присутствует как минимум два вида центров: кислотные и металлические. Активация связи С-О в молекуле ДМЭ происходит на сильных Бренстедовских кислых центрах, в то время как на Льюисовских центрах происходит разрыв связи С-О [3]. Металлический родий в условия реакции полностью переходит в карбонильный комплекс, на котором, по-видимому, осуществляется встраивание молекулы СО и образование ацетата.

В данной работе с целью замены родия были исследованы каталитические свойства кислых цезиевых солей фосфоровольфрамовой гетерополикислоты, промотированных различными металлами, способными образовывать карбонилы в

условиях реакции и вести реакции карбонилирования спиртов, эфиров и углеводов – Co, Ni, Cu, Pt [4-5].

Установлено, что Co, Ni, Cu- катализаторы показывают активность в 4 раза меньшую, чем родийсодержащий катализатор. Активность и селективность платино- и родийсодержащих катализаторов практически не различается.

Для катализатора 1%Rh/Cs<sub>2</sub>HPW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> исследовано изменение превращения ДМЭ от температуры реакции и от времени контакта, определена энергия активации. Показано, что в области избытка СО (СО:ДМЭ=10-19:1):

1. Конверсия ДМЭ возрастает с увеличением температуры и с увеличением времени контакта;
2. Конверсия ДМЭ обратно пропорциональна начальной концентрации ДМЭ, в то время как влияние второго реагента не наблюдается;
3. Энергия активации реакции безгалогенного карбонилирования диметилового эфира в метилацетат равна 12,3 ккал/моль.

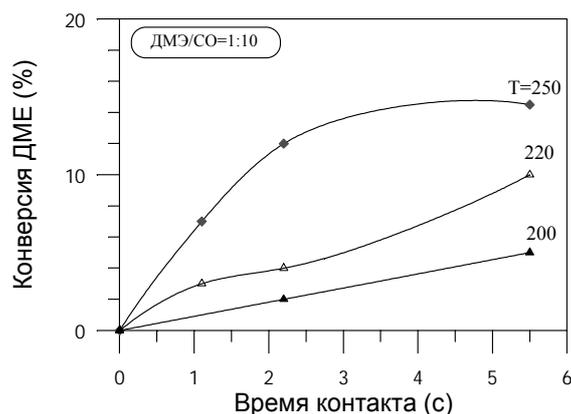


Рис.1. Зависимость конверсии ДМЭ от времени контакта при различной температуре реакции для смеси ДМЭ:СО=1:10

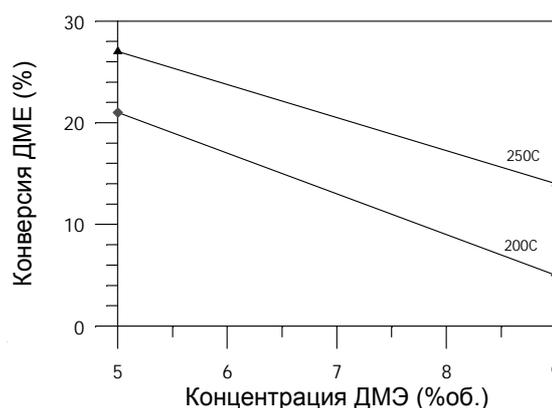


Рис.2. Зависимость конверсии ДМЭ от концентрации ДМЭ (% об)

## Литература

1. Ян Ю. Б., Нефедов Б.К. Синтезы органических соединений на основе оксидов углерода. М.: Наука. 1987. 264 с.
2. G.G.Volkova, L.M.Plyasova, A.N.Salanov, G.N. Kustova, T.M.Yurieva, V.A.Likhoboy, Catal.Lett. 80(2002) 175.
3. G.G. Volkova, L.M. Plyasova, L.N. Shkuratova, A.A. Budneva, E.A. Paukshtis, M.N. Timofeeva, V.A. Likhoboy, Stud. Sur. Sci. Catal. 147 (2004) 403.
4. F. Li, J. Huang, J. Zou, P. Pan, G. Yuan, Applied Catalysis A: General 251 (2003), 295-304.
5. Q. Xu and Y. Souma, Topics in Catalysis, 6 (1998) 17-26.

## ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИЕ ПРОМОТОРЫ ПРОЦЕССА ПАРЦИАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

Шмотин В.С.<sup>а</sup>, Князев А.С.<sup>а</sup>, Водянкина О.В.<sup>а</sup>, Саланов А.Н.<sup>б</sup>,  
Боронин А.И.<sup>б</sup>, Курина Л.Н.<sup>а</sup>

<sup>а</sup>Томский государственный университет, Томск

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

*E-mail: [simpler@ngs.ru](mailto:simpler@ngs.ru)*

Элементы VII A группы и их соединения широко используются в качестве промотирующих добавок в реакциях парциального окисления органических соединений. Известно применение галогенов с целью промотирования как металлических (например, в процессах окисления метанола в формальдегид, этилена в этиленоксид на серебре), так и оксидных систем (окисление непредельных и ароматических углеводородов на  $V_2O_5$  катализаторах и др).

Ввиду близости условий протекания и реализации процессов парциального окисления метанола и этиленгликоля на серебряных катализаторах предположено, что галогенсодержащие промоторы активны в реакции синтеза глиоксаля. Поэтому представляется перспективным исследование промотирующего действия галогенов и их соединений в процессе парциального окисления этиленгликоля.

Ранее в наших работах показано [1, 2], что промотирование поверхности серебряных катализаторов фосфорсодержащими соединениями приводит к повышению селективности по глиоксалу в процессе парциального окисления этиленгликоля. В условиях каталитической реакции под действием реакционной смеси и температуры фосфорсодержащие промоторы формируют пленку на поверхности катализатора, обладающую катионселективной диффузионной проницаемостью для катионов металлов I группы Периодической системы. При этом происходит образование кластеров серебра, локализующихся в слое промотора, которые играют ключевую роль в формировании селективных центров превращения этиленгликоля в глиоксаль.

Следующим этапом на пути к созданию наиболее эффективной каталитической системы стало исследование модифицирующего влияния галогенсодержащих добавок на основе йода в процессе парциального окисления этиленгликоля. Изучено влияние температуры и состава смеси реагирующих веществ на показатели процесса. Показано,

что введение промотора приводит к увеличению селективности процесса по глиоксалу на 10 – 15%. Кроме того, добавление йодсодержащих соединений в реакционную смесь приводит к снижению выхода продуктов глубокого окисления, что способствует стабилизации температурного режима процесса.

На основании результатов комплекса физико-химических методов исследования предположено, что промотирующее действие йода обусловлено изменением электронного состояния поверхности серебряного катализатора. При адсорбции промотора, в первую очередь, происходит блокировка кислородсодержащих центров неселективного окисления этиленгликоля, в связи с чем наблюдается снижение выхода СО и СО<sub>2</sub>.

При увеличении содержания промотирующей добавки выше оптимального значения селективность процесса по глиоксалу снижается. По-видимому, йод не только способен вытеснять с поверхности нуклеофильные формы кислорода (Ag<sub>2</sub><sup>S</sup>O), но и частично замещать электрофильные кислородсодержащие центры, ответственные за образование целевого продукта.

Работа поддержана Советом по грантам Президента РФ, грант № МД-243.2003.03 и грантом № 139 Администрации Томской области.

### Литература

1. Князев А.С., Сушкова Е.В., Водянкина О.В., Саланов А.Н., Шмотин В.С., Шиялева Л.П., Курина Л.Н. Промотированные фосфором нанесенные серебряные катализаторы синтеза глиоксаля // Нефтехимия, 2003. – Т. 43. – №6. С. 454–458.
2. Князев А.С., Магаев О.В., Водянкина О.В., Титков А.И., Саланов А.Н., Кощеев С.В., Боронин А.И. Роль фосфатов в промотировании серебряных катализаторов парциального окисления: II. Формирование активных центров в структуре фосфата серебра под действием восстановительной среды // Кинетика и катализ, 2005. – Т.46. в печати.

## СОПОСТАВЛЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МЕДИ И СЕРЕБРА В ПРОЦЕССЕ ПАРЦИАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ

<sup>а</sup>Князев А.С., <sup>а</sup>Шмотин В.С., <sup>б</sup>Магаева А.А., <sup>в</sup>Боронин А.И., <sup>в</sup>Саланов А.Н.,  
<sup>в</sup>Одегова Г.В., <sup>в</sup>Стойнов Е.С., <sup>а</sup>Водянкина О.В., <sup>а</sup>Курина Л.Н.

<sup>а</sup>Томский государственный университет, Томск

<sup>б</sup>Томский научный центр СО РАН, Томск

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

*E-mail: [kas854@mail.ru](mailto:kas854@mail.ru)*

Металлы IV группы периодической системы широко используются в качестве катализаторов парциального окисления органических соединений различных классов: алкены, спирты, альдегиды. Несмотря на многочисленные литературные данные о использовании медь- и серебросодержащих каталитических систем в различных процессах, глубокого сопоставительного анализа свойств этих катализаторов в рамках какого-либо одного процесса практически нет. Целью настоящей работы явилось сопоставление каталитических свойств меди и серебра в процессе парциального окисления этиленгликоля. В широком интервале температур и состава реакционной смеси процесса исследована каталитическая активность указанных металлов, особенности морфологического и химического состояния поверхности.

Установлены оптимальные режимы работы меди и серебра: определенные соотношения компонентов реакционных смесей, позволяющие достичь адиабатического режима протекания процесса, максимальной конверсии спирта и селективности по целевому продукту – глиоксалу. Так, показано, что медный катализатор позволяет достичь конверсии этиленгликоля 80 % при выходе глиоксала 30–40 %, в то время как для серебряного катализатора эти показатели составляют 90% и 60–70 %, соответственно.

Проведен комплекс исследований, направленных на повышение каталитической активности Cu и Ag за счет промотирования соединениями фосфора. Показано, что как для медных, так и для серебряных каталитических систем введение фосфора позволяет повысить выход целевого продукта на 5–10% без уменьшения конверсии спирта. С использованием ряда методов: РЭМ, РФЭС, ИК, ЭСДО и др. найдены и объяснены различия в условиях протекания каталитического процесса для исходных и

промотированных медь- и серебросодержащих систем. Показано, что увеличение активности катализатора связано с деструкцией центров неселективного окисления этиленгликоля под действием фосфорсодержащих соединений. Обнаружено, что промотор распределяется на поверхности катализаторов в виде тонкой, 30–40 Å, пленки, в которой под действием реакционной среды образуются металлические кластеры. При введении фосфора в состав медных и серебряных катализаторов наблюдается снижение адсорбции углеродсодержащих реагентов, приводящей к зауглероживанию катализаторов.

Таким образом, в работе проведено сопоставление каталитических свойств меди и серебра в процессе парциального окисления этиленгликоля, рассмотрены пути повышения активности данных каталитических систем.

Работа выполнена при поддержке Ведомственной научной программы «Развитие потенциала высшей школы» грант № ур.05.01.399 (подпрограмма 1: Фундаментальные исследования). The research described in this publication was made possible in part by Award No. NO-008-X1 of the U.S. Civilian Research & Development Foundation for the Independent States of the Former Soviet Union (CRDF)

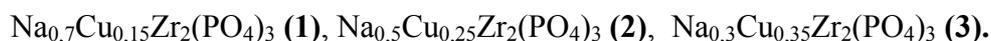
## ДЕГИДРИРОВАНИЕ И ДЕГИДРАТАЦИЯ БУТАНОЛОВ НА НАТРИЙ-МЕДЬ-ЦИРКОНИЙ-ФОСФАТАХ (NASICON)

Пылинина А. И., Рыжакова Л. Ю.

Российский университет дружбы народов, Москва

*E-mail:* [pylinina@list.ru](mailto:pylinina@list.ru)

В работе получены данные о превращениях бутанола-1, бутанола-2 и изобутанола на трех катализаторах с различным соотношением натрия и меди при одинаковом химическом составе анионного каркаса:

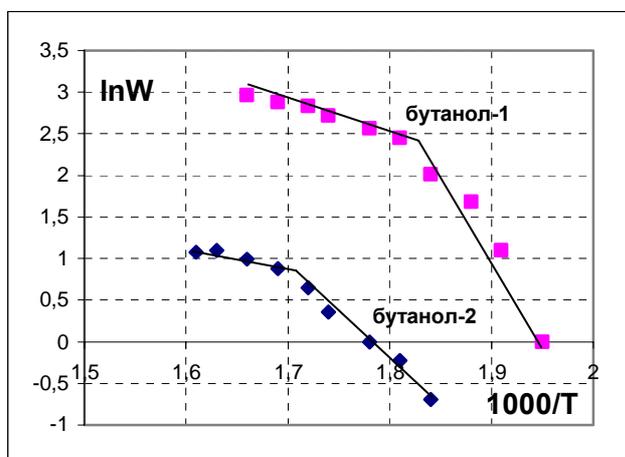


Цель работы – определить влияние природы спирта на каталитическую активность тройных ортофосфатов циркония с различным содержанием ионов меди, частично замещающих ионы натрия.

Исследованные в данной работе сложные фосфаты были получены “золь-гель” методом в Нижегородском государственном университете [1]. Удельная поверхность образцов, определенная методом БЭТ по тепловой десорбции азота, составляла 50 **(1)**, 10 **(2)** и 12 **(3)** м<sup>2</sup>/г. Тестирование каталитической активности натрий-цирконий-фосфатов (NZP) проводили с использованием установки проточного типа с хроматографическим анализом реакционной смеси.

Показано, что структура спирта и состав NZP существенно влияет на выход продуктов реакций дегидратации (олефины) и дегидрирования (карбонильные соединения) и селективность. Наибольшая общая конверсия спирта при одинаковых температурах и активность в реакции дегидратации у бутанола-2, наименьшая – у бутанола-1. В реакции дегидрирования ряд активности противоположный: бутанол-1 > изобутанол > бутанол-2. Изобутанол подвергается дегидратации и дегидрированию только в случае образца с максимальным содержанием меди  $\text{Na}_{0,3}\text{Cu}_{0,35}\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$  (образец 3). На образцах 1 и 2 протекала только реакция дегидратации. Реакция дегидрирования бутанолов протекает в двух температурных интервалах, с высокой и низкой энергиями активации реакции при  $T < T^*$  и  $T > T^*$ , соответственно (см. рис.), где  $T^*$  – температура изменения электрофизических свойств фосфата (543-588 К).

Аррениусовские зависимости выхода продуктов реакции дегидрирования  $C_4$ -спиртов на образце  $Na_{0,7}Cu_{0,15}Zr_2(PO_4)_3$ .



Изменение каталитической активности при переходе через  $T^*$  и снижение  $E_a$  совпадает с изменением ряда физических свойств натрий-цирконий-фосфата NZP [2]. С ростом температуры изменяются кристаллографические характеристики, уменьшается энергия активации ионной проводимости.

Эти особенности объясняются наличием в структуре NZP двух типов ионов Na1 и Na2 с различной локализацией в каналах проводимости, их соотношение зависит от температуры и в некоторой области значений  $T^*$  происходит переход Na1  $\rightarrow$  Na2. Энергии активации реакции дегидратации не зависят от состояния образцов 1-3 и их значения для бутанола-2 в  $\sim 1,5$  раза меньше, чем для других спиртов [3].

В ряду бутанол-2  $\rightarrow$  изо-бутанол  $\rightarrow$  бутанол-1 уменьшается общая конверсия спирта и увеличивается выход карбонильных продуктов, который коррелирует с изменением (уменьшением) энергии активации их образования. Наибольший выход карбонильных соединений (20%) получен на образце с максимальным содержанием меди для бутанола-1.

### Литература

1. Петьков В.И., Орлова А.И., Дорохова Г.И., Федотова Я.В. //Кристаллография. – 2000.-т.45.-№1.-С.36-40.
2. Иванов-Шиц А.К., Быков А.Б., Верин И.А.//Кристаллография.-1996.-т.41.-№6.- С.1060-1062.
3. Пылинина А.И., Гульянова С.Г., Михаленко И.И., Ермилова М.М., Орехова Н.В.// 38-ая Всероссийская научная конференция РУДН М., 2002. Тез. докл. С.74.

**СТЕРЕОСПЕЦИФИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПРОПИЛЕНА  
МЕТАЛЛОЦЕНОВЫМИ КАТАЛИЗАТОРАМИ,  
АКТИВИРОВАННЫМИ КОМБИНИРОВАННЫМ  
СОКАТАЛИЗАТОРОМ MAO/ТИБА**

**Файнгольд Е.Е.<sup>1</sup>, Чуканова О.М.<sup>2</sup>, Рябенко А. Г.<sup>2</sup>, Ушаков Е. Н.<sup>2</sup>,  
Бравая Н.М.<sup>1</sup>.**

<sup>1</sup>Подмосковный филиал Химического факультета МГУ

<sup>2</sup>Институт проблем химической физики РАН

142432 Черногловка Московской обл., e-mail: [fevgeny@mail.ru](mailto:fevgeny@mail.ru)

Металлоценовые комплексы IVb группы – эффективные катализаторы гомо- и сополимеризации олефинов. Наиболее распространённым активатором (сокатализатором) для гомогенных систем выступает полиметилалюмоксан (MAO). Однако, неопределённость строения и состава MAO, необходимость его использования при очень высоком мольном избытке к катализатору ( $Al_{MAO}/Zr=10^3-10^4$  моль/моль) создают значительные сложности при исследовании различных аспектов катализа такими системами, а высокая стоимость реагента ограничивает его применение в синтезе полиолефинов. В связи с этим актуальна задача поиска новых, эффективных сокатализаторов и подходов к активации гомогенных металлоценовых каталитических систем.

Один из таких подходов представлен в настоящей работе. Подход заключается в обработке металлоцен дихлоридов малыми мольными избытками MAO ( $Al_{MAO}/Zr=100-300$  моль/моль) и последующим взаимодействием продуктов реакции с триизобутилалюминием (ТИБА) ( $Al_{ТИБА}/Zr=100-1000$  моль/моль). Целью проведенного исследования было изучение продуктов реакции, формирующихся в таких тройных каталитических системах, установление каталитических интермедиатов и компонентов, которые являются истинными сокатализаторами, а также поиск оптимальных мольных соотношений компонентов и условий для работы их в полимеризации пропилена. Следует подчеркнуть, что подход существенно уменьшает стоимость каталитической системы (за счет снижения в десятки раз расхода дорогостоящего MAO) при увеличении активности катализатора и дает возможность использовать такие гомогенные каталитические системы для проведения полимеризации олефинов в среде алифатических углеводородов.

Исследование проводили на примере высокоактивных цирконоценовых комплексов  $Ph_2CCpFluZrCl_2$  (1) и *rac*- $Me_2Si(2-Me,4-PhInd)_2ZrCl_2$  (2) - катализаторов синдио- и изоспецифической полимеризации пропилена, соответственно.

Анализ продуктов реакции  $L_2ZrCl_2+MAO$ . Приведены результаты спектрофотометрических исследований толуольных растворов продуктов реакции 1(2)+MAO при мольных соотношениях исходных реагентов

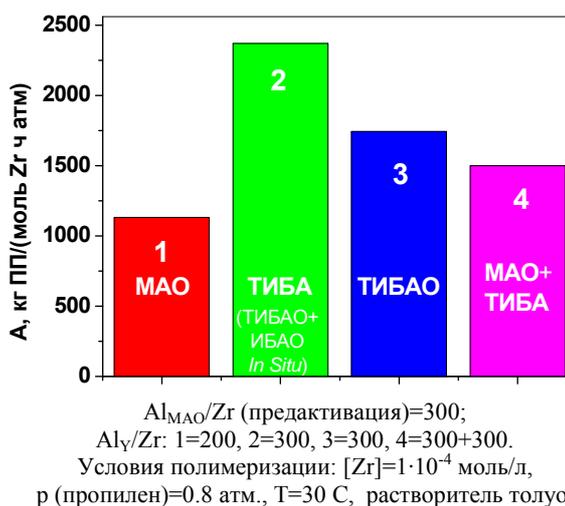
$Al_{MAO}/Zr=10-1000$  моль/моль. Для анализа спектров и определения числа продуктов реакции цирконоцена с MAO применён метод факторного анализа – “метод главных компонент”. Обнаружено формирование только трёх продуктов реакции: монометилмонохлоридного производного цирконоцена  $L_2ZrMeCl$ , поляризованного комплекса  $L_2ZrMeCl \cdot MAO$  и катионного цирконоцена  $L_2Zr^+Me \dots ClMAO^-$ . Идентификация поляризованного и катионного комплексов проведена с помощью спектроскопии  $^1H$  ЯМР.

$^1H$  ЯМР анализ продуктов реакции MAO+ТИБА показал, что при  $Al_{MAO}/Al_{ТИБА} \sim 0.07$  моль/моль происходит одновременно образование модифицированного MAO (МMAO) за счет частичного обмена метильных групп MAO на изобутильные ТИБА и уменьшение степени ассоциации MAO. При мольном отношении  $Al_{MAO}/Al_{ТИБА} \sim 0.30$  моль/моль основным продуктом реакции является тетраизобутилалюмоксан (ТИБАО), а при  $Al_{MAO}/Al_{ТИБА} \sim 1$  моль/моль образуется смесь ТИБАО и полиизобутилалюмоксана (ИБАО).

Исследована кинетика полимеризации пропилена и сопоставлены активности каталитических систем  $(1+MAO)/Y$  ( $Y = MAO, ТИБА, MAO+ТИБА, ТИБАО$ ) при оптимальных мольных соотношениях компонентов (рис). Наибольшую активность в полимеризации пропилена проявляет каталитическая система  $(1+MAO)/ТИБА$  при  $Al_{MAO}/Zr = Al_{ТИБА}/Zr = 300$  моль/моль. В этих условиях формируются *in situ* поляризованный комплекс  $L_2ZrMeCl \cdot MAO$  и смесь алюмоксанов ТИБАО и ИБАО.

Сопоставление молекулярно-массовых (ГПХ), теплофизических (ДСК) характеристик и микроструктуры ( $^{13}C$  ЯМР) образцов полипропилена, полученных каталитическими системами  $(1+MAO)/Y$  ( $Y = MAO, ТИБА$ ) позволило сделать заключение об однотипности работающих активных центров, а различия активности каталитических систем связать с различной эффективностью их образования.

Таким образом, исследован подход к активации металлоценовых комплексов комбинированным сокатализатором MAO/ТИБА. Показано, что для получения активной каталитической системы необходимы мольные соотношения, при которых формируется поляризованный комплекс  $L_2ZrMeCl \cdot MAO$  и образуется сокатализатор, представляющий собой смесь алкилалюмоксанов – ТИБАО и ИБАО.



**Рис.** Приведённые активности  $(1+MAO)/Y$  ( $Y = MAO, ТИБА, MAO+ТИБА, ТИБАО$ ) в полимеризации пропилена при оптимальных мольных соотношениях компонентов

**ЧИСЛО АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ И КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ  
РОСТА ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА НА  
КАТАЛИЗАТОРАХ НА ОСНОВЕ  
2,6-БИС(ИМИНО)ПИРИДИЛЬНОГО КОМПЛЕКСА ЖЕЛЕЗА (II)**

**Барабанов А.А., Букатов Г.Д., Захаров В.А.**

Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск, Россия

*E-mail: [barabanov@catalysis.nsk.su](mailto:barabanov@catalysis.nsk.su)*

В 1998 году две группы исследователей независимо сообщили об открытии новых катализаторов полимеризации, на основе 2,6-бис(имино)пиридиновых комплексов железа (II) [1,2]. Эти системы, обладая активностью в полимеризации этилена, сравнимой с активностью металлоценовых катализаторов, не требуют использования дорогостоящих и труднодоступных активаторов, обладающих свойствами кислот Льюиса (перфторарилбораты, MAO). Для их активации могут использоваться триалкилы алюминия [3,4]. Для промышленных процессов газофазной и суспензионной полимеризации наибольший интерес представляют каталитические системы из таких комплексов, нанесенные на различные носители [5,6]. Хотя в последние годы вышеописанные системы были достаточно хорошо охарактеризованы, в литературе отсутствуют данные о таких важных кинетических параметрах вышеописанных систем, как число активных центров ( $C_p$ ) и константы скорости роста ( $K_p$ ). Эти данные позволяют оценить природу активных центров катализаторов и степень использования активного компонента.

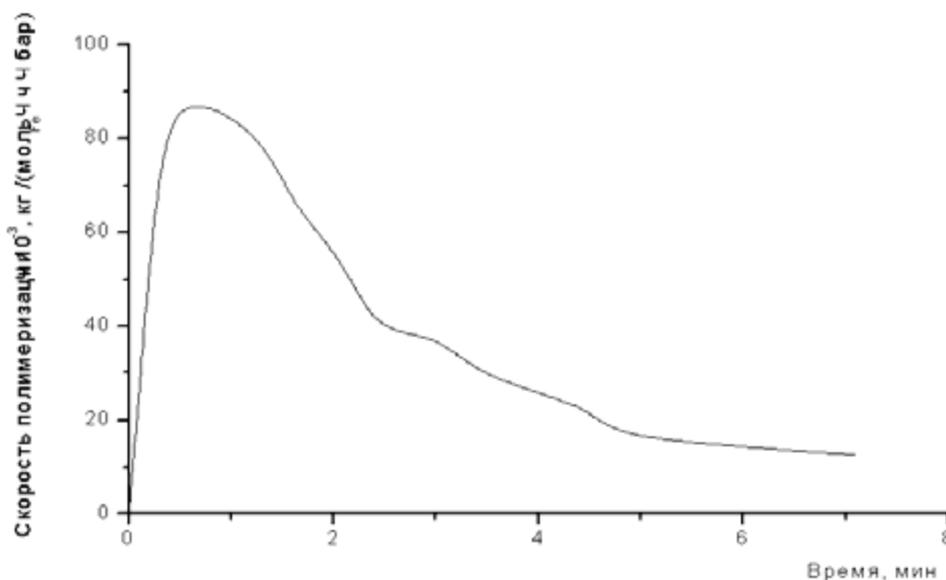


Рис. 1. Типичная кинетическая кривая полимеризации этилена на гомогенном катализаторе  $LF_eCl_2 \cdot Al(i-Bu)_3$ .

В настоящей работе с помощью метода ингибирования полимеризации с применением  $^{14}\text{CO}$  были определены значения  $C_p$  и  $K_p$  при полимеризации этилена на гомогенном катализаторе  $\text{LFeCl}_2$  и нанесенных катализаторах  $\text{LFeCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{LFeCl}_2/\text{SiO}_2$  и  $\text{LFeCl}_2/\text{MgCl}_2$  (L: 2,6-(2,6-(Me) $_2$ C $_6$ H $_3$ N=CMe) $_2$ C $_5$ H $_3$ N). В качестве сокатализатора использовался  $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$ .

Для гомогенного комплекса зависимость скорости полимеризации имеет нестационарный характер: начальная скорость достаточно высока ( $\approx 10^5$  кг/моль $_{\text{Fe}}$ ·ч·атм), однако быстро снижается (в  $\approx 10$  раз за 10 минут при 35 $^\circ\text{C}$ ). Значение  $C_p$  на начальной стадии полимеризации составляет 41% от общего содержания комплекса железа, затем снижается до 16 % за 7 минут. Константа скорости роста снижается с  $2.6 \cdot 10^4$  до  $0.82 \cdot 10^4$  л/(моль·с) за 7 минут полимеризации.

Также получены данные о влиянии времени полимеризации на молекулярную массу и молекулярно-массовое распределение получаемого полиэтилена. На начальной стадии полимеризации ( $\tau_p=2$  мин) образуется бимодальный полиэтилен с явно выраженной низкомолекулярной фракцией помимо основной фракции. С увеличением времени полимеризации до 15 минут доля низкомолекулярной фракции резко снижается и появляется высокомолекулярная фракция.

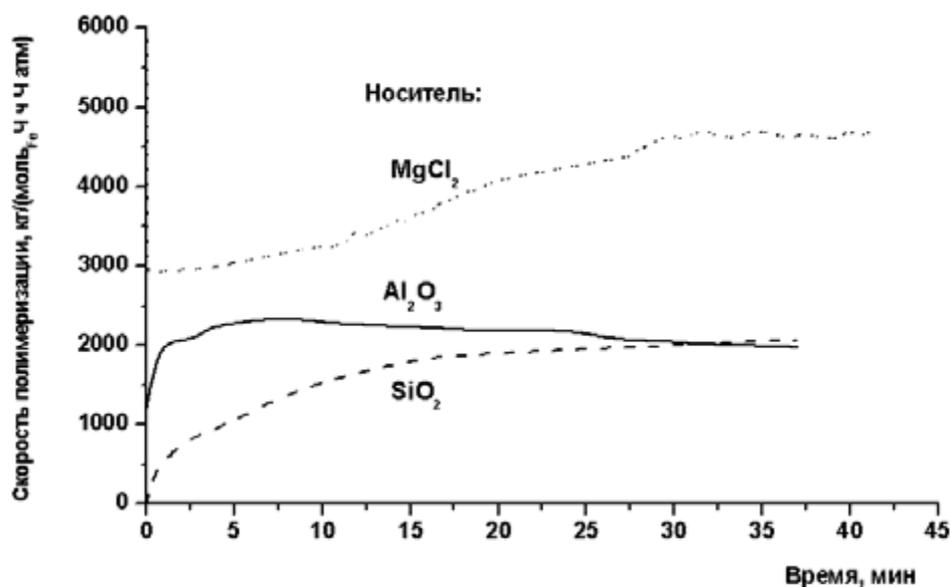


Рис. 2. Зависимость скорости полимеризации от времени для нанесенных катализаторов на основе  $\text{LFeCl}_2$  с  $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$  в качестве сокатализатора; 70 $^\circ\text{C}$

Для всех нанесенных катализаторов скорость полимеризации ниже, чем для гомогенного ( $\approx 2-4 \cdot 10^3$  кг/моль $_{\text{Fe}}$ ·ч·атм), однако зависимость скорости полимеризации от времени имеет стационарный характер (70 $^\circ\text{C}$ ). В присутствии водорода скорость полимеризации выше ( $\approx 6-8 \cdot 10^3$  кг/моль $_{\text{Fe}}$ ·ч·атм). Получены значения  $C_p$  и  $K_p$  при

полимеризации в присутствии водорода, которые, по-видимому, являются наиболее корректными. Число активных центров составляет малую долю (2 – 4 %) от общего содержания комплекса железа в катализаторе. Значения  $K_p$  для катализаторов, нанесённых на  $MgCl_2$ ,  $SiO_2$  и  $Al_2O_3$ , равны  $3.2 \cdot 10^4$ ,  $3.4 \cdot 10^4$  и  $4.5 \cdot 10^4$  л/моль·с ( $70^0$ ), соответственно. На всех трех нанесенных катализаторах образуется полиэтилен с близким молекулярно-массовым распределением, которое шире, чем для полиэтилена, полученного на гомогенном катализаторе  $LF_eCl_2-Al(i-Bu)_3$ .

Полученные данные позволяют говорить о сложном механизме полимеризации этилена на гомогенном и нанесенных катализаторах на основе комплекса  $LF_eCl_2$ . Возможно, в исследованных системах одновременно присутствуют активные центры разных типов, причем центры в гомогенной системе отличаются от центров в нанесенных системах.

### Литература

- [1] G. J. Britovsek, V. C. Gibson, B. S. Kimberley, P. J. Maddox, S. J. McTavish, G. A. Solan, A. J. White, D. J. Williams, *Chem. Commun.* **1998**, 849
- [2] B. L. Small, M. Brookhart, A. M. Bennet, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 4049
- [3] K. R. Kumar, S. Sivaram, *Macromol. Chem. Phys.* **2000**, *210*, 1513
- [4] E.P. Talsi, D.E. Babushkin, N.V. Semikolenova, V. N. Zudin, V. N. Panchenko, V.A. Zakharov, *Macromol. Chem. Phys* **2001**, *202*, 1816
- [5] N.V. Semikolenova, V.A. Zakharov, E.P. Talsi, D.E. Babushkin, A.P. Sobolev, L.G. Echevskaya, M.M. Khusniyarov, *J. Mol. Cat. A: Chemical*, **2002**, *182-183*, 283.
- [6] R. Schmidt, M. Bruse Welch, Syriac J. Palackal, Helmut G. Alt, *J. Mol. Cat. A: Chemical*, **2002**, *179*, 155

## ФОРМИРОВАНИЕ МИКРОГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ЦИГЛЕРА-НАТТА В ТУРБУЛЕНТНЫХ ПОТОКАХ

<sup>1</sup>Захаров В.П., <sup>2</sup>Мингалеев В.З., <sup>3</sup>Берлин Ал.Ал., <sup>2</sup>Монаков Ю.Б.

<sup>1</sup>Башкирский государственный университет, Уфа

<sup>2</sup>Институт органической химии УНЦ РАН, Уфа

<sup>3</sup>Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва

*E-mail:* [ZaharovVP@mail.ru](mailto:ZaharovVP@mail.ru)

В настоящее время разработано достаточно много методов воздействия на характер протекания процесса и молекулярные характеристики получаемых полимерных продуктов при стереоспецифической полимеризации диенов в присутствии микрогетерогенных катализаторов Циглера-Натта (Ti-Al, V-Al, Nd-Al и т.д.). Большинство из них связаны с изменением условий приготовления каталитических систем, в частности, варьирование соотношения компонентов катализатора, способа их ввода в реакционную смесь («in situ» или «отдельно»), продолжительности и температуры предварительной экспозиции и т.д. В настоящей работе изучены закономерности стереоспецифической полимеризации изопрена при формировании микрогетерогенных катализаторов Циглера-Натта на основе  $TiCl_4-Al(i-C_4H_9)_3$  в турбулентных потоках. В практическом плане это реализуется за счет установки трубчатого турбулентного предреактора перед традиционным объемным аппаратом-полимеризатором с большим временем пребывания реагентов.

Предложенный способ позволяет модифицировать  $TiCl_4-Al(i-C_4H_9)_3$  каталитическую систему за счет гидродинамического воздействия на дисперсный состав частиц катализатора, как в момент его получения («in situ»), так и при приготовлении «отдельно» с предварительной выдержкой. Модификация  $TiCl_4-Al(i-C_4H_9)_3$  катализатора добавками  $\pi$ -электронодонора (пиперилена) приводит к снижению радиуса активных частиц с  $r \approx 3,5$  мкм до  $r \approx 1,5$  мкм. Гидродинамическое воздействие на модифицированную каталитическую систему в турбулентном режиме позволяет дополнительно снизить размер частиц до  $r \approx 1$  мкм. Катализатор с максимальной удельной поверхностью формируется при проведении в турбулентном режиме быстрой реакции взаимодействия исходных гомогенных компонентов с образованием активных частиц на основе  $\beta-TiCl_3$ .

Изменение дисперсного состава частиц катализатора коррелирует с общим числом центров роста макромолекул и, соответственно, скоростью полимеризации. При гидродинамическом воздействии на каталитический комплекс в турбулентном режиме в присутствии мономера происходит увеличение удельной поверхности катализатора и равномерное распределение его частиц по объему реакционной смеси, что приводит к максимальному увеличению скорости полимеризации. При этом на 20-30% снижается константа скорости реакции передачи цепи на  $\text{Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ . Константа скорости реакции передачи цепи на мономер практически не изменяется, и для рассматриваемых катализаторов составляет порядка 0,2 л/моль·мин.

Изменение в скоростях протекания элементарных стадий полимеризации при формировании микрогетерогенного катализатора на основе  $\text{TiCl}_4\text{-Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$  в турбулентном режиме приводит к соответствующим изменениям в молекулярно-массовых характеристиках полимеров. Предложенный способ формирования катализатора приводит к повышению как среднечисленной, так и среднемассовой молекулярных масс *цис*-1,4-полиизопрена, несмотря на увеличение общего числа активных центров. Объяснить это явление удалось на основе результатов решения обратных задач кривых молекулярно-массового распределения, позволяющего идентифицировать несколько типов центров полимеризации, отличающихся по кинетической активности. Выделено три типа центров, ответственных за получение полимера определенной молекулярной массы: тип I ( $\ln M = 6,1 \div 9,8$ ); тип II ( $\ln M = 10,5 \div 11,8$ ); тип III ( $\ln M = 12,3 \div 15,0$ ). Формирование катализатора в турбулентном режиме уже в начале полимеризации образует системы с повышенной кинетической активностью центров, ответственных за получение высокомолекулярного полимера.

Полученные экспериментальные данные показывают, что формирование титанового катализатора в турбулентном режиме приводит к модификации поверхностной структуры активных частиц. Это сопровождается изменением кинетической активности центров роста макромолекул, расположенных на дефектах кристаллической структуры. О перераспределении кинетической активности центров полимеризации с изменением поверхностной структуры частиц катализатора может свидетельствовать также и снижение содержания нерастворимой фракции в полимере при формировании каталитической системы в турбулентном режиме. В работе выявлена корреляция между свойствами гетерогенного катализатора на основе  $\text{TiCl}_4\text{-Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ , в первую очередь, размером активных частиц и содержанием «гель»-фракции в *цис*-1,4-полиизопрене.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 05-03-97903).*

# THE CATALYTIC PERFORMANCE OF STEAM REFORMING OF METHANOL FOR THE SELECTIVE PRODUCTION OF HYDROGEN OVER ZINC PROMOTED COPPER-ALUMINA CATALYSTS

**Sanjay Patel<sup>\*</sup>, K.K. Pant**

<sup>\*</sup>Department of Chemical Engineering, Indian Institute of Technology-Delhi, New Delhi-110016, India

*Email: [chz048029@ccsun50.iitd.ac.in](mailto:chz048029@ccsun50.iitd.ac.in)*

## Abstract

The kinetics study of steam reforming of methanol (SRM) was done using CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts to investigate the effect of reaction temperature, contact-time and steam to methanol molar ratio on hydrogen production, which can be used in fuel cell. The SRM involves the following reactions:

CH<sub>3</sub>OH + H<sub>2</sub>O ↔ CO<sub>2</sub> + 3H<sub>2</sub> (SRM), CO<sub>2</sub> + H<sub>2</sub> ↔ CO + H<sub>2</sub>O (rWGS), CH<sub>3</sub>OH ↔ CO + 2H<sub>2</sub> (Decomposition)

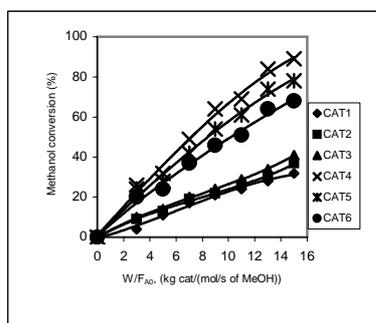
Surface area, pore volume and pore size of catalysts were measured using ASAP 2010 as shown in Table 1, Different crystalline phases present in fresh calcined, fresh reduced and spent catalysts were identified by X-ray powder diffraction using Philips Mat. Holland, pw1730/10 diffractometer, which revealed that the CuO converted to Cu by catalyst reduction and ZnO remained as it is. The morphology and structure of the catalysts were studied using Cambridge 360 scanning electron microscope.

**Table 1** Catalyst prepared and characteristics

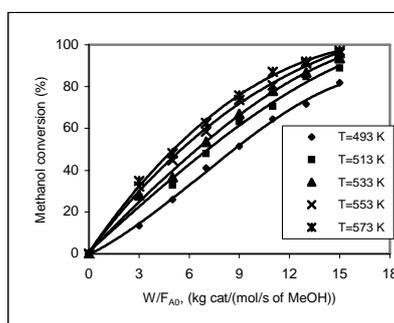
Catalyst name	CAT1	CAT2	CAT3	CAT4	CAT5	CAT6
CuO/ZnO/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15/0/85	5/12/85	5/10/85	10/5/85	10/7/83	12/6/82
Total pore volume, (cc/g)	0.33	0.23	0.28	0.35	0.34	0.32
Avg Pore dia, (A <sup>0</sup> )	68	52	54	64	61	59
S <sub>BET</sub> , (m <sup>2</sup> /g)	139	128	136	158	151	141

Catalysts performance evaluated in a fixed-bed stainless steel reactor (19 mm i.d.) with 1-3 gm catalyst loading after pre-reduction of crushed catalysts of 20-25 mesh size. Operating temperature varied from 493-593 K, contact-time 3-15 kg catalyst/(mol/s of MeOH) at atmospheric pressure in a electrically heated furnace. The catalytic activity comparison and effect of contact-time is shown in Figure 1-2. The most active catalyst was CAT4 with composition CuO/ZnO/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 10/5/85 wt% due to its high surface area, better copper dispersion and optimum zinc content. Conversion increases with contact-time because more adsorption of methanol on catalyst. The conversion increases with temperature because reforming, reverse WGS and decomposition reactions; all are highly endothermic reactions;

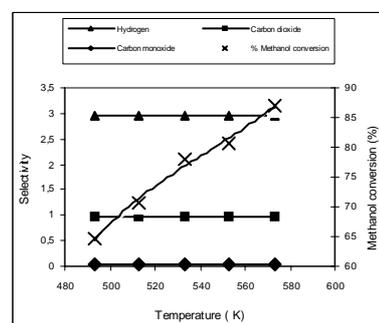
as a result, a small increase in temperature a significant increase in conversion was observed. The selectivity of H<sub>2</sub> and CO<sub>2</sub> marginally decreased while that of CO increased as shown in Fig. 3, indicating that reverse water gas shift reaction accelerates.



**Fig. 1.** Catalyst activity comparison  
(T=513 K, S/M=1.4 molar)

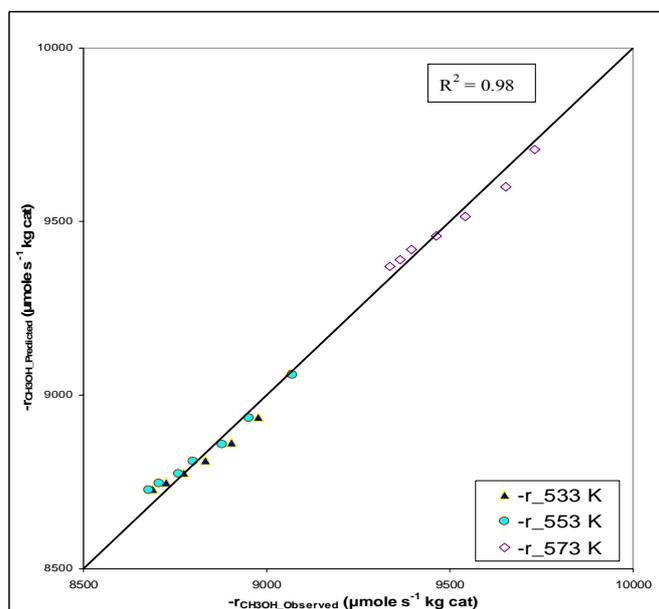


**Fig. 2.** Effect of contact-time  
(T=513 K, S/M=1.4 molar)



**Fig. 3.** Effect of temperature on selectivity  
(CAT4, W/F=9 kg<sub>cat</sub> s mol<sup>-1</sup>, S/M=1.4 molar)

Results also indicate that higher S/M molar ratio is favorable for the methanol conversion and reducing CO concentration in products. The favorable S/M molar ratio was between 1.3 and 1.5 because further increase of S/M molar ratio has negligible effect on CO formation; instead it increases reactor load and diluting the product stream. The kinetic expression developed by Jiang et al. [1,2] predicts the methanol conversion rate and the rate of formation of CO<sub>2</sub>. However, for low temperature fuel-cell applications, where very low levels of CO contamination can severely poison the anode, the decomposition reaction and the WGS also must be taken into account [3]. Which was incorporated by Peppley et al. [4,5]. In the present study the parameters of kinetic model proposed by Peppley et al. [4,5] have been estimated by non linear regression of our experimental results and subsequently predicted results compared with the experimental results as shown in Figure 4.



**Fig. 4.** Parity plot - predicted vs. observed rate of methanol disappearance during SRM (W/F<sub>A0</sub> = 3 to 15 kg cat/(mol/s of MeOH), S/M ratio = 1.4 molar).

## References

- [1] C.J. Jiang, D.I. Trimm, M.S. Wainwright, N.W. Cant, *Appl. Catal. A* 97 (1993) 245.
- [2] C.J. Jiang, D.L. Trimm, M.S. Wainwright, N.W. Cant, *Appl. Catal. A* 97 (1993) 145.
- [3] J. Agrell, H. Birgersson, M. Boutonnet, *J. Power Sources* 106 (2002) 249.
- [4] B.A. Peppley, J.C. Amphlett, L.M. Kearns, R.F. Mann, *Appl. Catal. A* 179 (1999) 31.
- [5] B.A. Peppley, J.C. Amphlett, L.M. Kearns, R.F. Mann, *Appl. Catal. A* 179 (1999) 21.

**POSTER  
PRESENTATIONS**

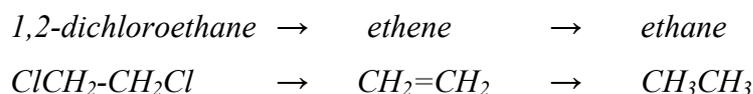
## CATALYTIC REMOVAL OF CHLORINE FROM 1,2-DICHLOROETHANE

**Anna Śrębowata, Wojciech Juszczak, Zbigniew Karpiński**

Institute of Physical Chemistry, Polish Academy of Sciences,  
ul. Kasprzaka 44/52 PL-01224 Warszawa, Poland

[aniasr@ichf.edu.pl](mailto:aniasr@ichf.edu.pl)

1,2-dichloroethane (1,2-DCA) is widely used in chemical manufacture, including: vinyl chloride, tri- and tetra-chloroethylene, vinylidene chloride, trichloroethane, ethylene glycol, nylon, and various plastics; as lead scavenger in gasoline. The chlorinated waste streams from industrial and military operations are treated through incineration, catalytic oxidation, biological treatment or photo-catalytic decomposition, but only catalytic hydrodechlorination (HDC) is the most economically and environmentally advantageous method. Since the most desired product of hydrodechlorination 1,2-DCA is ethene, our attention was focused at the rate of formation of this product.



Noble metals, such as palladium and platinum, are very active catalysts for hydrodechlorination reactions. However, because of a high reactivity of hydrogen on these metals, 1,2-DCA hydrodechlorination on Pd or Pt usually leads to formation of fully hydrogenated products [1-3]. Recently several works have reported that bimetallic catalysts composed of Pd and Cu, or Ag were able to convert 1,2-dichloroethane with high selectivity to ethene [1,4-6].

The goal of the present study was to investigate the effect of addition of copper to silica-supported palladium catalyst on the catalytic activity and selectivity of 1,2-dichloroethane hydrodechlorination. The monometallic, 2 wt% metal-loaded palladium and copper catalysts were prepared by an incipient wetness impregnation of silica (Serva, 80-100 mesh, 0.8 cm<sup>3</sup>/g) by an aqueous solution of PdCl<sub>2</sub> and CuCl<sub>2</sub>. A series of bimetallic catalysts (*Pd75Cu25*, *Pd50Cu50*, *Pd25Cu75*, *Pd10Cu90*, also of 2 wt% metal loading) were prepared by incipient wetness coimpregnation of silica with solutions of palladium and copper chlorides.

The reaction of HDC of 1,2-dichloroethane was carried out at atmospheric pressure, in glass - flow reactor, and the partial pressure ratio P<sub>H<sub>2</sub></sub>/P<sub>C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub></sub> was 1:1. Prior to reaction, all catalysts were reduced at 400°C for 3h. In all kinetics runs, activities of a majority of catalysts

declined with time-on-stream. A typical run lasted 20h. Blank experiment with SiO<sub>2</sub> showed very low activity in the temperature range used for screening Pd-Cu/SiO<sub>2</sub> catalysts, i.e. <250°C for 1,2-DCA. After kinetics runs, the catalysts were investigated by a temperature-programmed hydrogenation (TPH) to detect species which can be removed by hydrogen from used catalysts. Several masses were monitored during the experiment, but major changes were seen only for *m/z* 15 and 16 (methane evolution) and for *m/z* 36 and 38 (hydrochloride evolution). Furthermore all of the catalysts were characterized by H<sub>2</sub> chemisorption at 70°C.

Fig.1 shows the presence of synergistic effects for Pd-Cu catalysts. The results are presented as reaction rates per g<sub>cat</sub> (not TOF), since H<sub>2</sub> and CO chemisorption did not reflect real metal dispersions for Cu-rich samples.

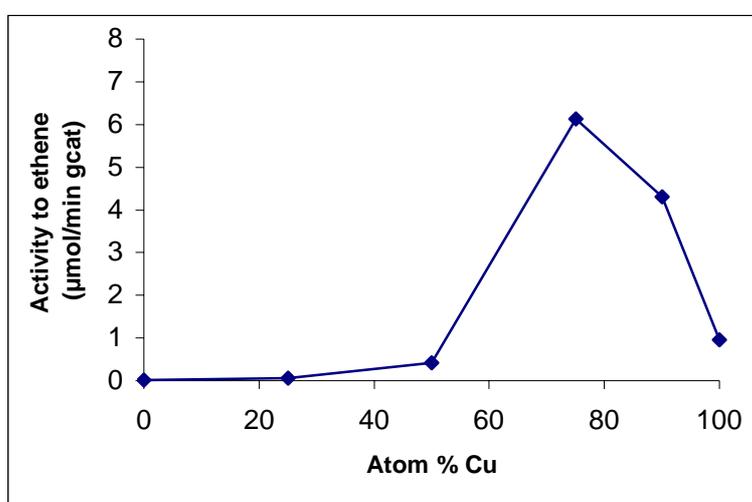


Fig. 1. The effect of Pd-Cu alloying on catalytic activity to ethene in ClCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>Cl hydrodechlorination at 230°C.

The major products of 1,2-DCA hydrodechlorination catalyzed by Pd and Pd-rich bimetallic Pd-Cu silica-supported catalysts are ethane and monochloroethane. Addition of larger amounts of copper to palladium reduces the hydrogenation ability of the resulting Cu-rich, Pd-Cu bimetallic catalysts and increases their catalytic activity to ethene.

1. Heinrichs B., Schoebrechts J.P., Pirard J.P., J.Catal. 200, 309, 2001
2. Legawiec-Jarzyna M., Śrębowata A., Juszczak W., Karpinski Z., Appl. Catal. A: General 271, 61, 2004
3. Urbano F.J., Marinas J.M., J. Mol. Catal. A: 173, 309, 2001
4. Vadlamannati L.S., Kovalchuk V.I., d'Itri J.L., Catal. Lett. 58, 173, 1999
5. Arsenault S., Gonzalez R.D., 18<sup>th</sup> N. Am. Catal. Soc. Meeting, Cancun, Mexico, June 1-6, 2003. Abstr.#60
6. Borovkov V.Y., Luebke D.R., Kovalchuk V.I., d'Itri J.L., J. Phys. Chem. B 107, 5568, 2003

## HYDRODECHLORINATION OF CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub> (CFC-12) OVER CARBON-SUPPORTED PALLADIUM-GOLD CATALYSTS

**Magdalena Bonarowska, Zbigniew Karpiński**

Department of Catalysis on Metals, Institute of Physical Chemistry, Polish Academy of Sciences, ul. Kasprzaka 44/52, PL-01224 Warsaw, Poland;

[MAGDA@ICHF.EDU.PL](mailto:MAGDA@ICHF.EDU.PL)

It is generally accepted that freons ( i.e. chlorofluorocarbons, CFCs ) are responsible for the depletion of the ozone layer. These compounds are extremely stable in the troposphere and easily diffuse to the stratosphere, where, as a result of photodissociation, they release chlorine radicals which are the main agents in the depletion of the ozone layer. There has been a worldwide ban (according to the Montreal protocol, 1987) on the production and usage of CFCs. However, the existing stocks need to be disposed of safely. Their quantity is estimated at 2.1 Mton, about 45% of which is freon CFC-12 (CCl<sub>2</sub>F<sub>2</sub>). Many techniques for the destruction of freons have been proposed, however the conversion of CFCs into environmentally acceptable, valuable chemicals is a better option than destruction. The catalytic process of conversion of freon CFC-12 into ozone friendly HFC-32 (CH<sub>2</sub>F<sub>2</sub>), which can be used in refrigerant applications, is the main topic of this presentation.

All the catalysts presented in this work are listed below:

Catalysts symbol and composition	Preparation method
<b><u>A</u></b> (3 wt% Pd/C)	<i>Incipient wetness</i> impregnation of <i>Sibunit</i> with aq. solution of PdCl <sub>2</sub> (acidified with HCl; Cl/Pd <sup>2+</sup> =3.89)
<b><u>A-1</u></b> (4.3 wt% Pd <sub>80</sub> Au <sub>20</sub> /C)*	Gold (from an aq. solution of NH <sub>4</sub> AuCl <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O) was deposited onto the catalyst <b><u>A</u></b> using the direct redox method **
<b><u>A-2</u></b> (5.2 wt% Pd <sub>70</sub> Au <sub>30</sub> /C)	As above
<b><u>A-3</u></b> (6.4 wt% Pd <sub>60</sub> Au <sub>40</sub> /C)	As above
<b><u>A-4</u></b> (8.0 wt% Pd <sub>50</sub> Au <sub>50</sub> /C)	As above
<b><u>A-5</u></b> (6.5 wt% Pd <sub>60</sub> Au <sub>40</sub> /C)	<i>Incipient wetness</i> impregnation of the catalyst <b><u>A</u></b> with aq. solution of NH <sub>4</sub> AuCl <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O

\* In the notation Pd<sub>X</sub>Au<sub>Y</sub> X and Y denote atomic percentages of Pd and Au

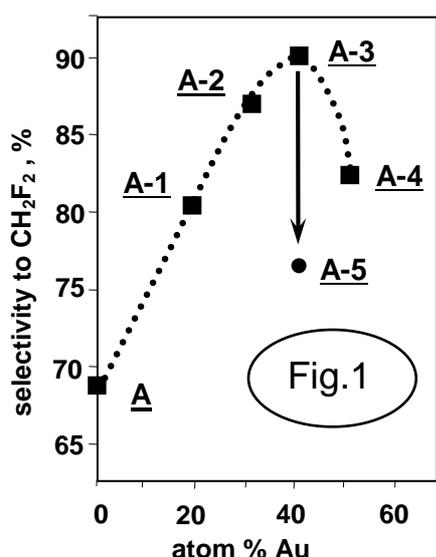
\*\* J Barbier et al., *Appl. Catal. A: General*, **116**, 179, 1994

*Sibunit* carbon has proved to be very useful support for the catalysts' active phase because of its inertness against hydrogen chloride and hydrogen fluoride (which are co-

products during the reaction) and because of its large specific surface and profitable mezoporosity.

Palladium shows very high activity in the hydrodechlorination of  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  to  $\text{CH}_2\text{F}_2$ . However, other (less desirable) products are also formed – for example a part of the CFC-12 molecules may also be fully hydrodehalogenated, giving methane. The introduction of gold into palladium catalysts produces beneficial variations in their catalytic properties, especially improves selectivity of catalysts. The main problem in the preparation of palladium-gold catalysts is to bring the two metals into close contact which allows formation of the bimetallic entities.

The catalysts were investigated at various stages of their preparation by X-ray diffraction (XRD) and temperature-programmed hydride decomposition (TPHD). These two techniques appeared to be very valuable, complementary techniques for characterisation of supported Pd-Au bimetal and for diagnosing the quality of Pd-Au alloying. The best homogeneity of Pd-Au alloys was observed when the catalysts were manufactured by direct redox reaction (reductive deposition of gold onto pre-reduced palladium, which acts as a parent metal).



The introduction in this way of Au into Pd increases both the activity and the selectivity for difluoromethane in  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  hydrodechlorination. Fig. 1 displays a gradual increase in selectivity toward  $\text{CH}_2\text{F}_2$ , from <70% for 3% Pd/C (A) to nearly 90% for 6.4%  $\text{Pd}_{60}\text{Au}_{40}/\text{C}$  (A-3). On the other hand, the 6.5 wt%  $\text{Pd}_{60}\text{Au}_{40}$  catalyst (A-5) (exhibited a rather poor degree of Pd-Au alloying) prepared by incipient wetness impregnation presents catalytic properties only insignificantly different from those exhibited by the monometallic catalyst A.

It was confirmed that in the course of the  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  hydrodehalogenation, substantial amounts of carbon are incorporated into the bulk of the palladium (or Pd-richer alloy) phase. The extent of carbon incorporation can be a measure of Pd–Au inhomogeneity as carbon is less soluble in well-mixed Pd–Au alloys than in pure Pd. Separate studies with a model Pd/ $\text{SiO}_2$  catalyst revealed that this carbon originates from the CFC molecule, not from the carbon support. More importantly, it was found that a substantial amount of carbon is dissolved in palladium at the very beginning of the reaction. Methane formation from  $\text{CCl}_2\text{F}_2$  may result at least in part from an easy hydrogenation of carbon species present in the catalyst.

On the ground of the experimental results, different mechanisms of the hydrodechlorination of freon CFC-12 on catalysts Pd/support and Pd-Au/support are postulated.

## THIN TiO<sub>2</sub> FILMS DEPOSITED ON CERAMIC SUPPORTS AS PHOTOCATALYSTS FOR REMOVAL OF OCTANE

**T. Kasza<sup>1</sup>, A. Stokłosa<sup>1</sup>, J. Zajęcki<sup>1</sup>, P. Olszewski<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Institute of Chemical and Process Engineering, Cracow University of Technology, Krakow

<sup>2</sup>Institute of Catalysis and Surface Chemistry, Polish Academy of Sciences, Krakow, Poland

*e-mail:* [tkasza@poczta.onet.pl](mailto:tkasza@poczta.onet.pl)

**Introduction.** One of the methods for improving the quality of air can be use of solar energy in a photocatalytic process to degrade the pollutants. The photocatalysts can be deposited on a ceramic substrate, like bricks, concrete, stones, or like. By the application of such a process it would be also possible to protect the walls of historic monuments from accumulation of pollutants, for which the primary binding agents are organic compounds.

The aim of this work was to optimize the method of preparation of TiO<sub>2</sub> thin films on ceramic surface, and to define catalytic activity in oxidation of octane, which is one of the VOC's [1]. The activity of the photocatalysts prepared in our laboratory was compared with a commercial TiO<sub>2</sub>/Degussa P-25 catalyst.

**Experimental.** Thin TiO<sub>2</sub> films were prepared by two various sol-gel methods, using respectively: titanium (IV) butoxide Ti[O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>]<sub>4</sub>, diethanoloamine NH(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>OH)<sub>2</sub> and C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH (method I, described in [2]) or titanium (IV) butoxide Ti[O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>]<sub>4</sub>, HCl, CH<sub>3</sub>COOH and iso-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH (method II), and calcinated at various temperatures (400-560°C). In this work as a support for TiO<sub>2</sub> catalysts, ceramic materials like bricks and glass were used. Photocatalytic reactions were performed in cooled batch and flow-circulating reactor. During the process the temperature inside reactor was kept below 30°C. To find the optical band gap in our materials UV-vis spectroscopy were used. To determine the crystalline grain size, and titanium dioxide phase, *in situ*, and *ex situ* X-ray diffractometry (XRD) were used. Finally the catalysts surfaces morphology were studied by using scanning electron microscopy (SEM).

**Results.** The UV-vis spectra were taken for samples obtained in the form of powder. The magnitude of the optical band gap ( $E_{opt}$ ) was calculated by the extrapolation of the linear part of the plot of  $(f(R_{\infty}) \times h\nu)^{1/2}$  against  $h\nu$ , where  $f(R_{\infty})$  is the Kubelka-Munk function employed as an estimate of absorbance. The values  $E_{opt}$  3.0 and 3.15 eV (obtained for samples calcined at 500 and 560°C) are typical for TiO<sub>2</sub> powders obtained at temperatures of about 500°C [3]. Higher values of  $E_{opt}$  found for catalyst obtained by method II calcined at 400°C, and for the

uncalcined sample obtained by method II, are related to a so-called quantum effect observed for nanocrystalline powders of poorly crystallised thin layers.

Fig. 1. UV-vis spectra for TiO<sub>2</sub> catalysts

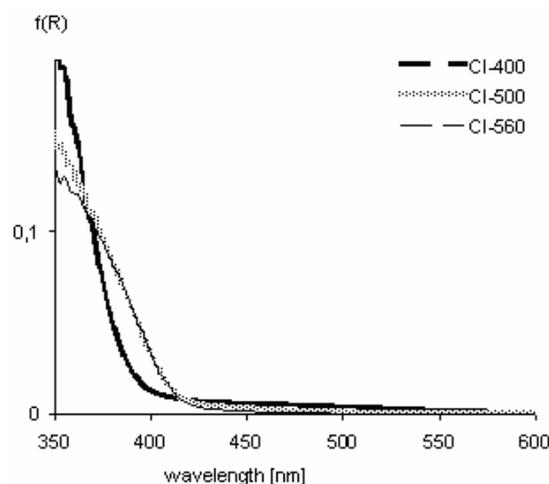
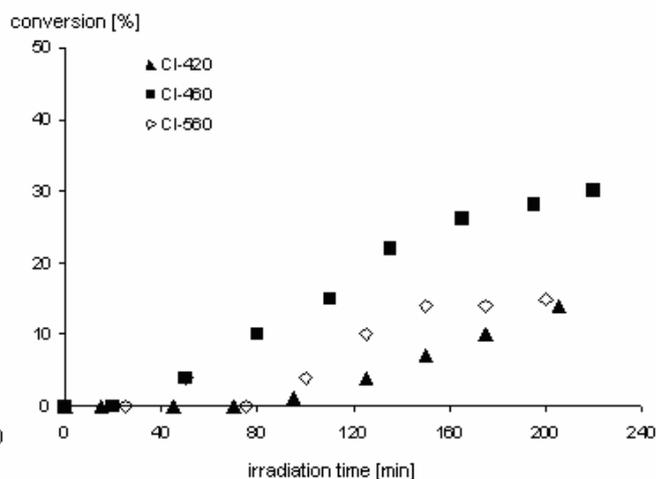


Fig. 2. Photooxidation of octane on TiO<sub>2</sub> catalysts



**Conclusions.** TiO<sub>2</sub> thin films which are active in photocatalytic oxidation of octane were obtained, and deposited on ceramic supports. The catalysts are promising for practical application in protection of ceramics surfaces. Catalysts prepared by sol – gel method was found to be more active in photocatalytic oxidation of octane, than commercial Degussa P-25. The correlation between catalytic performance, physicochemical properties of TiO<sub>2</sub> photocatalysts, and method of their preparation was observed.

**Acknowledgements.** The work was supported by Polish State Committee for Scientific Research, grant 0984/T08/2003/25.

Authors would like to thank Cracow Research Centre of Molecular Catalysis and Soft Matter Chemistry at Institute of Catalysis and Surface Chemistry PAS for financial support.

## REFERENCES

1. V. Augugliaro, S. Coluccia, V. Loddo, L. Marchese, G. Martra, L. Palmisano, M. Schiavello, *Appl. Catal. B: Environ.* 20 (1999) 15.
2. K.Kato, A.Tsuzuki, Y.Torii, H.Taoda, T.Kato, Y.Butsuman, *J. Mater. Sci.*, 30 (1995) 837.
3. M. Radecka, P.Pasierb, K.Zakrzewska., M.Rękas, *Solid State Ion.* 119 (1999) 43-48

# IMMOBILIZATION OF SALEN COMPLEXES IN MESOPOROUS MATERIALS

**T.Luts, O.Klepel, H.Papp**

Institute of Technical Chemistry, University of Leipzig

Linnéstrasse 3, D-04103 Leipzig, Germany

*E-mail:* [luts@chemie.uni-leipzig.de](mailto:luts@chemie.uni-leipzig.de)

In recent years considerable attention has been given to enantioselective epoxidation reactions. Therefore the need for the design of highly selective asymmetric catalysts has become very important. Most of these research activities are directed to the development of heterogeneous catalysts, which should be stable, give high yields of the desired products and can be readily reused. Product recovery and catalyst separation are the problems typically encountered with homogeneous catalysts and they can be readily overcome by the use of heterogeneous catalysts. One possibility to develop these catalysts is by immobilization of homogeneous catalysts into solids. However, a very important question with the respect to these catalysts is the resistance against leaching, i.e. the stability of the formed bond between solid and homogeneous catalyst.

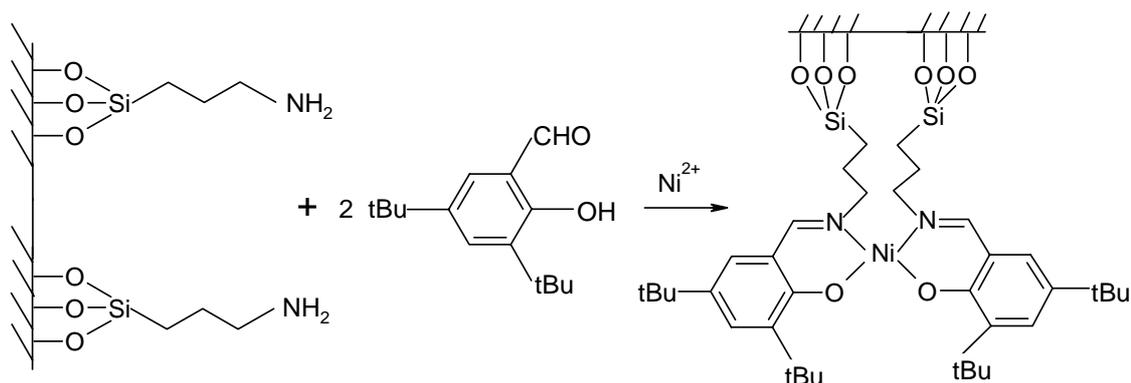
Salen complexes are very selective catalysts for homogeneous asymmetric reactions. The chiral Schiff base complexes with a  $N_2O_2$  coordination sphere, which are known in literature as Salen complexes, have been reported by *Jacobsen at al.* [1] and *Katsuki* [2] as very efficient catalysts in asymmetric epoxidation.

In the present work new immobilization ways of Salen complexes in different porous systems will be carried out. The topic of immobilization has been the subject of many publications address the question of how high enantioselectivity can be achieved with immobilized catalysts. Four different immobilization strategies have been developed for the heterogenization of homogeneous catalysts such as: adsorption, encapsulation, covalent bonding and electrostatic interaction [3]. Immobilization of the complexes using covalent bonding techniques has been chosen in our work as the most effective approach to design stable heterogeneous catalysts.

One way to immobilize the Salen complex applied in this work is the use of amino-functionalized silica gel and MCM-4 to create a covalent bond between the amino-group and an active center of the Salen complex. Amino-functionalized silica gel was prepared by a

known procedure [4] using (3-aminopropyl)trimethoxysilane as silanating agents for modifying the surface of commercial silica gel. The synthesis of amino-functionalized MCM-41 was carried out *via* a direct co-condensation as well as a post-synthesis grafting method [4]. The obtained products were analyzed with the following methods: nitrogen adsorption, thermogravimetry mass spectrometry, elemental analysis, solid state NMR and X-ray analysis in case of the ordered MCM-41 structure.

The next step was the synthesis of the Salen complex inside of the amino-functionalized porous solids. This process is shown schematically below:



For this purpose the concentration and neighborhood of the amino-groups needs to be known. On the other hand it is necessary to eliminate the hydrogen bonding between neighboring amino-parts or between nitrogen atom and the surface hydroxyl groups, procedure to minimize these interaction has been described by *McKittrick et al.* [5].

## References

- [1] J.F. Larrow, E.N. Jacobsen *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 1939-1942
- [2] T. Katsuki *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 437-444
- [3] P. McMorn, G.J. Hutchings *Chem. Soc. Rev.* **2004**, *33*, 108-122
- [4] T. Yokoi et al. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 951-957
- [5] M.W. McKittrick et al. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 1132-1139

# SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NOVEL FE-BASED MIXED METAL OXIDES FOR THE REMOVAL OF H<sub>2</sub>S FROM INDUSTRIAL GAS STREAMS AT LOW TEMPERATURES

**K. Polychronopoulou<sup>1</sup>, T. Bakas<sup>2</sup>, A. M. Efstathiou<sup>1, \*</sup>**

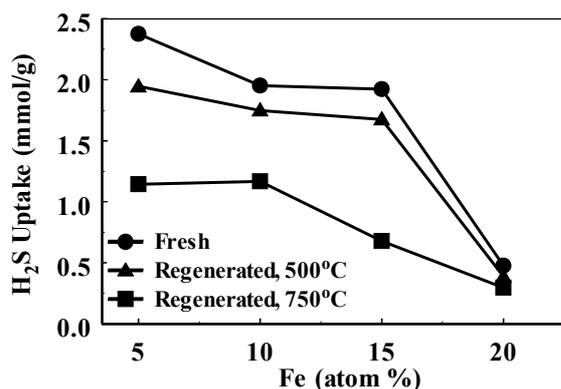
<sup>1</sup>Chemistry Department, University of Cyprus, P.O.Box 20537, CY 1678, Nicosia, Cyprus.

<sup>2</sup> Physics Department, University of Ioannina, P.O. Box 1186, 45110, Greece.

\*Corresponding Author: [efstath@ucy.ac.cy](mailto:efstath@ucy.ac.cy).

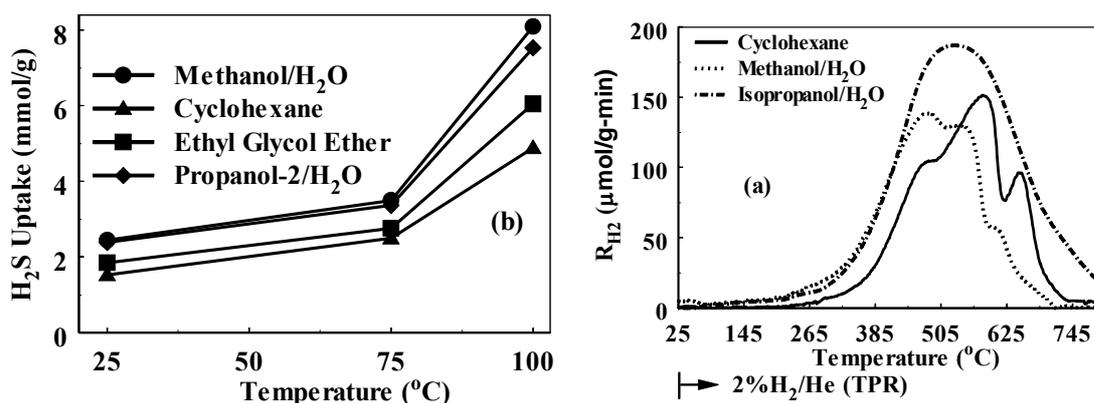
Most of the work appeared in the literature concerning the removal of H<sub>2</sub>S from industrial effluent streams deals with the development of appropriate solid adsorbents or catalysts used at temperatures higher than 300°C [1]. In the present work, the catalytic removal of H<sub>2</sub>S used at temperatures lower than 100°C is studied for the removal of excess H<sub>2</sub>S from a gas stream produced in a biological reactor designed to remove toxic metals (e.g., Cr<sup>6+</sup>) from ground waters using sulphate-reducing bacteria (EU Project, 5<sup>th</sup>FP, Contract No. EVK1-CT-1999-00033). Very little work has been reported in the literature for H<sub>2</sub>S removal at temperatures lower than 100°C [2].

A series of M-Zn-Ti-O (M=Fe, Mn) mixed metal oxides have been prepared by the sol-gel method and characterized by using BET, XRD, Raman, XPS, SEM, Mössbauer and various Temperature-Programmed techniques in relation to their H<sub>2</sub>S adsorptive capacity. Fig. 1a presents results of the H<sub>2</sub>S uptake from a gas mixture containing 0.06% H<sub>2</sub>S, 25% H<sub>2</sub>, 7.5% CO<sub>2</sub>, 1% H<sub>2</sub>O (He as balance gas) as a function of Fe content (atom%) for the Fe-Mn-Zn-Ti-O series of solids obtained at 25°C as fresh and after exposed to the given H<sub>2</sub>S-containing gas mixture followed by regeneration with 20% O<sub>2</sub>/He at 500°C or 750°C for 4 h. Among the fresh samples, the 5Fe-15Mn-40Zn-40Ti-O mixed oxide with the highest BET area (107.4 m<sup>2</sup>/g) presents the highest H<sub>2</sub>S adsorption capacity at 25°C, whereas the solid 20Fe-40Zn-40Ti-O with the lowest BET area (1.5 m<sup>2</sup>/g) the lowest H<sub>2</sub>S adsorption capacity. Mössbauer studies over the 5Fe-15Mn-40Zn-40Ti-O solid (best performance) revealed that the temperature (750 vs. 500°C) and duration (10 vs. 4 h) of regeneration have a strong influence on Fe chemical environment and causes different structural changes in the solid after the sulfidation and regeneration procedures applied. Raman results have drawn the same conclusions about the effect of regeneration conditions on structural changes. Moreover, they have illustrated (coupled with XRD) that during sulfidation and regeneration some transformation of pseudo-crystalline phases into crystalline ones does occur. The 5Fe-15Mn-40Zn-40Ti-O solid exhibited better performance towards H<sub>2</sub>S uptake compared to a Ni-based commercial catalyst in the 25-50°C range.



**Fig. 1.** Comparative results for the equilibrium H<sub>2</sub>S uptake at 25°C of the Fe-Mn-Zn-Ti-O series of solids as a function of Fe content (atom %).

In order to further improve the H<sub>2</sub>S adsorptive properties of the 5Fe-15Mn-40Zn-40Ti-O solid (*reference solid*, best performance), this has been synthesized by varying some key parameters of the sol-gel method, such as pH, metal (Mn, Zn) precursor and solvent system. Fig. 2a presents H<sub>2</sub>-TPR profiles obtained on the 5Fe-15Mn-40Zn-40Ti-O solid that has been synthesized with different solvent systems (cyclohexane/H<sub>2</sub>O, methanol/H<sub>2</sub>O and isopropanol/H<sub>2</sub>O). The use of different solvent systems has been proven to affect the composition of crystal phases formed (XRD studies), the morphology and the particle size of the final product (SEM studies) and the BET area. As a result of this, different H<sub>2</sub>-TPR profiles of the solid have been obtained indicating the differences in lattice oxygen redox properties. Fig. 2b presents comparative results of H<sub>2</sub>S uptake in the 25-100°C range for the solids that have been synthesized with different solvent systems as a function of solvent system and adsorption temperature. As clearly seen, the solid synthesized after using the solvent system methanol/H<sub>2</sub>O (BET=112.3 m<sup>2</sup>/g) presents higher H<sub>2</sub>S uptakes than the reference solid (isopropanol/H<sub>2</sub>O). This improvement has to do with the proton availability of the solvent, a crucial step during sol-gel synthesis, which affects the morphology of the final solid. Additionally, this solid exhibited the best adsorptive capacity towards H<sub>2</sub>S after sulfidation followed by regeneration (20%O<sub>2</sub>/He) at 500°C for 4 h.



**Fig. 2.** (a) H<sub>2</sub>-TPR profiles and (b) comparative results of equilibrium H<sub>2</sub>S uptake at 25°C on the 5Fe-15Mn-40Zn-40Ti-O solid synthesized after using different solvent systems.

## References

- [1] Stirling, D., "The Sulfur Problem: Cleaning up Industrial Feedstocks" RSC (2000).
- [2] Polychronopoulou, K., Fierro, J.L.G., Efstathiou, A.M., Appl. Catal. B. 57 (2004) 125.

## HYDROGEN PRODUCTION BY STEAM REFORMING OF PHENOL OVER NOVEL SUPPORTED-Rh AND Fe CATALYSTS

**K. Polychronopoulou<sup>1</sup>, A. Bakandritsos<sup>2</sup>, D. Petridis<sup>2</sup>, A. M. Efstathiou<sup>1</sup>, \***

<sup>1</sup>Chemistry Department, University of Cyprus, P.O. Box 20537, CY 1678 Nicosia, Cyprus.

<sup>2</sup>Institute of Materials Science, National Center for Scientific Research (NCSR) "Demokritos"  
Agia Paraskevi, 15310, Athens, Greece.

\*Corresponding Author: [efstath@ucy.ac.cy](mailto:efstath@ucy.ac.cy)

The conversion of methane, higher hydrocarbons and oxygenates to a H<sub>2</sub>-rich gas is expected to play an important role in the 21<sup>st</sup> century due to additional demands for hydrogen plants in refineries and to small units of high-purity hydrogen for fuel cell applications. Reduction of the cost of such H<sub>2</sub> production units becomes essential. New H<sub>2</sub> production technologies are therefore needed to meet these requirements. This work is focused on the development of *novel catalysts for the production of a H<sub>2</sub> rich-gas (>90 vol% H<sub>2</sub>) from biomass* in a fast recycled fluidized bed reactor and after using CO<sub>2</sub>-absorbent natural materials to shift the water-gas shift reaction towards further H<sub>2</sub> production (AER-GAS, 5<sup>th</sup> FP Contract No. ENK5-CT-2001-00545). The main advantages of this new process compared to other conventional technologies are the production of a H<sub>2</sub>-rich gas (>90 vol% H<sub>2</sub>) *in a single step with a reduced tar, soot, CO and CO<sub>2</sub> content, and a high energy efficiency independent of biomass feed material.*

Phenol is considered as the main component of tar produced after gasification of wood-biomass in the presently examined process. Various mixed metal oxides prepared in the laboratory by the sol-gel method, natural calcites and dolomites, *supported-Fe* and *Rh* catalysts (using the sol-gel prepared metal oxides as supports) have been systematically studied for the steam reforming of phenol in the 450-730°C range [1]. The various catalytic materials have been characterized with BET, XRD, XPS, SEM/EDX and Mössbauer techniques as prepared and after 10 h of continuous phenol steam reforming reaction. Carbon deposits have also been characterized and quantified by TPO and TPH techniques. It should be noted that, to our knowledge, catalytic steam reforming of phenol over supported-Fe catalysts *has not yet been reported*. The main reaction network considered for the steam reforming of phenol is the following [1]:

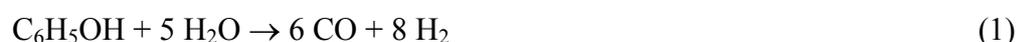
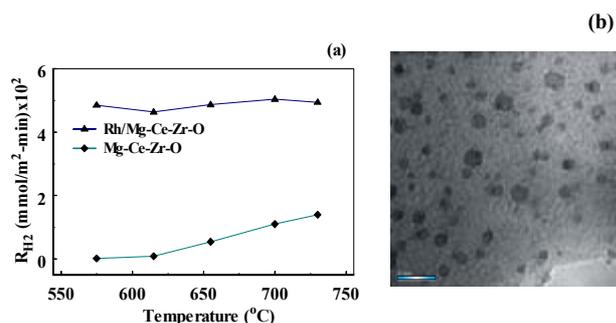


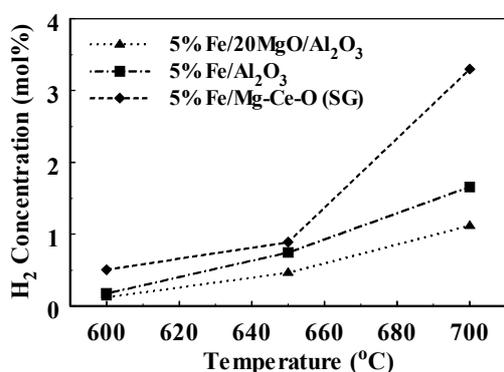
Fig. 1a presents the dependence of the specific  $H_2$  production rate on reaction T over Mg-Ce-Zr-O-supported Rh catalyst and its support alone. It is clear that the activity of the catalyst is largely due to the presence of Rh. It was found that the specific activity strongly depends on support chemical composition (other supports were tested). Fig. 1b presents a HRTEM photograph obtained on the 0.5 wt% Rh/Mg-Ce-Zr-O catalyst after used in phenol steam reforming at  $700^\circ\text{C}$  for 10 h. It is noted the cubo-octahedral shape of Rh particles ( $d_{\text{Rh}} \approx 2.5$  nm), while that of the fresh catalyst was spherical ( $d_{\text{Rh}} \approx 1.0$  nm).



**Fig. 1.**

(a) Dependence of specific reaction rate of  $H_2$  formation on reaction temperature over a supported-Rh catalyst;  
 (b) HRTEM photograph of used Rh/Mg-Ce-Zr-O catalyst.

Among the supported-Fe catalysts prepared by wet impregnation and sol-gel methods, the sol-gel prepared 5%Fe/50Mg-50Ce-O catalyst exhibited the best activity (Fig. 2). It is noted that the maximum  $H_2$  production (100% phenol conversion) for the given feed conditions is 3.4 mol%. Variable temperature Mössbauer studies conducted have shown that the fresh catalyst presents Fe in 0, +2 and +3 oxidation states. For this particular reaction, Fe catalysts are very prone to carbides formation. The best catalytic activity exhibited by 5%Fe/Mg-Ce-O is due to the presence of  $\text{Fe}^0$  that inhibits formation of carbides. After phenol steam reforming, the relative percentages of  $\text{Fe}^{2+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$  for the catalysts shown in Fig. 2 seem to regulate the catalytic activity.



**Fig. 2.**

Effect of support chemical composition and temperature on the  $H_2$  production (mol%) in the  $600\text{-}700^\circ\text{C}$  range.

Feed:  $0.25\% \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}/20\% \text{H}_2\text{O}/\text{He}$ .

GHSV= $80,000 \text{h}^{-1}$ .

## References

[1] Polychronopoulou, K., Fierro, J.L.G., Efstathiou, A.M., J. Catal. 228 (2004) 417.

## COBALT PORPHYRINS AS CATALYSTS FOR OXIDATION OF CYCLOOCTANE IN LYONS SYSTEM

**E. Tabor, J. Poltowicz, K. Pamin, J. Haber**

Institute of Catalysis and Surface Chemistry, Polish Academy of Sciences  
30-239, Kraków, ul. Niezapominajek 8, Poland

[nctabor@cyf-kr.edu.pl](mailto:nctabor@cyf-kr.edu.pl)

Metalloporphyrins have been the subject of many studies because of their potential application as selective catalysts. The oxidation of cycloalkane with molecular oxygen in Lyons system to alcohol and keton catalyzed by macrocyclic metallocomplexes is one of the most attractive transformation in organic synthesis [1- 4].

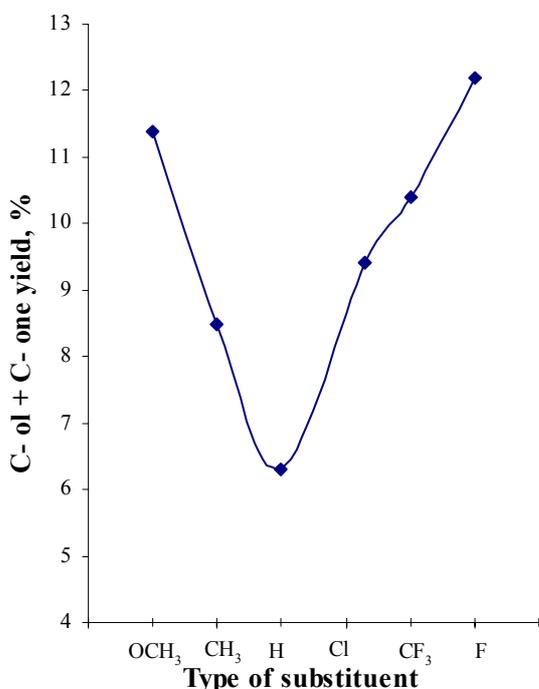
We prepared and characterized the following cobalt porphyrins of the first and second generation with electron-withdrawing and electron-donating substituents: Co(TPP)Cl, Co(TTP)Cl, Co T(p-Cl)PPCl, CoT(p-CF<sub>3</sub>)PPCl, CoT(p-OCH<sub>3</sub>)PPCl, Co(TPFPP)Cl.

In this work we compared the catalytic activity of cobalt metalloporphyrins in air-oxidation of cyclooctane to cyclooctanol and cyclooctanone. The reaction was carried out at 120°C and under the air pressure of 10 atm. This so-called Lyons system is very promising

since molecular dioxygen is an ideal inexpensive and readily available oxidant and the necessity of using a sacrificial co- reductant is eliminated.

The main products of the cyclooctane oxidation in the presence of cobalt porphyrin complexes were cyclooctanone and cyclooctanol, but ketone was predominant product of the reaction. No reaction was observed in blank experiment without any catalyst.

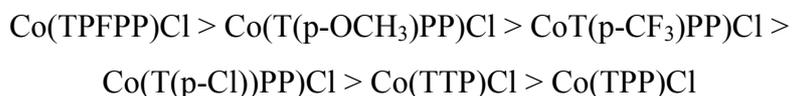
All synthesized cobalt porphyrins with electron-withdrawing and electron-donating substituents are active in the investigated reaction [Fig1]. The activity



**Fig.1.** Yields of products for different substituents.

of such catalysts appears to be dependent on the character and number of substituents in the macrocyclic ligand. The best catalyst was Co(TPFPP)Cl complex with twenty fluoride substituents at macrocyclic ligand and the smallest catalytic activity was observed for the CoTPPCl complex without substituents at the phenyl and pyrrole rings [Fig1].

We received the following sequence of activity for investigated catalysts:



### Reference

- [1] J. J Lyons, P. E. Ellis, Jr, H. K. Meyers, Jr, R.W. Wagner, J. Catal., 1993, vol. 141, 31
- [2] J. Haber, L. Matachowski, K. Pmin, J. Połtowicz, J. Mol. Catal., 2003, vol. 198, 215
- [3] J. Haber J. Połtowicz J. Mol. Catal A: Chemical, 2004, vol.220, 43
- [4] J. Haber, K. Pamin J. Połtowicz, J. Mol. Catal A: Chemical, 2004, vol.224, 153

### Acknowledgment

The authors thank the Cracow Research Centre of Molecular Catalysis and Soft Matter Chemistry “CATCOLL” for financial support.

## Pd/TiO<sub>2</sub> COMPOSITE MEMBRANES BY ELECTROLESS PLATING METHOD

**S. Yolcular, Ö. Olgun**

Ege University, Engineering Faculty, Chemical Engineering Department

35100 Bornova/Izmir/Turkey

Phone: +90 232 388 76 00, Fax: +90 232 388 77 76,

*e-mail:* [sevim@eng.ege.edu.tr](mailto:sevim@eng.ege.edu.tr), [oolgun@eng.ege.edu.tr](mailto:oolgun@eng.ege.edu.tr)

The increased demand for hydrogen in recent years in both the petroleum refining and petrochemical industries and in semi-conductor processing and fuel cell applications has led to a revival of interest in methods for separation of hydrogen from gas mixtures and in purification of any separation hydrogen streams. In particular, with the steady depletion of fossil fuel reserves and the greenhouse effect of these fuels, the demand for hydrogen is expected to accelerate since hydrogen is an alternative clean energy source to replace fossil fuels. These factors are creating a continued interest in developing economical and viable methods for hydrogen production and separation. In recent years, the application of high-temperature membrane reactors (e.g. for the catalytic dehydrogenation of hydrocarbons) has received growing attention. It is well known, that membranes have the potential to surpass the equilibrium conversion by selective removal of one of the reaction products, usually hydrogen. Palladium (Pd) and Pd membranes have consequently received growing attention for separation and purification of hydrogen, due largely to the unique permselectivity of Pd to hydrogen and good mechanical stability [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7].

However, commercially available membranes are usually hundreds of microns thick. The development in the last few decades has been mainly directed to the fabrication of membranes as thin as possible to reduce the material cost and to achieve a higher permeability but without compromising the permselectivity [3].

Several techniques have been investigated to deposit palladium and Pd-alloys on porous supports. Magnetron sputtering, electroplating, spray pyrolysis and chemical vapour deposition were suggested for the preparation of Pd-based composite membranes. However, the most successful method so far is electroless plating [3, 4, 8].

Electroless plating is an important technique for the preparation of metal films on glass, ceramic, plastic or metal substrates. This technique provides distinct advantages such as

uniformity of deposit on complex shapes, and hardness, low cost, as well as use of simple equipment. Consequently, palladium based membranes have received considerable attention due to their high temperature reaction and separation capability [2, 4, 9].

In this study, Pd/TiO<sub>2</sub> composite membrane was prepared by electroless plating method. Pore diameters of TiO<sub>2</sub> tubes were 50-30 nm (from hitk). Outer diameter of the membrane was 10 mm and inner diameter of the membrane was 7 mm. The length of membrane was 100 mm. This substrate had thin and fine layer at the outer surface. Prior to the plating step the tubes were first cleaned and afterwards to pre-seed the microporous layer of the supports with Pd nuclei sensitized (acidic SnCl<sub>2</sub>-solution) and activated (acidic PdCl<sub>2</sub>-solution). The plating solution temperature was kept constant at 60°C. After the Pd deposition the membranes were rinsed with deionized water and then dried overnight at 140 °C.

Membranes were characterized by SEM and SEM Analytic Mapping Methods. Permeation of single gases of H<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> was measured at 573-648 K. The separation factor of a (H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>) was defined as the ratio of permeances of pure H<sub>2</sub> to pure N<sub>2</sub>. Relationship between hydrogen flux and the difference in the square root of hydrogen pressure between the shell side and tube side at different temperatures for the prepared TiO<sub>2</sub> composite membrane was also found by plotting figures.

The prepared membranes could be used in the membrane reactor in order to perform dehydrogenation of methylcyclohexane reaction which was investigated in a fixed bed catalytic reactor previously. Thus, the performances of the reactors could also be compared.

## References

1. A. Li, W. Liang, R. Hughes, *Catalysis Today*, 56 (2000) 45.
2. A. Li, W. Liang, R. Hughes, *Thin Solid Films*, 350 (1999) 106.
3. X. L. Pan, N. Stroh, H. Brunner, G. X. Xiong, S. S. Sheng, *Separation and Purification Technology*, 32 (2003) 265.
4. W. Zheng, L. Wu, *Materials Science and Engineering A*, 283 (2000) 122.
5. Y. She, J. Han, Y. H. Ma, , *Catalysis Today*, 67 (2001) 43.
6. V. Höllein, M. Thornton, P. Quicker, R. Dittmeyer, *Catalysis Today*, 67 (2001), 33.
7. D. Wang, J. Tong, H. Xu, Y. Matsumura, *Catalysis Today*, 93-95 (2004) 689.
8. H.-B. Zhao, G.-X. Xiong, G. V. Baron, *Catalysis Today*, 56 (2000), 89.
9. K. L. Yeung, S. C. Christiansen, A. Varma, *Journal of Membrane Science*, 159 (1999), 107.

## СЕЛЕКТИВНОЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ВОССТАНОВЛЕНИЕ NO<sub>x</sub> ПРОПАНОМ НА Ni-Cr ОКСИДНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ

Закирова А.Г.<sup>1</sup>, Березина Л.А.<sup>1</sup>, Лермонтов А.С.<sup>1</sup>, Мاستюнина Т.Н.<sup>1</sup>,  
Матышак В.А.<sup>2</sup>, Бурдейная Т.Н.<sup>1</sup>, Третьяков В.Ф.<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва (Россия)

<sup>2</sup>Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН, Москва (Россия)

*e-mail:* [tretjakov@ips.ac.ru](mailto:tretjakov@ips.ac.ru)

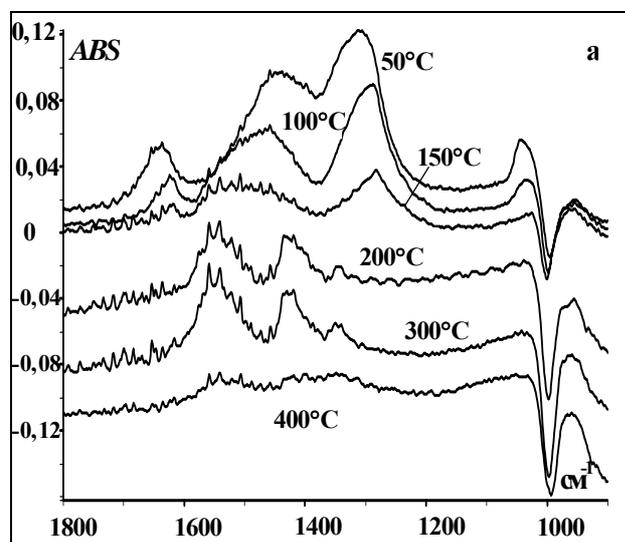
Оксиды азота являются одними из основных и наиболее токсичных компонентов газовых выбросов ТЭЦ и выхлопных газов. Наиболее эффективным методом очистки является селективное каталитическое восстановление оксидов азота углеводородами, которые, как правило, присутствуют в отходящих газах.

В рамках комбинаторного катализа для исследования были выбраны промышленные оксидные катализаторы, не содержащие в своем составе благородных металлов, – Ni-Cr-, Cu-Zn-Al (НТК-10-1). Ранее на механической смеси указанных катализаторов был обнаружен эффект синергизма в реакции селективного восстановления NO пропаном. Для выяснения природы синергизма необходимо провести детальное исследование механизма процесса селективного восстановления NO<sub>x</sub> пропаном на каждом катализаторе, составляющем механическую смесь. Одним из наиболее надежных и информативных подходов к установлению механизма гетерогенно-каталитической реакции является исследование образующихся поверхностных соединений, их структуры, свойств и маршрутов превращений с применением спектрокинетического метода *in situ*.

На Ni-Cr-оксидном катализаторе наблюдается вулканоподобная зависимость степени превращения NO<sub>x</sub> с максимумом при 300°C ( $X_{NO_x}=40\%$ ). В условиях реакции на поверхности катализатора существуют нитритные, нитратные и ацетатные комплексы (рис. 1). При повышении температуры нитритные комплексы превращаются в нитратные. Взаимодействие реакционной смеси или смеси пропана и кислорода приводит к образованию значительных количеств водорода (таблица 1). Индивидуальная адсорбция кислорода не наблюдается, однако поверхностные кислородсодержащие центры принимают участие в образовании комплексов реагентов.

На Ni-Cr-оксидном катализаторе при 70-200°C нитратные поверхностные структуры реагируют с пропаном с заметной скоростью, при этом конверсии оксидов

азота в реакции HC-СКВ  $\text{NO}_x$  не наблюдается, но отмечается рост интенсивности п.п. ацетатного комплекса. Это означает, что нитратные структуры участвуют в процессе образования и накопления на поверхности ацетатных комплексов.



**Рис. 1.** ИК-спектр поверхностных соединений (а) и изменение интенсивности п.п. (б), наблюдаемых при взаимодействии реакционной смеси  $0.1\text{NO}+0.5\text{C}_3\text{H}_8+2.5\text{O}_2/\text{N}_2$  с поверхностью Ni-Cr-оксидного катализатора.

Таблица 1. Конверсия пропана и состав продуктов в реакции  $\text{C}_3\text{H}_8+\text{O}_2$  на Ni-Cr-оксидном катализаторе

T, °C	$\text{C}_3\text{H}_8:\text{O}_2=1:5$				$\text{C}_3\text{H}_8:\text{O}_2=1:1$			
	$X_{\text{C}_3\text{H}_8}$ , %	Содержание, об. %			$X_{\text{C}_3\text{H}_8}$ , %	Содержание, об. %		
		$\text{H}_2$	$\text{CO}_2$	CO		$\text{H}_2$	$\text{CO}_2$	CO
250	8	-		-	21	-		-
300	83	0.03	1.17	-	83	-	0.13	-
350	100	0.35		следы	100	0.03		следы
400	100	0.65	1.52	0.05	100	0.10	0.43	0.08
450	100	0.76		0.12	100	0.33		0.26
500	100	0.13	1.62	0.06	100	0.65	0.49	0.29

При повышенных температурах реакции возрастает вклад маршрута, связанного с восстановлением поверхности катализатора. На восстановленной поверхности протекает реакция диссоциации NO. Атомы азота рекомбинируют с образованием молекулярного азота в газовой фазе, что подтверждается данными ТПД NO с масс-спектральным анализом продуктов десорбции. Атомы кислорода реокисляют поверхность катализатора, с которой взаимодействует пропан с образованием  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ .

Таким образом, на основании сравнения скоростей расходования обнаруженных промежуточных комплексов со скоростью реакции HC-СКВ  $\text{NO}_x$ , полученных из спектрокинетических измерений *in situ* в стационарных и нестационарных условиях, предложен механизм процесса на Ni-Cr-оксидном катализаторе.

# EFFICIENT AND STEADY PHOTOCATALYTIC HYDROGEN EVOLUTION OVER $\text{Pt}^x/\text{TiO}_{2-y}\text{B}_y$ CATALYSTS FROM THE BITTERN OF SALT LAKES RICH IN BORATE

**Zhiliang Jin, Gongxuan Lu\***

State Key Laboratory for Oxo Synthesis and Selective Oxidation, Lanzhou Institute of  
Chemical Physics,

Chinese Academy of Science, Lanzhou 730000, P.R.China

\*: [gclu@ns.lzb.ac.cn](mailto:gclu@ns.lzb.ac.cn)

## Introduction

Recently, doping  $\text{TiO}_2$  with nonmetal atoms has received a lot of attention. In present study, we report on the preparation of photocatalysts  $\text{Pt}^x/\text{TiO}_{2-y}\text{B}_y$  by impregnation in  $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$  anion solution coupled with the process of photocatalytic reaction. Our findings suggest that incorporation of B into photocatalyst  $\text{Pt}/\text{TiO}_2$  results in the negative shift of Pt binding energy and the efficient reduction of  $\text{H}^+$  to  $\text{H}_2$  even no sacrificial electron donors existed. It is found that the  $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$  anion solution is an efficient water splitting environment and the rate of hydrogen evolution increases with addition of  $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$  anions. Moreover, it is found that the interval illumination may enhance the rate of hydrogen evolution. In this work, Degussa P25  $\text{TiO}_2$  powder purchased from Sachtleben (Germany) was used. The  $\text{Pt}/\text{TiO}_2$  photocatalyst was prepared as described in refs. The B doped  $\text{Pt}/\text{TiO}_2$  photocatalysts ( $\text{Pt}^x/\text{TiO}_{2-y}\text{B}_y$ ) are prepared by impregnation<sup>[10]</sup>. Photocatalytic experiments were conducted in a one-compartment Pyrex cell ca.130  $\text{cm}^3$  having a flat window ca.13.6  $\text{cm}^2$  for illumination. The light source was a 250 W high-pressure Hg lamp and 20mg of catalysts was suspended in 70 ml  $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  equilibrated solution by means of a magnetic stirrer.

## Results and Discussion

X-ray diffraction patterns of the 1wt%  $\text{Pt}^x/\text{TiO}_{2-y}\text{B}_y$  showed that the weakly B characteristic peak was observed in 2Theta 14.94 degree indicating that B is weaved into the crystal structure of the  $\text{TiO}_2$ . The XPS analysis shows the bonding energy for  $\text{B}_{1s}$  was 192.09 eV, which is lower than that of  $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (BE 192.32 eV). Moreover, taken account of the standard BE for  $\text{B}_{1s}$  in  $\text{K}_3(\text{BO}_2)_3$  (191.90 eV, B-O bonds) and in  $\text{TiB}_2$  (187.3 eV, B-Ti bonds), this result display that the boron atom was probably incorporated with  $\text{TiO}_2$  or Pt to some extent or transformed into  $\text{K}_3(\text{BO}_2)_3$  etc. rather than existing in a separate phase of  $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  and the chemical environment surrounding boron is neither

purely in B-Ti-B nor purely in B-O. Some mixed state such as B-Ti-O (with a BE between those of  $K_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$  and  $TiB_2$ ) may be the case. The  $TiO_2$  may probably be denoted as  $TiO_{2-y}B_y$ . Elemental percentages of boron determined from XPS were ca.5%. With a view to determine the oxidation state of the titanium and platinum, pure samples of 1%Pt/ $TiO_2$  was selected as standard for the XPS measurement. The result indicated that the binding energy for  $Ti_{2p_{3/2}}$  is 458.98 eV, 70.87 eV for  $Pt_{4f_{7/2}}$  and 530.24 eV for  $O_{1s}$ . The XPS spectra of  $Ti_{2p_{3/2}}$  in B-doped Pt/ $TiO_2$  powders can be fitted as one peak at 458.19 eV, indicating that Ti ions are not merely in an octahedral  $TiO_2$  environment and mixed state B-Ti-O is existed to a certain extent. Note that the same result as the information of  $B_{1s}$  was obtained in  $TiO_{2-y}B_y$ , which ruled out the presence of  $Ti^{3+}$ . The XPS spectra of the  $O_{1s}$  region were also taken. The  $O_{1s}$  region is composed of two contributions. One is at 531.73 eV corresponding to hydroxyl groups on the surface of catalyst. The other at 529.55 eV is not quite corresponding to the Ti-O bond in  $TiO_2$ . Which probably is resulted from the bond of B-O (BE lower than Ti-O bond) and the mixed state B-Ti-O-B is likely formed.

Unexpectedly, The XPS spectra of  $Pt_{4f_{7/2}}$  in B-doped Pt/ $TiO_2$  powders at 70.30 eV appeared quite different from  $Pt^0$  (BE: 70.87 eV). Moreover, The  $Pt_{4f_{7/2}}$  region is composed of two contributions. The main contribution at 70.30 eV is  $Pt^{x-}$ , which is likely formed by electron accumulation in the process of impregnation under this special reaction system or probably assigned to the layer structure  $K_3(BO_2)_3$  transformed from  $K_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$  physically adsorbed on the surface of Pt particles. The minor contribution at 73.77 eV indicating the presence of  $Pt^{3+}$  is assigned to B-Pt bond or O-Pt bond.

The results suggest that  $B_4O_7^{2-}$  anions have improved the hydrogen evolution rate and the  $K_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$  has promoted the reaction more effectively alone, especially at high concentration. The rate of hydrogen evolution is constant for a long period, and the total amount of evolved hydrogen (0.418mmol for 120 hours) is more than moles of the catalyst (0.25mmol) in the system. On the contrary, in the case of no  $B_4O_7^{2-}$  addition, only small amount of  $H_2$  were evolved. Moreover, no structural change is observed both in the  $Pt^{x-}/TiO_{2-y}B_y$  catalysts obtained by filtering and washing with distilled water after reaction and in the  $K_2B_4O_7 \cdot 4H_2O$  obtained by re-crystallization after reaction for more than one week by means of XRD. Thus we may conclude that the hydrogen evolution over  $Pt^{x-}/TiO_{2-y}B_y$  occurred photocatalytically by water splitting.

Compared to pure  $TiO_2$ , the UV-visible diffuse reflectance absorption spectra of B doped  $TiO_2$  exhibits somewhat of a red-shift. Accordingly, this absorption feature suggests that the photocatalyst can possibly be activated by visible light. Based on the photoelectrochemical properties of photocatalyst  $Pt^{x-}/TiO_{2-y}B_y$ , it was of interest to testify whether the continuously prompt generation of photocurrent (maximum for light on) contributed to the hydrogen evolution over  $Pt^{x-}/TiO_{2-y}B_y$  catalysts. We conducted the experiment with interval

illumination apparatus (illuminating for 10 seconds and remained dark for 1 second by sudden switching on and switching off the light periodically). The rate of hydrogen evolution over 1wt% Pt<sup>x</sup>/TiO<sub>2-y</sub>B<sub>y</sub> catalysts under interval illumination was slightly higher than that obtained with constant illumination. It was suggested that the high current caused by separation of photo-generated electron-hole pairs at the semiconductor/electrolyte interface resulted in higher rate of hydrogen evolution. The relatively slight increase of hydrogen evolution implied that the recombination of electron-hole pairs accumulated at the surface were the main process of back reactions instead of capturing electrons from the electrolyte.

From the cyclic voltammetric curves, it can be obtained the reduction potential as -0.468V, -0.519V and -0.55V for 0.5%, 1% and 3%Pt<sup>x</sup>/TiO<sub>2-y</sub>B<sub>y</sub>, respectively, which present a quite significant electrocatalytic activities for H<sup>+</sup> reduction. Moreover, It seems likely that the better catalytic behavior presented by the electrodes could be related to the increase of Pt-doped contents in contrast to the experimental fact of photocurrent measurement.

Due to negative shift of pt binding energy in the photocatalyst Pt<sup>x</sup>/TiO<sub>2-y</sub>B<sub>y</sub>, it is efficiently suppresses the backward reaction from H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> to H<sub>2</sub>O that take place on the Pt metal surface. Here we measure the rate of the backward reaction (H<sub>2</sub>+1/2O<sub>2</sub>→H<sub>2</sub>O) over the fresh Pt/TiO<sub>2</sub> as well as over Pt<sup>x</sup>/TiO<sub>2-y</sub>B<sub>y</sub>. When a certain amount of H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> (molar ratio: H<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>=2) was introduced to a Pyrex cell containing 20mg the fresh 1%Pt/TiO<sub>2</sub> and 20mg the 1%Pt<sup>x</sup>/TiO<sub>2-y</sub>B<sub>y</sub> respectively, the H<sub>2</sub> rapidly decreased in the case of the fresh 1%Pt/TiO<sub>2</sub> because H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> reacted into H<sub>2</sub>O over the Pt/TiO<sub>2</sub>. On the other hand, the H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> decreased much more slowly in the case of 1%Pt<sup>x</sup>/TiO<sub>2-y</sub>B<sub>y</sub> photocatalyst. This indicates that the photocatalyst Pt<sup>x</sup>/TiO<sub>2-y</sub>B<sub>y</sub> effectively suppresses the backward reaction from H<sub>2</sub> and O<sub>2</sub> to H<sub>2</sub>O.

From the above result, it seems clear that K<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·4H<sub>2</sub>O solution is a very good system for B doping Pt/TiO<sub>2</sub> photocatalyst preparation and for photocatalytic hydrogen evolution, although its photocatalytic activity is limited. Moreover, the doped Pt with negative valence facilitates the reduction of H<sup>+</sup> to H<sub>2</sub> and hence efficiently suppresses the backward reaction. In summary, this study is the first to demonstrate a new photocatalytic water splitting system and photocatalytic efficiency can be achieved through a combined approach, doping with the nonmetal boron TiO<sub>2</sub> and negative valance of Pt.

## EFFECT OF SUPPORT ON HYDROGEN ADSORPTION ON NICKEL

**Leszek Znak<sup>1</sup> and Jerzy Zieliński<sup>1,2</sup>**

<sup>1</sup> Polish Academy of Science, Institute of Physical Chemistry, Kasprzaka 44/52, 01-224 Warsaw, Poland; [leszekz@ichf.edu.pl](mailto:leszekz@ichf.edu.pl)

<sup>2</sup> Warsaw University of Technology, Institute of Chemistry, Łukasiewicza 17, 09-400 Płock, Poland; [jerzy@ichf.edu.pl](mailto:jerzy@ichf.edu.pl)

The interaction of hydrogen with metal surface is a subject of continuous interest in catalysis, as it is important step of a number of catalytic reactions and it is commonly used for characterization of supported metal catalysts. As a rule the characterization is limited to measuring dispersion (Fraction Exposed) of supported nickel, though, the studies of titania supported metals have demonstrated that the measurements of H<sub>2</sub> adsorption may supply fundamental data on morphology of supported metal catalysts (SMSI effect).

Valuable data on the interaction of hydrogen with supported metal catalysts have been obtained by temperature-programmed desorption (TPD) method. Generally, the measurements are carried out in a flow system at a linear temperature rise. Preadsorption of hydrogen is usually performed at room temperature and thereby the obtained TPD spectrum characterises only the hydrogen adsorbed strongly at room temperature, leaving aside the hydrogen adsorbed less strongly. The examinations presented in this communication characterize also the hydrogen adsorbed less strongly. As a rule, hydrogen was preadsorbed at temperature gradually lowered from a chosen value to 100 K, which caused that the obtained TPD spectra supply advanced characteristic of the interaction of hydrogen with nickel.

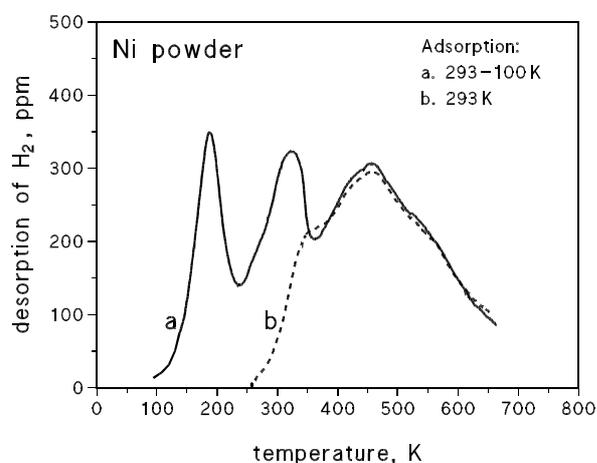


Fig.1. TPD of hydrogen preadsorbed on Ni powder.

Fig.1 characterizes the interaction of hydrogen with Ni powder. The examination of hydrogen preadsorbed at 293 K (b) represents a broad profile of H<sub>2</sub> desorption (possibly consisted of a three overlapped peaks) centred at 450 K. At the same time, TPD spectrum of hydrogen preadsorbed at 100 K (a) shows additionally two peaks of H<sub>2</sub> desorption at 180 and 330 K. Recent literature reports indicate that the peak at 180 K represents subsurface hydrogen.

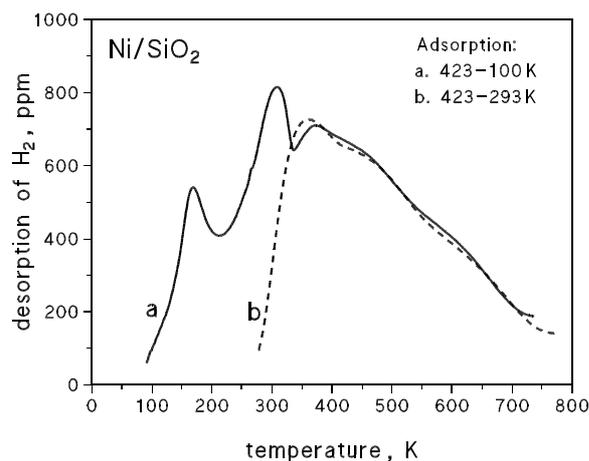


Fig.2. TPD of hydrogen preadsorbed on Ni/SiO<sub>2</sub>.

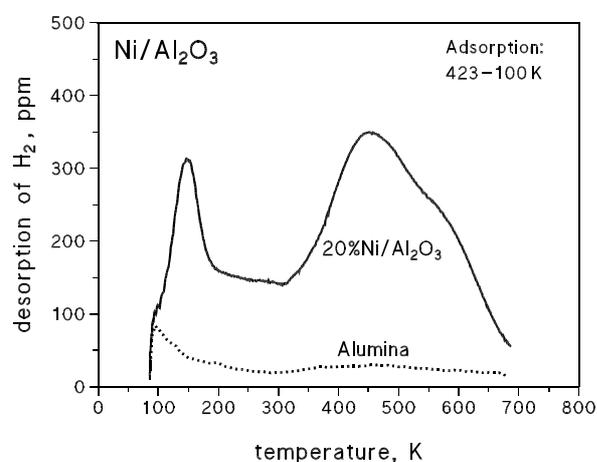


Fig.3. TPD of hydrogen preadsorbed on Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and alumina support.

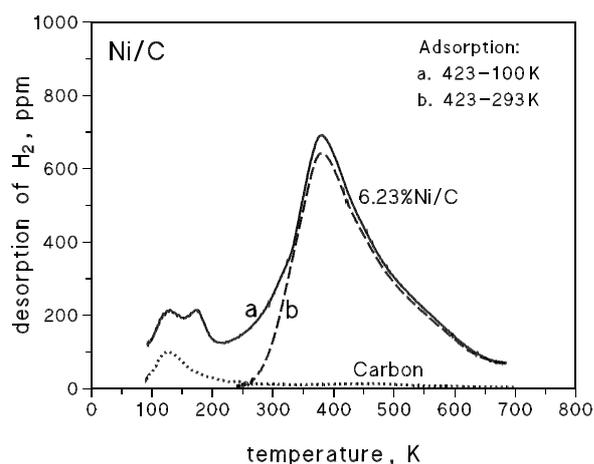


Fig.3. TPD of hydrogen preadsorbed on Ni/C and carbon support.

The TPD-H<sub>ads</sub> spectrum obtained for 25%Ni/SiO<sub>2</sub>, EURO-Ni, (Fig.2) represents a broad profile consisting of a few closely overlapped peaks. The shape of the profile shows that quantity of adsorbed hydrogen strongly depends on adsorption conditions, when the measurement is carried at poorly defined room temperature. This fact has to be taken into account when H<sub>2</sub> adsorption is used for measurement of nickel dispersion in Ni/SiO<sub>2</sub>.

The TPD-H<sub>ads</sub> spectrum obtained for 20%Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Fig.3) differs considerably from that recorded for Ni powder. The spectrum does not exhibit the peak of hydrogen desorption at 330 K, indicating that alumina reduces H<sub>2</sub> adsorption on nickel. It is supposed that alumina decorants block H<sub>2</sub> adsorption on a crystallographic plane of nickel, which manifests in lower dispersion of nickel determined from H<sub>2</sub> adsorption in comparison to other method.

Considerable effect of carbon support on TPD-H<sub>ads</sub> spectra was revealed also for 6.23%Ni/C (Fig.4). The examination suggests that carbon appears on/below the surface of Ni crystallites. The presence of that carbon makes impossible the subsurface sorption and weakens adsorption of hydrogen on nickel surface. That explanation was confirmed by TPD-H<sub>ads</sub> examinations of Ni powder sample with carbon deposited on it.

# ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОТОМОГРАФИЯ – НОВЫЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОСТРАНСТВЕННОГО СТРОЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ

Абросимов О.Г.<sup>1</sup>, Мороз Э.М.<sup>1</sup> Чувилин А.Л.<sup>2</sup>

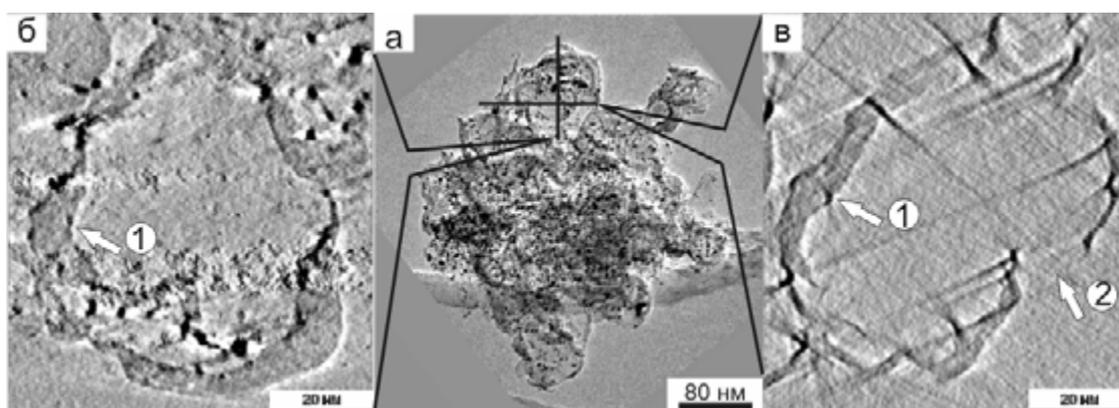
<sup>1</sup>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

<sup>2</sup>University of Ulm, Germany

[olegabr@catalysis.nsk.su](mailto:olegabr@catalysis.nsk.su)

Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) является одним из основных методов исследования структуры микрообъектов от клеток до монокристаллов. Получаемые при этом данные являются двумерными проекциями трехмерных объектов. Во многих случаях таких данных оказывается недостаточно для достоверной реконструкции структуры в трех измерениях. Задачи такого рода позволяет решать метод электронной томографии (ЭТ). В настоящей работе метод электронной томографии был адаптирован для исследования объектов гетерогенного катализа и использован для реконструкции пространственной структуры нанесенного Pt катализатора на основе сибунита.

На рисунке (а) приведен один из электронно-микроскопических снимков объекта исследования. Всего для реконструкции пространственной структуры этого объекта было сделано 145 снимков в интервале углов от  $-72^\circ$  до  $+72^\circ$  с шагом в  $1^\circ$ . Слева (б) и справа (в) приведены два тонких (0.6 нм) среза томографически реконструированной глобулы сибунита с нанесенной Pt в вертикальной и в горизонтальной плоскостях, соответственно. Оба среза проходят через одну и ту же частицу Pt размером около 2 нм (1), расположенную на внутренней поверхности глобулы. На срезе (в) также видно, что стенка глобулы не сплошная, в ней имеется разрыв (2). В отличие от обычного ПЭМ метод ЭТ дает информацию о точном пространственном расположении частиц нанесенного катализатора на поверхности носителя, что открывает новые возможности в исследовании пространственного строения объектов гетерогенного катализа.



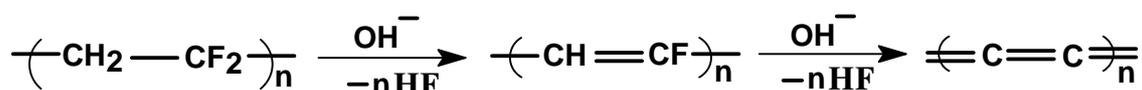
## ПОЛУЧЕНИЕ МИКРОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЛИНЕЙНО-ЦЕПНОГО УГЛЕРОДА

Аксенова Т.А., Курочкина О.Ю., Шляпин Д.А.

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, 644040, г. Омск,  
ул. Нефтезаводская, 54. E-mail: [kriajev@incat.okno.ru](mailto:kriajev@incat.okno.ru)

Подбор или синтез носителя катализатора с заданной химической и пористой структурой является одной из важнейших задач в дизайне каталитических систем. В качестве углеродных носителей катализаторов (УНК), как правило, используются активированные угли, получаемые из органического сырья путем пиролиза, при котором протекают трудно контролируемые процессы роста графитоподобных структур, построенных преимущественно из  $sp^2$ -гибридизованных атомов углерода.

Данная работа направлена на разработку метода синтеза УНК нового типа на основе линейно-цепного углерода типа карбина ( $sp$ -гибридизованный углерод), который может быть получен, например, дегидрогалогенированием доступных галогенполимеров (поливинилиденфторида, поливинилиденхлорида [1] с образованием макроцепей с системой сопряженных тройных или кумулированных двойных связей:



Такие УНК представляются перспективными в связи с характерной для полисопряженных систем подвижностью  $\pi$ -электронов и склонностью к донорно-акцепторным взаимодействиям, в частности, с переходными металлами. Достижение требуемых свойств УНК в данном случае облегчается возможностью задания структуры на низкотемпературных стадиях синтеза (полимеризация галогенмономеров, дегидрогалогенирование).

Для разработки приемлемого способа синтеза нового типа УНК были усовершенствованы методики получения линейно-цепного углерода и развития в нем пористой структуры. В качестве исходного полимерного материала использовалась промышленно доступная композиция поливинилхлорид – поливинилиденхлорид, применяемая для производства химического волокна Ровил. Изучение влияния состава реакционной среды на глубину и скорость дегидрохлорирования указанной

полимерной композиции позволило подобрать условия получения углеродных материалов типа карбина с сохранением волокнистой морфологии.

В продолжение начатых недавно исследований по паровой активации карбиноподобного углерода [2] впервые осуществлена активация полученных в данной работе углеродных материалов в присутствии газифицирующих агентов как окислительного, так и восстановительного типа ( $H_2$ ,  $CO_2$ ). Найдены условия развития микропористой структуры с достижением высоких значений удельной поверхности (до  $1000 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и пористости ( $0,3-0,4 \text{ см}^3/\text{г}$ ).

Была исследована возможность интенсификации процесса активации полученных углеродных материалов с помощью каталитических добавок переходных металлов платиновой группы, которые, как известно, являются хорошими катализаторами процессов гидрирования, в том числе и метанирования углерода при температурах от  $300^\circ\text{C}$  [3]. В частности, при активации в токе водорода нанесение палладия в качестве катализатора газификации позволило увеличить удельную поверхность образцов с  $1 \text{ м}^2/\text{г}$  (для углеродного материала, термообработанного в аргоне после дегидрохлорирования) до  $300-400 \text{ м}^2/\text{г}$  после выдерживания в среде водорода в течение 2 ч уже при  $400^\circ\text{C}$ .

Предложенный способ получения УНК удовлетворяет требованиям высокой удельной поверхности, устойчивости при высоких температурах, возможности придания УНК удобной физической формы и простоты технологических решений.

## Литература

1. Кудрявцев Ю.П., Варфоломеева О.Б., Литовченко Г.Д., Сладков А.М. Изучение реакции дегидрохлорирования поливинилиденхлорида // Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983, №1. С. 195-197.
2. Ю.Г.Кряжев, В.А.Дроздов, С.И.Сенкевич, Т.И.Гуляева, Д.К. Ефремов. Синтез микропористого углерода двухстадийным превращением галогенполимеров - низкотемпературным дегидрогалогенированием и последующей термообработкой. «Современные проблемы организации пористых структур и адсорбционного разделения веществ». Материалы 9 Всероссийского симпозиума с участием иностранных ученых. (19 – 23 апреля 2004 г. Москва – Клязьма). М. 2004. С. 49.
3. J. Santiesteban, S. Fuentes, and M.J.Yacamán // Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, 1, 1983, 1198

## ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕГИДРОАРОМАТИЗАЦИИ МЕТАНА НА W/ZSM-5 КАТАЛИЗАТОРАХ

**Арбузова Н.В., Козлов В.В., Коробицына Л.Л., Ечевский Г.В.<sup>1</sup>,  
Коденев Е.Г.<sup>1</sup>, Восмерилов А.В.**

Институт химии нефти СО РАН, г. Томск, Россия

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

*E-mail: [kll@ipc.tsc.ru](mailto:kll@ipc.tsc.ru)*

Решение проблемы рационального использования метана в качестве сырья для химической и нефтехимической промышленности имеет важное значение как с экономической, так и с экологической точки зрения. В последнее время большое внимание уделяется исследованию неокислительной конверсии метана на цеолитных катализаторах, модифицированных ионами переходных металлов. Наиболее подробно изучены Mo/ZSM катализаторы, которые обычно получают методом пропитки [1-2].

В работе приведены результаты исследования конверсии метана на цеолитном катализаторе типа ZSM (M=40), модифицированном вольфрамом. Использование W/ZSM катализаторов имеет ряд преимуществ перед Mo-содержащими цеолитными системами, благодаря их большей термической стабильности и устойчивости к закоксовыванию при высоких температурах.

Каталитические свойства полученных образцов исследовали при температуре 750 °С и объемной скорости подачи метана 500, 1000 и 1500 ч<sup>-1</sup> на установке проточного типа. Анализ продуктов конверсии метана проводили методом газовой хроматографии.

Проведено исследование влияния способа введения W в цеолитную матрицу на каталитические свойства W/ZSM катализаторов. Катализаторы получали следующими методами: 1) пропиткой цеолита подкисленным водным раствором аммония вольфрамвоокислого; 2) механическим смешением порошка цеолита (M=40) с сухой солью аммония вольфрамвоокислого; 3) смешением с WO<sub>3</sub> марки «ХЧ»; 4) механическим смешением цеолита с нанопорошком (НПП) вольфрама, полученного методом электрического взрыва проводника. Все полученные образцы катализаторов прокачивали на воздухе при температуре 550 °С в течение 4 ч. Содержание W в цеолите составляло 4,0 % мас. (в пересчете на металл).

Несмотря на одинаковое содержание W в образцах, каталитическая активность катализаторов значительно отличалась. Более высокая активность и стабильность была достигнута на катализаторе, полученном механическим смешением цеолита с НПП W.

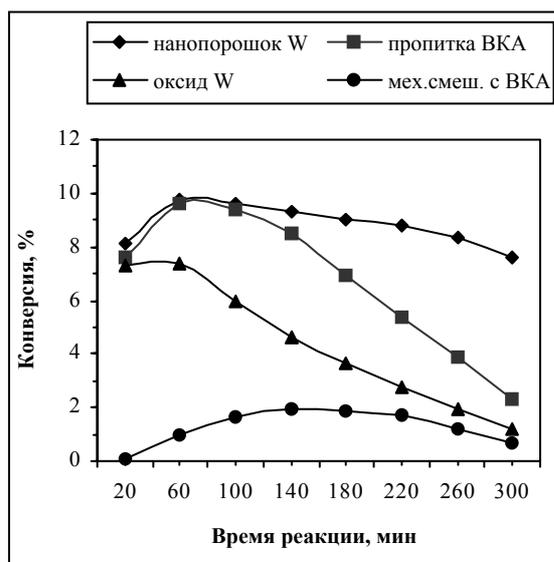


Рис.1. Зависимость конверсии метана на W/ZSM катализаторах, полученных различными способами ( $T=750^{\circ}\text{C}$ ;  $1000\text{ч}^{-1}$ )

Меньшую активность проявляли катализаторы, модифицированные  $\text{WO}_3$  и с сухой солью аммония вольфрамовокислого (рис.1).

С целью исследования влияния концентрации введенного W (НПП) на конверсию метана и время стабильного действия катализатора был получен ряд образцов W/ZSM, содержащих 3-10% W. Показано, что концентрация нанопорошка W, введенного в цеолит, оказывает существенное влияние на активность и время стабильного действия катализатора.

Зависимость степени конверсии от времени имеет экстремальный характер для всех исследуемых концентраций W. Более высокая конверсия наблюдается для образцов, содержащих 8 % W, при этом отношение Al:Me=2. Меньшие значения конверсии метана в начальный период реакции связано с наличием индукционного периода, который обусловлен образованием активной фазы в процессе восстановления катализатора метаном в условиях протекания реакции.

Исследовано влияние концентрации W на кислотные свойства полученных катализаторов. Найдено, что при введении НПП W в цеолит происходит снижение концентрации и силы кислотных центров.

## Литература

1. Yide Xu, Liwu Lin. Recent advances in methane dehydro-aromatization over transition metal ion-modified zeolite catalysts under non-oxidative conditions // Applied Catalysis A: General 188. – 1999. – P. 53-67.
2. Jun-Zhong Zhang, Mervyn A. Long, Russell F. Howe Molybdenum ZSM-5 zeolite catalysts for the conversion of methane to benzene // Catalysis Today. – 1998. – V. 44. – P. 293-300.

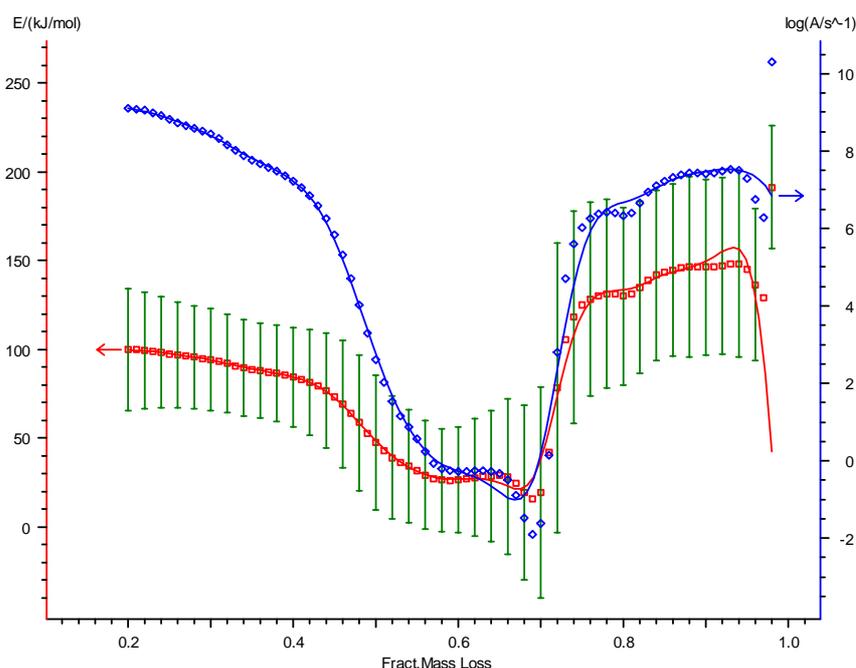
## ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РАЗЛОЖЕНИЯ ГИДРОКСОКОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ МЕТОДОМ СТА-МС

**Барбашова П.С., Дроздов В.А., Бельская О.Б., Лихолобов В.А.**

ИППУ СО РАН, Омск, *E-mail: [barbashova@list.ru](mailto:barbashova@list.ru)*

Использование гидроксокомплексов платины (IV) в качестве предшественников активного компонента платиновых катализаторов нефтепереработки является перспективным, поскольку предоставляет возможность управлять дисперсностью и состоянием образующихся кластеров платины. Однако механизм образования каталитически активной металлической платины на данный момент подробно не изучен, отсутствуют и четкие представления о кинетике происходящих процессов. Получение набора кинетических данных, полностью характеризующих протекание конкретной реакции в конкретных экспериментальных условиях, так называемого «кинетического триплета» -  $E_{\text{акт}}$ ,  $A$ ,  $f(\alpha)$  традиционно базируется на использовании изотермических методов, главным недостатком которых является наличие неконтролируемой неизотермической области, предшествующей моменту достижения заданной температуры. Отсутствие данного недостатка у неизотермических методов и широкое распространение термоаналитических приборов являются причиной повышенного интереса исследователей к проблемам и возможностям неизотермической кинетики.

Целью данной работы является получение кинетических характеристик процесса разложения массивного  $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$  и гидроксокомплексов платины, полученных гидротермальной обработкой  $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$  при разных температурах.



Данные неизотермических термогравиметрических экспериментов ( $\beta = 5,7,10\text{K/мин}$ ) были использованы для расчета кинетических параметров с помощью компьютерной программы “NETZSCH Thermokinetics”.

Для исходного  $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$  оказался возможным отдельный анализ стадий дегидратации  $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$  и образования металлической платины.

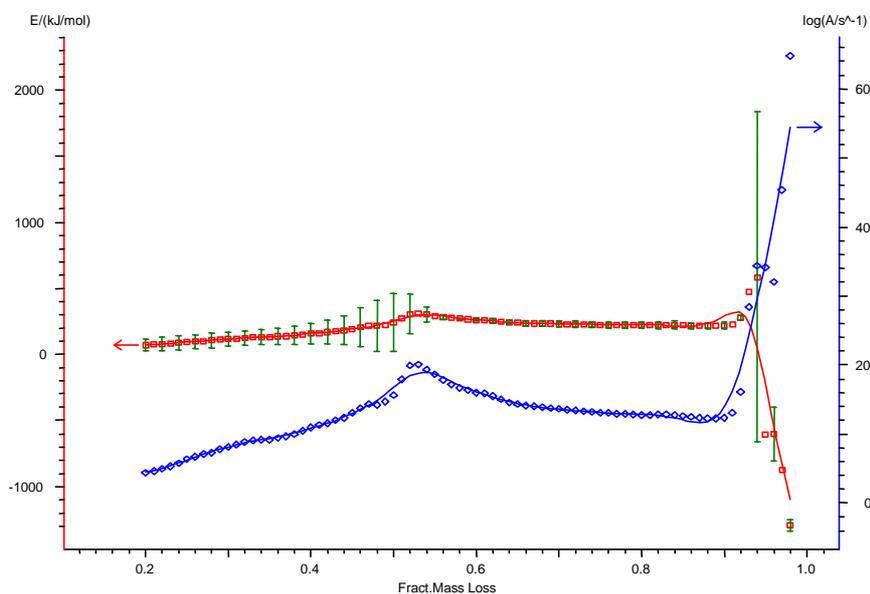
Параметры	Методы определения кинетических параметров	
	Озавы-Флинна-Уолла	Фридмана
$E_{\text{АКТ1}}$ , кДж/моль	$94 \pm 36$	$83 \pm 26$
$\log A_1$ , $\text{с}^{-1}$	$8,4 \pm 0,7$	$7,2 \pm 0,7$
$E_{\text{АКТ2}}$ , кДж/моль	$138 \pm 36$	$150 \pm 34$
$\log A_2$ , $\text{с}^{-1}$	$6,9 \pm 0,7$	$7,3 \pm 0,7$

С помощью метода многовариантной нелинейной регрессии для исходного  $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$  была определена кинетическая модель разложения: обе стадии разложения описываются классическим уравнением  $n$  – мерной реакции.

$$\frac{d\alpha}{d\tau} = k(1-\alpha)^n, \text{ где } k = A e^{-\frac{Ea}{RT}}$$

Коэффициент корреляции равен 0,9987.

Для образца  $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$ , подвергнутого гидротермальной обработке при  $150^\circ\text{C}$  в течение 6 часов, выделить кинетические параметры отдельных стадий затруднительно, их значения близки.



Также затруднен и поиск адекватной кинетической модели.

Таким образом, в ходе данной работы были определены кинетические параметры процесса разложения  $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$  и сделан ряд предположений относительно кинетики разложения  $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$ , подвергнутого гидротермальной обработке.

Термоаналитические измерения были проведены на синхронном термоанализаторе фирмы NETZSCH STA 449C Jupiter, сопряженном с масс-спектрометром QMS 403C Aeolos.

## МЕДЬСОДЕРЖАЩИЙ КАТАЛИЗАТОР ОДНОСТАДИЙНОЙ ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА

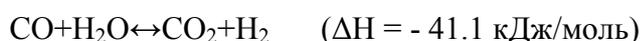
Баронская Н.А. \*, Демешкина М.П. \*, Лебедева М.В., \*\* Минюкова Т.П. \*

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

\*\* - Новосибирский Государственный Университет

E-mail: [obsession@ngs.ru](mailto:obsession@ngs.ru)

Реакция паровой конверсии является экзотермической и описывается следующим уравнением:



Адиабатический разогрев смеси составляет приблизительно 12К на 1% об. превращенного СО, газовая смесь, идущая на переработку, содержит до 12% СО.

В настоящее время реакция паровой конверсии СО рассматривается как одна из стадий для переработки углеводородных топлив в чистый водород для последующего получения электроэнергии путем окисления водорода в топливных элементах.

Технология проведения процесса паровой конверсии монооксида углерода хорошо отработана в промышленности, процесс осуществляют в две стадии: при 350-450<sup>0</sup>С на Fe/Сг катализаторе и при 180-250<sup>0</sup>С на Cu-содержащем катализаторе.

Целью данной работы является разработка катализатора для одностадийного процесса паровой конверсии СО. Катализатор должен быть высокоактивен при низких температурах вплоть до 230<sup>0</sup>С и термостабилен вплоть до 350<sup>0</sup>С. Применяющиеся в настоящее время Cu/Zn и Cu/Zn/Al катализаторы высокоактивны, но устойчивы только до 290 и 300-320<sup>0</sup>С, соответственно.

В настоящей работе исследуется возможность увеличения термостабильности путем введения в состав Cu/Zn/Al катализатора хрома. Исследовали образцы, модифицированные хромом в количестве 1, 5, 10 и 15% ат.

Катализаторы получали методом соосаждения. В качестве исходных веществ брали 10% растворы нитратов соответствующих металлов, осаждение проводили 5% раствором Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> при постоянных рН 6.8-7.0 и температуре 80<sup>0</sup>С. Затем полученный осадок сушили и прокаливали в токе воздуха или инертного газа при температуре 350-400<sup>0</sup>С. Температуру прокаливания определяли на основании результатов термогравиметрического анализа.

Для исследования каталитических свойств использовали два способа:

1. На проточно-циркуляционной установке при атмосферном давлении определяли изменение каталитической активности в зависимости от температуры реакции, в интервале температур 230-330<sup>0</sup>С (рис. 1);

2. На проточной установке при 20 атмосферах определяли изменение каталитической активности при длительной работе катализатора при 350<sup>0</sup>С (Рис. 2).

На рис. 1 представлены данные для катализаторов: Cu/Zn/Al и Cu/Zn/Al/Cr, содержащего 5% ат. хрома. Исследование проводилось в интервале температур 230-330<sup>0</sup>С. Активность образца, содержащего 5% ат. Cr, стабильно повышается, тогда как активность Cu/Zn/Al после 300<sup>0</sup>С падает.

Из рис. 2 можно увидеть, что при длительной работе при 350<sup>0</sup>С Cu/Zn/Al быстро теряет активность, однако для катализаторов, содержащих 1%, 5% и 15% ат. Cr, в начале активность снижается, но после ~ 60 часов работы остается практически постоянной до конца эксперимента.

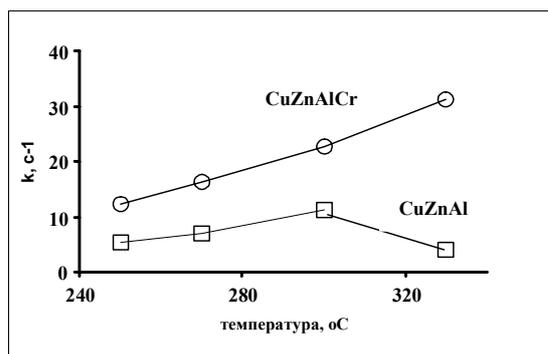


Рис. 1

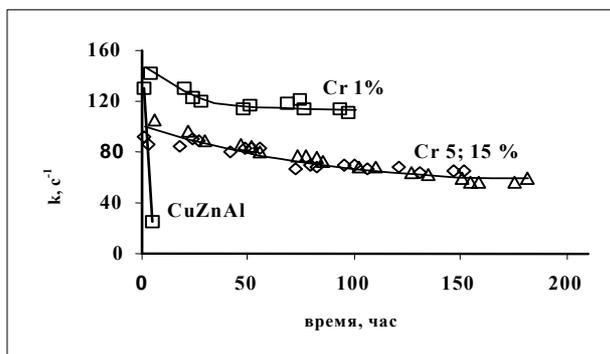


Рис. 2

## Выводы

1. Показано, что введение в состав Cu/Zn/Al катализатора хрома существенно увеличивает термостабильность катализатора
2. Найден состав высокоактивного катализатора, устойчивого до 350<sup>0</sup>С.

## ПРИМЕНЕНИЕ АНИОН-МОДИФИЦИРОВАННОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ДЛЯ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ БУТЕНОВ В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

**Басова И.А., Лавренов А.В., Финевич В.П., Дуплякин В.К.**

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск

[bia@incat.okno.ru](mailto:bia@incat.okno.ru)

Промышленные процессы кислотно-катализируемой олигомеризации легких алкенов, несмотря на свой “возраст” и развитие более совершенных способов переработки углеводородов C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> (алкилирование, изомеризация, ароматизация) до сих пор являются важными для получения компонентов моторных топлив. При этом, как и почти семьдесят лет назад, основу процессов олигомеризации составляют кремнийфосфатные катализаторы типа “фосфорная кислота на кизельгуре”. К основным недостаткам последних относятся разрушение и “цементация” катализаторной массы в течение 5-12 месяцев работы, и как следствие отсутствие возможностей для регенерации и технически сложная разгрузка реакционных аппаратов.

В рамках настоящей работы предпринята попытка использовать в качестве катализаторов олигомеризации бутенов системы на основе  $\gamma$ -оксида алюминия, модифицированного сульфатной серой (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и оксидом бора (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), сохранив при этом параметры проведения процесса, принятые для кремнийфосфатных катализаторов: температура 150-210°C, давление 40-70 атм. Для обоих типов катализаторов такие условия в значительной степени определяют стабильность их действия. В случае кремнийфосфатной системы это связано с постепенным гидролизом фосфатов кремния, составляющих основу катализатора, и генерацией активных полифосфорных кислот. При проведении процесса в присутствии анион-модифицированного оксида алюминия важным оказывается то, что реакционная смесь находится в сверхкритических, по отношению к исходным C<sub>4</sub>-углеводородам, условиях. Такие условия, как уже хорошо известно, могут обеспечивать эффективную экстракцию высокомолекулярных отложений на поверхности катализатора и способствовать увеличению продолжительности его работы.

Проведенные испытания образцов катализаторов SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> показали их достаточно высокую активность (степень превращения бутенов не менее 70%) и

стабильность (20 и более часов) в олигомеризации бутенов, входящих в состав промышленной бутан-бутеновой фракции (содержание бутенов ~ 60% мас.). При этом показано, что катализатор на основе борированного оксида алюминия является более селективной и стабильно действующей системой, чем сульфатированный оксид алюминия, по-видимому, за счет более низкой кислотности и крекирующей способности.

Методом планирования эксперимента проведена оптимизация химического состава системы  $B_2O_3/Al_2O_3$  и параметров проведения процесса в проточном реакторе (температура, давление, содержание бутенов в исходном бутан-бутеновом сырье, скорость подачи). Выявлены условия осуществления процесса, обеспечивающие достижение показателей типичных при проведении олигомеризации в присутствии кремнийфосфатных систем: степени превращения бутенов не менее 90% за проход, выхода димеров  $C_8$  на общее количество жидких продуктов олигомеризации не менее 80%. Показана возможность окислительной регенерации катализатора.

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ФЕРРИТООБРАЗОВАНИЯ  
НА СТАДИИ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБРАБОТКИ  
ОКСИДНЫХ ЖЕЛЕЗОКАЛИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ  
ДЕГИДРИРОВАНИЯ**

**Биккулов Р.Я.<sup>1</sup>, Ахмедьянова Р.А.<sup>1</sup>, Егорова С.Р.<sup>1</sup>, Ильясов И.Р.<sup>2</sup>,  
Деменьтьева Е.В.<sup>2</sup>, Ламберов А.А.<sup>2</sup>, Зиятдинов А.Ш.<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>Казанский Государственный Технологический Университет, Казань,  
*e-mail* : [kazan@ngs.ru](mailto:kazan@ngs.ru)

<sup>2</sup>Казанский Государственный Университет, Казань

<sup>3</sup>ОАО «Нижнекамскнефтехим», Нижнекамск

Одним из основных направлений развития химической промышленности является создание современного производства пластмасс и каучуков. Особо важное значение приобретают мономеры, одним из которых является изопрен. Изопрен получают методом дегидрирования метилбутенов в адиабатических реакторах, в присутствии железооксидных катализаторов[1].

Обязательными этапами синтеза промотированных железооксидных катализаторов являются твердофазные реакции с получением активных компонентов в виде моноферрита калия ( $KFeO_2$ ) и полиферритов калия ( $K_2O \cdot 6Fe_2O_3$ ,  $K_2O \cdot 11Fe_2O_3$ ). Содержание этих соединений в катализаторе зависит от многих факторов, таких как: предшественник исходного гематита, размер кристаллитов и агломератов, соотношение  $K/Fe$ , условия проведения твердофазной реакции (время и скорость прокаливания, температура обработки) и др. [2-4]. С целью определения необходимых параметров катализатора на стадии приготовления нами проводилась оптимизация по времени температурной обработки.

Определение калийсодержащих соединений осуществлялось по методике [5]. Установлено, что продолжительность температурной обработки оказывает влияние на фазовый состав катализатора. Так, в начальный момент ( $\tau_{\text{прок}}=0$  мин) прокаливания при  $750^\circ C$  наблюдается наибольшее содержание (1,13 масс. %) калия в  $KFeO_2$ , которое при дальнейшей термообработке уменьшается до 0,40 масс.%. Обратная тенденция прослеживается с полиферритными соединениями, содержание которых увеличивается. Количество карбоната калия при этом понижается. При прокаливании в течение

120 мин катализатор обладает максимальной активностью (41,5%), и при дальнейшем прокаливании снижается до 36,1%, что, возможно, связано со спеканием активного компонента, при этом селективность возрастает (табл.).

Таблица

Влияние продолжительности прокаливания на фазовый состав катализатора\* и его активности в реакции дегидрирования метилбутенов в изопрен

$\tau$ прок., мин	Содержание калия в соединениях, масс. %**			Степень превращения,%	Селективность, %
	$K_2CO_3$	$KFeO_2$	Полиферриты		
0 ***	2,92	1,13	3,70	-	-
60	2,80	0,74	4,21	30,5	86,5
120	2,65	0,66	4,44	41,4	87,1
270	1,97	0,40	5,38	36,1	87,9

\*- использовался оксид железа с ОКР=0,542 нм, размером агломератов 0,82 мкм

\*\* - общее содержание калия в катализаторе 7,75 масс. %.

\*\*\* - время выхода на режим ( $T=750^\circ C$ ) при скорости нагрева  $20^\circ C/мин$ .

Вероятно, существует определенное соотношение моно- и полиферритов калия в катализаторе, при котором он обладает оптимальными каталитическими свойствами. Таким образом, в процессе приготовления катализатора на стадии температурной обработки следует четко фиксировать ее продолжительность, так как этот критерий является важным фактором, определяющим его фазовый состав и, как следствие, его каталитические характеристики.

### Литература

1. Н.А.Платэ, Е.В.Сливинский Основы химии и технологии мономеров-М.: Наука 2002.-696с
2. Н.В. Дворецкий, Л.Г. Аниканов //Химия и химическая технология. 2002. Т. 45. Вып.7. С. 50.
3. Н.В. Дворецкий, Л.Г. Аниканов //Химия и химическая технология. 2002. Т. 45. Вып.2. С. 147.
4. Н.В. Дворецкий, Е.Г. Степанов, Е.А.Смирнова и др. // Промышленность СК. 1987 № 8. С.3.
5. Т.Г. Жданова, Р.А. Кузнецова, А.С. Окунева и др. // Промышленность СК. 1986 № 3. С.5.

## ЭЛИМИНИРОВАНИЕ ОКСИДА АЗОТА (I) НА ЦЕОЛИТНЫХ И ЦИРКОНИЙОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

**Бойчук Т. М.**

Институт физической химии им. Л. В. Писаржевского НАН Украины

Украина, 03028 Киев, просп. Науки, 31

[boichuk\\_tm@rambler.ru](mailto:boichuk_tm@rambler.ru)

Широкий диапазон температур (250-500 °С) производственных нитрозных выбросов, содержащих NO и N<sub>2</sub>O, обуславливает необходимость разработки катализаторов как прямого разложения N<sub>2</sub>O, так и селективного восстановления (СКВ) оксида азота (I) – последний процесс протекает при более низких температурах [1, 2].

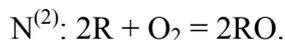
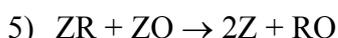
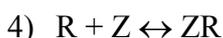
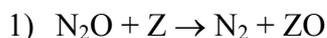
В результате тестирования ряда катализаторов на основе цеолитов различных структурных типов (Y, M, пентасил), диоксида циркония и бинарного носителя (цеолит + ZrO<sub>2</sub>) показано, что на наиболее активных Co и Fe – содержащих катализаторах прямое разложение N<sub>2</sub>O осуществляется при 500-550 °С с конверсией 86-96 % [3]. С целью снижения температуры элиминирования N<sub>2</sub>O в реакционную смесь добавляли восстановитель – пропан-бутановую смесь или CO (табл.).

**Таблица.** Активность катализаторов и кислотность поверхности по данным ТПДА

Катализатор	X <sub>N<sub>2</sub>O→N<sub>2</sub></sub> , % (T, °C) для процессов:			Кислотность, ммоль NH <sub>3</sub> /г (T <sub>max</sub> , °C)
	Разложение N <sub>2</sub> O	СКВ N <sub>2</sub> O		
		C <sub>3</sub> -C <sub>4</sub>	CO	
CoO/ZrO <sub>2</sub>	93 (500)	82 (490)	90 (520)	K=0,098 (K <sub>1</sub> =0,061 (210), K <sub>2</sub> =0,037(510))
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /H-ЦВН	96 (550)	92 (400)	91 (550)	K=0,4 (K <sub>1</sub> =0,2 (220), K <sub>2</sub> =0,2 (445))
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /[(ZrO) <sup>2+</sup> -H-ЦВН]	90 (550)	90 (450)	90 (520)	K=0,41 (K <sub>1</sub> =0,23 (230), K <sub>2</sub> =0,18 (450))
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /[(ZrO <sub>2</sub> ) <sup>+</sup> -H-ЦВН]	94 (582)	90 (505)	89 (550)	K=0,35 (K <sub>1</sub> =0,21(220), K <sub>2</sub> =0,142 (470))
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /[(ZrO) <sup>2+</sup> -H-Y]	15 (550)	20 (500)	24 (550)	K=0,39 (220)

Температуры превращения N<sub>2</sub>O на цеолитных катализаторах в присутствии восстановителя снижаются на 70-150 °С. Причиной различной активности этих систем в исследуемых реакциях являются, вероятно, различные условия активации реагентов на активных центрах катализаторов. Известно, что **B** – центры цеолитов способны протонировать молекулы закиси азота (средство к протону 137,8 ккал/моль):

$N_2O + H^+ \rightarrow {}^+N=N-OH$ . С другой стороны, активацию алканов связывают с наличием на поверхности катализатора атомарного кислорода и кислотно-основных центров. Достижение высоких конверсий  $N_2O$  при более низких температурах в селективном восстановлении углеводородами можно объяснить на основе упрощенной двухмаршрутной схемы механизма:



Более детальная схема механизма может включать стадию ударного взаимодействия восстановителя с окисленным центром:  $CO + ZO = CO_2 + Z$ , а также возможность активации углеводородного восстановителя на кислотных центрах цеолитных катализаторов, например, путем образования слабых водородных связей с кислотными **B**-центрами. Для выяснения природы кислотных центров отдельные

образцы катализаторов изучены методом ИК-спектроскопии с использованием пиридина в качестве молекулярного зонда (рис.).

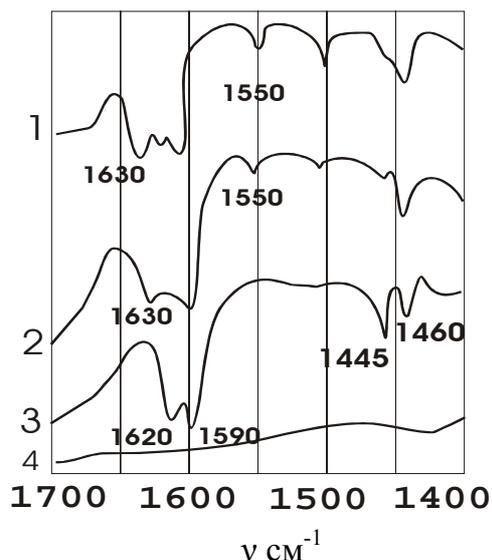


Рис. ИК-спектры образцов после адсорбции пиридина:

1-  $Fe_2O_3/[ZrO_2+H-ЦВН]$ ;

2-  $Fe_2O_3/[(ZrO)^{2+}-H-ЦВН]$ ;

3-  $Fe_2O_3/[(ZrO)^{2+}-H-Y]$ ;

4- фоновый спектр катализаторов до адсорбции пиридина.

Таким образом, в условиях СКВ – процесса высокие конверсии закиси азота (90–94 %) достигаются при более низких температурах 400–450 °С при использовании углеводородов, причем активность катализаторов коррелирует с наличием на их поверхности сильных кислотных **B**-центров.

### Литература

1. Centi G., Arena G. E. and Perathoner S. // *J. Catal.* – 2003. - **216**, P. 443-454.
2. Perez-Ramirez J., Kapteijn F., Schoffel K. et al. // *Appl.Catal.B* – 2003. - **44**, P. 117.
3. Orlik S.N., Ostapyuk V. A., Pidruchina T. M. et al. // *Theor.Experim.Chem.* – 2004. – **40**, P. 177.

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕЗ ГАЗА ИЗ УГЛЕВОДОРОДНОГО ТОПЛИВА

**Верниковский Г.В., Боброва Л.Н., Золотарский И.А.**

Институт катализа СО РАН, г. Новосибирск  
*E-mail* [lbobrova@catalysis.nsk.su](mailto:lbobrova@catalysis.nsk.su)

Истощающиеся природные запасы топлива и необходимость снижения загрязнения атмосферы токсичными и парниковыми газами (CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, NO<sub>x</sub>) заставляют искать новые, возобновляемые источники энергии. Водород рассматривается как основной носитель энергии в промышленности будущего. Действительно, водород является экологически чистым топливом с чрезвычайно высокой тепловой эффективностью. Водородсодержащий газ может нарабатываться по мере потребления как основное или добавочное топливо в автономных устройствах сжигания, и для питания топливных элементов и энергоустановок на их основе. Для реализации в малогабаритных устройствах перспективным является способ получения синтез-газа (CO + H<sub>2</sub>) каталитическим риформингом углеводородного топлива на блочных катализаторах сотовой структуры при коротких временах контакта (~0,1 с). Известно, что в адиабатическом реакторе равновесный состав риформируемого газа определяется температурой на выходе из слоя достаточно активного катализатора.

В работе исследовано влияние на равновесное распределение продуктов воздушного и паровоздушного риформинга (автотермический риформинг) метана, изооктана и бензина таких технологических параметров управления процессом, как:

- входная температура и температура проведения риформинга;
- соотношение реагентов в риформируемой смеси топливо/воздух, топливо/пар;
- давление, при котором осуществляется процесс.

Термодинамические расчеты выполнялись при помощи пакета программ HYSYS (HuproTech.HYSYS.Process.v2.2 АЕА.Technology). Состав бензина, который включает около 200 идентифицированных компонентов, был смоделирован смесью из 28 органических веществ.

При проведении процесса риформинга чрезвычайное влияние имеет соблюдение оптимального соотношения воздух-топливо. Конкретная величина соотношения воздух-топливо будет зависеть как от входной температуры, так и от давления, при котором осуществляется процесс. Увеличение входной температуры позволяет снизить

параметр  $O_2/C$ , а рост давления требует увеличения соотношения воздух- топливо. На рис.1. показано влияние соотношения  $O_2/C$  во входном реакционном потоке и входной температуры на относительное содержание основных продуктов в равновесном составе синтез-газа  $H_2$  (А) и  $CO$  (В) для воздушного риформинга исследуемых топлив при 1атм.

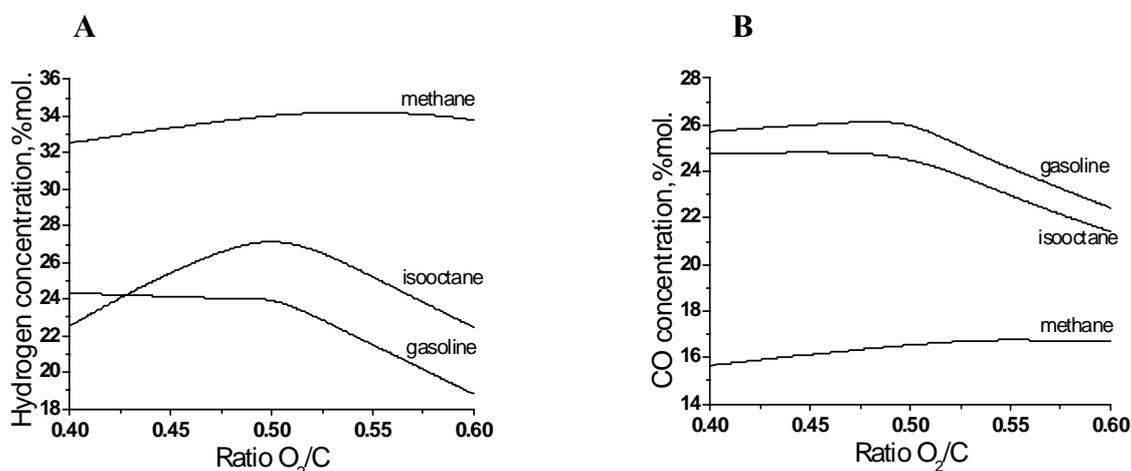


Рис.1. Влияние мольного отношения  $O_2/C$  во входной смеси на относительное содержание  $H_2$  (А) и  $CO$  (В) в равновесном составе продуктов при 1атм. (метан:  $T_{вх}=300\text{ }^{\circ}C$ ; изооктан и бензин :  $T_{вх}=200\text{ }^{\circ}C$ )

На рисунке видно, что максимальное значение концентрации водорода в продуктах реакции обусловлено соотношением углерода и водорода в исходном топливе. Для изооктана наблюдается выраженный максимум при стехиометрическом соотношении  $O_2/C = 0,5$ . В случае использования метана оптимальное соотношение воздух-топливо будет несколько выше стехиометрически необходимого. Так, для метано-воздушной смеси с температурой  $300\text{ }^{\circ}C$  максимальная концентрация водорода – 34,21 % об. наблюдается при значении параметра  $O_2/C = 0,54$ .

В результате проведенной работы даны рекомендации по определению рабочих параметров процесса получения синтез-газа риформингом метана, изооктана и бензина. Проведен термодинамический анализ экспериментальных режимов и показано, что на исследуемых катализаторах, разработанных в Институте катализа им. Г.К. Борескова СО РАН состав синтез-газа в установившихся режимах процесса каталитического риформинга рассматриваемых углеводородных топлив при коротких временах контакта в реакторе с высокой степенью адиабатичности определяется температурой катализатора.

## ДИСПЕРСИОННЫЙ АНАЛИЗ КАК МЕТОД ИЗУЧЕНИЯ ПРОЦЕССА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МИНЕРАЛООБРАЗУЮЩИХ ФАЗ ПОЧЕЧНЫХ КАМНЕЙ

Ачкасова Е.Ю.<sup>1</sup>, Войтенко Н.Н.<sup>2</sup>, Голованова О.А.<sup>1</sup>, Дроздов В.А.<sup>3</sup>

<sup>1</sup>ОмГУ, Омск, <sup>2</sup>ИППУ СО РАН г. Омск, <sup>3</sup>ОНЦ СО РАН

*e-mail: [voitenko1979@mail.ru](mailto:voitenko1979@mail.ru).*

В настоящее время при исследовании процесса кристаллизации весьма информативным является дисперсионный метод изучения распределения частиц по размерам. Он позволяет изучать гетерогенные (раствор-осадок) системы в прямом эксперименте, определять факторы, влияющие на качество осадка: его дисперсность, устойчивость, кроме того, появляется возможность судить о влиянии на размер образующихся частиц различных добавок. Дисперсионный анализ проводился на лазерном анализаторе размера частиц SALD-2101 (Laser Diffraction Particle Size Analyzer) японской фирмы ZHIMADZU. Принцип действия данного прибора основан на использовании дифракции (рассеяния) лазерного излучения частицами дисперсной фазы.

В работе изучалось распределение по размерам кристаллов оксалата кальция, образующихся при сливании растворов хлорида кальция и оксалата аммония, а также поведение частиц при кристаллизации в присутствии добавок аминокислот. Исходное пересыщение по оксалату кальция создавалось с расчетом, чтобы фактическая концентрация ионов в растворе превышала концентрацию их в насыщенном растворе в 5, 7 или 10 раз.

С помощью дисперсионного анализа получены кривые распределения кристаллов по размерам (рис. 1–2).

Далее были проведены исследования по влиянию исходной степени пересыщения на размер образующихся частиц, было установлено, что с ростом исходного пересыщения средний размер образующихся частиц увеличивается.

В качестве добавок, предположительно влияющих на процесс кристаллизации оксалата, были взяты аспарагиновая и глутаминовая аминокислоты, поскольку ранее проведенные исследования показали наибольшее количественное содержание этих кислот в составе мочевых камней. В ходе эксперимента было выяснено, что присутствие в кристаллизационной среде аминокислот приводит к уменьшению

среднего размера образующихся кристаллов (ингибирование роста). В присутствии глутаминовой кислоты средний размер (2,5 мкм) образующихся кристаллов меньше, чем в присутствии аспарагиновой кислоты (5,5 мкм), т. е. ингибирующее действие глутаминовой кислоты выражено сильнее. Это согласуется с правилом Дюкло-Траубе в соответствии с которым при увеличении длины молекул на  $\text{CH}_2$  – группу адсорбционная активность ПАВ возрастает 2–3 раза.

Анализ кривых распределения показал, что при увеличении концентрации аминокислот средний размер образующихся кристаллов также уменьшается. Эта закономерность наблюдается как при пересыщении 5, так и 7.

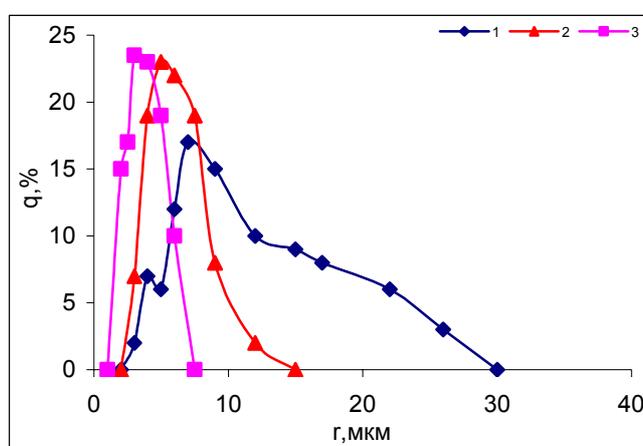


Рис. 1. Влияние природы аминокислот на средний размер кристаллов. Степень пересыщения раствора 10. (1 - кристаллизация  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  в бидистилляте, 2 - в растворе  $C(\text{asp})=10^{-5}$  моль/л, 3 - в растворе  $C(\text{glu})=10^{-5}$  моль/л).

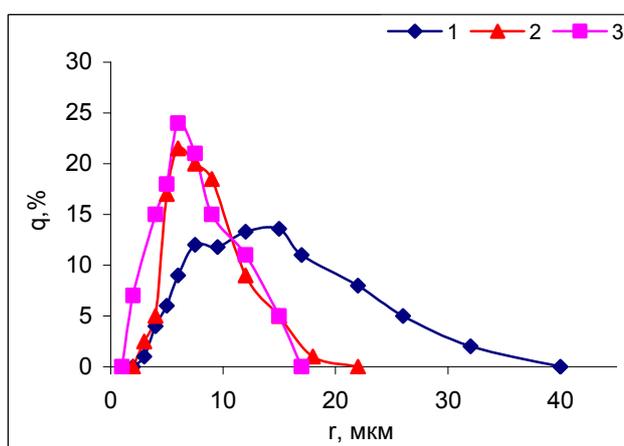


Рис.2 Влияние концентрации глутаминовой кислоты на распределение кристаллов оксалата кальция по размерам. Степень пересыщения раствора 10 (1 - кристаллизация  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  в бидистилляте, 2 - в растворе  $C(\text{glu})=10^{-6}$  моль/л, 3 - в растворе  $C(\text{glu})=10^{-5}$  моль/л).

## PHOTOELECTROCATALYTIC PROPERTIES OF ELECTRO EXPLODED TiO<sub>2</sub> NANOPOWDER IN OXALIC ACID DEGRADATION

**Gulnara A. Voronova, Georg Waldner<sup>1</sup>**

Department of Natural Sciences and Mathematics, Tomsk Polytechnic University,  
Lenin av, 30, Tomsk, Russia, 634050 e-mail: [voronova@tpu.ru](mailto:voronova@tpu.ru)

<sup>1</sup>Institute of Materials Chemistry, Vienna University of Technology, Vienna, Austria

The photocatalytic decomposition of organic pollutants in water and wastewater employing semiconductors has been widely discussed in scientific literature (i). These include heterogeneous photocatalysis, also known as semi-conductor (transition metal oxides, e.g. titanium dioxide) based photo(electro)chemistry. Among the semiconductors employed, TiO<sub>2</sub> is the most preferable material for the photocatalytic process due to its high photosensitivity, non-toxic nature, large bandgap and stability. However, there are few disadvantages of these systems as the photocatalysts, and the future of TiO<sub>2</sub> as a photocatalyst will depend on the improving the light absorption features and lengthen the carrier life time.

TiO<sub>2</sub> electro exploded nano powder\* was obtained by electro exploding of Ti metallic wire in the model air environment under twice higher sublimation temperature. TiO<sub>2</sub> powder obtained by such a method under critical conditions does store a large quantity of excess energy. The electro exploded nano powder was investigated as a photocatalyst at a first time in presented work. Most of discussed TiO<sub>2</sub> photocatalysts were obtained from widely known Degussa P25 or by thermal oxidation of Ti.

In presented work the photocatalytically active thin TiO<sub>2</sub> films were produced by deposition of TiO<sub>2</sub> by electrophoresis onto a transparent conducting electrode substrate. The SnO<sub>2</sub> or ITO coated glass plate we used as a conducting support. The thickness (d, μm) of TiO<sub>2</sub> layer was calculated according the mass (m, g) of deposited TiO<sub>2</sub>, geometric surface of electrode (A, sm<sup>2</sup>) and known density of rutile (ρ = 3.9 g/sm<sup>3</sup>). Variation of electrophoresis time (and other conditions) allowed us to obtain the TiO<sub>2</sub> layers of different thickness. The thin films were used to study the photoelectrochemical degradation of oxalic acid under near UV light irradiation. Degradation was monitored as CO<sub>2</sub> formation accounted for up to 100% of the total organic carbon degradation for medium starting concentration. Incident-photo-to-

---

\* The authors wish to thank Ph.D. M.Lerner (Tomsk, RITC, SB RAS) for electro exploded TiO<sub>2</sub> nano powder for our investigations.

current conversion efficiency, quantum yield as well as Faradaic efficiencies were calculated for the degradation experiments.

Photoelectrochemical measurements and degradations were performed using a three-compartment electrochemical cell with a Pyrex window; 15 ml of solutions of contaminant were treated at constant concentration of supporting electrolyte (0.1 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

A 45 W Hg medium pressure lamp (Zeiss ST 41) equipped with a different filters was used as light source. Actinometry (measurement of incident light intensity) was done by use of a Hamamatsu S1337-1010BQ Si photodiode.

Dark- and photocurrents of TiO<sub>2</sub> electrodes were recorded between -0.2 and 1.2 V vs. Ag/AgCl (3 M KCl); the potential was kept constant at 0.8 V vs. Ag/AgCl for degradation experiments.

The manufactured electrodes were tested for UV-absorbance and VIS-transparency.

The oxidation of oxalic acid is a simple reaction without stable intermediates, proceeding directly to yield CO<sub>2</sub> (Byrne, 1998). The reaction rates calculated from TOC degradation and CO<sub>2</sub> formation enabled us to study the mass balance of organic carbon.

Obtained on electro exploded TiO<sub>2</sub> results were compared with the same results on Degussa P25. These experiments were earlier done by George Waldner. Electro exploded TiO<sub>2</sub> showed lower activity in oxalic acid degradation comparatively Degussa P25.

**Acknowledgements:** Financial support from the Federal Aiming Program “Integracia” (grant №Д4032/604) is gratefully acknowledged.

---

i Mills, A., Le Hunte, S. An overview of semiconductor photocatalysis // J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry 108, 1997, p. 1-35

## ТОНКАЯ ОЧИСТКА ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ ОТ СЕРОВОДОРОДА ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

**Ворошина О.В., Пашигрева А.В., Захаров И.И., Старцев А.Н.**

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

*apmail@ngs.ru*

С ростом объемов потребления природного газа и особенно с освоением в крупных масштабах месторождений с большим содержанием сероводорода вклад его в загрязнение окружающей среды все больше увеличивается. При этом производство элементарной серы из сероводородсодержащего газа значительно экономичнее, чем ее получение из самородных месторождений. В тоже время за последнее десятилетие увеличилось среднее содержание серы в сырой нефти 1 ~ 1.3%, в связи с переходом к добыче нефти с более глубоко залегающих пластов. Кроме того, сероводород является побочным продуктом гидрометаллургии, газификации углей, типичным продуктом разложения многих минеральных и органических веществ. Суммарное количество перерабатываемого сероводорода, по оценкам, составляет не менее 60 млн. т/год. В настоящее время наиболее широко применяющейся технологией очистки газов от сероводорода является процесс Клауса, основанный на реализации суммарного уравнения



Однако имеются технологии, основанные на различных способах осуществления реакции:



которая протекает с заметной скоростью лишь при температурах порядка 1000°C. Ни один из известных на сегодняшний день способов (плазмохимический, термохимический, фотохимический и электролитический) не достиг промышленного уровня.

В данной работе предложен новый способ разложения сероводорода с использованием катализаторов, позволяющий существенно понизить температуру протекания реакции.

Впервые реакция низкотемпературного разложения сероводорода осуществлена на Co – Mo катализаторе, активным компонентом которого является сульфидное биметаллическое соединение. Его структура позволяет адсорбировать на смежных атомах кобальта две молекулы сероводорода с образованием связи S-S, что является движущей силой процесса разложения сероводорода. Используя данную модель активных центров, в рамках теории функционала плотности DFT рассчитан энергетический профиль реакции на поверхности модельного кобальтового катализатора.

Выполненные расчеты свидетельствуют о протекании реакции разложения сероводорода по следующему механизму: молекулярная адсорбция  $\Rightarrow$  диссоциативная хемосорбция  $\Rightarrow$  образование связи S-S в поверхностных интермедиатах  $2\text{M}-(\mu\text{S}_2)_a$  с

выделением первой молекулы водорода в газовую фазу  $\Rightarrow$  выделением второй молекулы водорода в газовую фазу  $\Rightarrow$  образование октасеры по реакции ( $S_2 \rightarrow 1/4 S_8$ ).

Рассчитанный энергетический профиль последовательности данных элементарных стадий представлен на рис. 1.

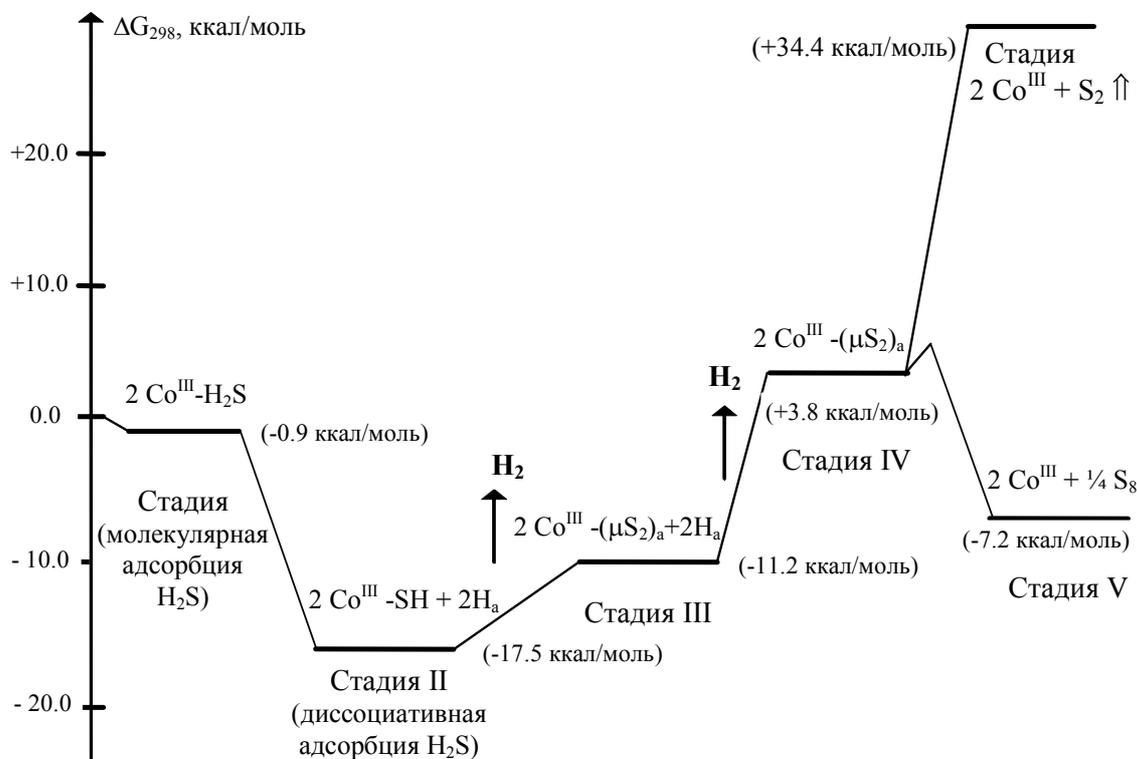


Рис. 1. Рассчитанный методом DFT энергетический профиль свободной энергии стадий последовательного разложения сероводорода на ионах кобальта  $Co(III)$  с  $d^6$ -электронной конфигурацией. Энергетический профиль стадии  $IV \Rightarrow V$  поверхностной реакции  $(S-S)_a \Rightarrow 1/4(S_8)_a$  аппроксимирован по термодинамическим данным для газовой реакции  $S_2 \Rightarrow 1/4 S_8$ . В скобках приведены значения свободной энергии относительно начального состояния системы  $[(Co^{III}-H_o)_2S_2(SH_2)_4 + 2H_2S]$ .

Полученные экспериментальные результаты подтверждают правомерность механизма реакции, рассчитанного методом DFT, и позволяют составить материальный баланс по компонентам реакции, который необходим для оценки новых каталитических систем. Установлено, что количество водорода, образующегося на стадии III и IV (см. рис.1), эквивалентны друг другу и в сумме составляют величину, равную количеству превращенного на катализаторе сероводорода. Сера, образующаяся в ходе последовательных экспериментов, накапливается на поверхности катализатора, экранируя активные центры, что как следствие приводит к уменьшению активности катализатора. Однако периодическая регенерация катализатора позволяет сохранять постоянный уровень его активности.

По результатам данной работы получены патенты РФ № 2216506, 2239593, 2239594.

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований, грант РФФИ 04-03-32188.

## ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СОЛЕЙ МЕДИ В ДИМЕРИЗАЦИИ $\alpha$ -МЕТИЛСТИРОЛА

**Галяутдинова Р.Р., Григорьева Н.Г., Кутепов Б.И., Джемилев У.М.**

Институт нефтехимии и катализа РАН, Уфа

*E-mail: [ink@anrb.ru](mailto:ink@anrb.ru)*

Исследование димеризации  $\alpha$ -метилстирола ( $\alpha$ -МС) имеет важное практическое значение, поскольку димеры  $\alpha$ -МС – 1,1,3-триметил-3-фенилиндан (ЦД), 2,4-дифенил-4-метилпентен-1 и 2,4-дифенил-4-метилпентен-2 (ЛД) нашли широкое промышленное применение.

Димеризацию  $\alpha$ -МС проводят в присутствии как гомогенных, так и гетерогенных катализаторов кислотного типа.

Целью нашей работы было изучение превращений  $\alpha$ -МС на таких кислотах Льюиса, как  $\text{CuCl}$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{CuSO}_4$ .

Основными продуктами реакции являлись димеры линейной и циклической структуры и тримеры.

Наиболее активным и селективным оказался  $\text{CuCl}_2$ . Изучено влияние температуры (40–80 °С), концентрации катализатора (0.5–20.0 мас.%), растворителей на состав и выход продуктов реакции. Показано, что повышение температуры и концентрации катализатора приводит к увеличению конверсии до 100%, но не оказывает значительного влияния на распределение продуктов реакции (циклический димер – 20 мас.%, линейные димеры  $\approx$  50 мас.%, тримеры  $\approx$  30 мас.%). В то же время, повышение концентрации катализатора сильно снижает селективность по линейным димерам (с 65 до 35%). В качестве растворителей использовали толуол, гептан, изобутиловый спирт, дихлорэтан, хлорбензол. В результате сравнения влияния растворителей между собой, показано, что сильнополярные растворители, такие как дихлорэтан, хлорбензол обеспечивают значительное повышение конверсии с одновременным уменьшением селективности по линейным димерам и повышением содержания тримеров.

Использование в качестве катализаторов комплексов  $\text{CuCl}_2$  с N, O, S-содержащими лигандами приводит к снижению конверсии  $\alpha$ -метилстирола в 5 раз и увеличению селективности образования ЛД. Существенно уменьшается выход тримеров (с 35 до 5 мас.%).

# СТЕКЛОТКАНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ – НОВЫЙ КЛАСС КИСЛОТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ. ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕГИДРАТАЦИИ ИЗОПРОПАНОЛА

Глазнева Т.С., Шмачкова В.П., Симонова Л.Г., Паукштис Е.А.

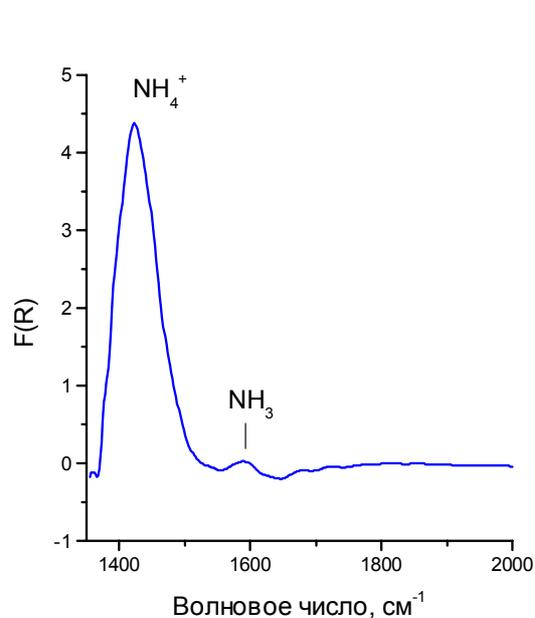
Институт катализа СО РАН, Новосибирск, Россия

[glazn@ngs.ru](mailto:glazn@ngs.ru)

Каталитические системы на основе стеклотканых носителей имеют ряд несомненных преимуществ перед катализаторами традиционных геометрических форм по технологии получения, аэродинамическим свойствам и степени использования. А также данные системы перспективны для использования во многих химических процессах, в которых они проявляют более высокую удельную активность, чем традиционные катализаторы. Для использования стеклотканых материалов в качестве носителей необходимо исследовать их каталитическую активность, что и являлось целью данной работы.

Для изучения кислотных свойств стеклотканых материалов была разработана особая методика, т.к. часто применяемый в исследованиях кислотности метод ИКС на пропускание с использованием тонких таблеток, приготовленных из порошка катализатора, является непригодным вследствие того, что размол стеклотканей приводит к полному разрушению их внутренней структуры. В данной работе была предпринята попытка изучения их кислотных центров методом ИКС диффузного отражения (ИКСДО).

Учитывая особенность строения активного пространства стеклотканей, в качестве

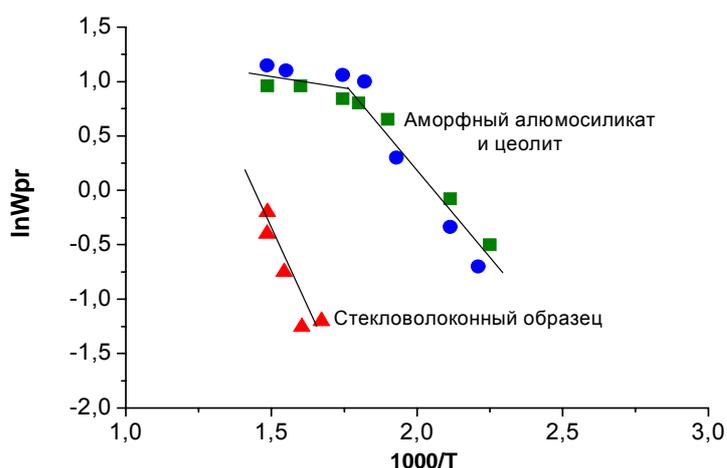


**Рис. 1.** ИКСДО адсорбированного NH<sub>3</sub> на стекловолкне

молекулы-зонда был использован аммиак. Концентрацию брэнстедовских (БКЦ) и льюисовских (ЛКЦ) кислотных центров определяли по интенсивности полос иона аммония 1440 см<sup>-1</sup> и координированного NH<sub>3</sub> 1590 см<sup>-1</sup> (рис. 1). Было обнаружено, что в стекловолокнах существует значительное количество БКЦ, число которых пропорционально содержанию Al. Для всех образцов наблюдалась более высокая концентрация БКЦ по сравнению с ЛКЦ.

Изучение каталитических свойств стеклотканых материалов проводили в стеклянной проточно-циркуляционной установке с использованием в качестве

модельной реакции превращение изопропилового спирта. Исследовались модифицированные и исходные стеклотканые материалы с различным содержанием алюминия. Модифицирование осуществляли в стандартных условиях путем пропитки стеклотканых материалов раствором сульфата алюминия. Анализ полученных каталитических результатов показывает, что стеклотканые материалы являются преимущественно катализаторами дегидратации спирта, однако значения селективности дегидратации существенно зависят от содержания алюминия и остаточного натрия. Наличие последнего способствует превращению спирта по пути дегидрирования. Учитывая соотношение продуктов реакции и величину скорости реакции, можно сделать заключение, что в стеклотканых катализаторах существуют сильные брэнстедовские кислотные центры. Поскольку дегидратация спиртов протекает преимущественно на брэнстедовских кислотных центрах, то можно было ожидать пропорционального изменения скорости реакции с увеличением концентрации БКЦ, как это наблюдается для многих катализаторов. Действительно, такая зависимость прослеживается.



**Рис. 2.** Изменение скорости дегидратации изопропилового спирта при изменении температуры для рассматриваемых алюмосиликатов

Для сопоставления активности стекловолокнистых катализаторов с обычными алюмосиликатами, были изучены аморфный алюмосиликат и цеолит HZSM-5 (рис.2). Обращает на себя внимание существенное отличие температурных зависимостей активности на известных алюмосиликатных катализаторах и на стеклотканых образцах.

Было установлено, что каталитическая активность, отнесенная на  $m^2$ , при  $400^{\circ}C$  для стекловолокнистых материалов, более чем на порядок превышает активность цеолитов и аморфных алюмосиликатов.

Кислотные свойства стекловолокон были изучены впервые. Проведенное исследование каталитических свойств стеклотканых материалов показало, что в них присутствуют брэнстедовские и льюисовские кислотные центры, концентрация которых зависит от содержания алюминия и натрия. Кислотные центры, расположенные в объеме стекловолокон, доступны для реакции дегидратации изопропанола.

Полученные результаты могут быть использованы для разработки каталитических процессов, основанных на использовании стеклотканых катализаторов.

**МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКЦИИ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО  
КАРБОНИЛИРОВАНИЯ ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНА В  
КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ PdI<sub>2</sub> – KI – O<sub>2</sub>**

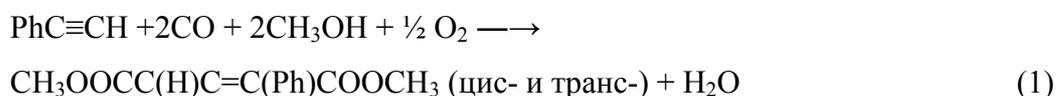
**Городский С. Н., Брук Л. Г., Тёмкин О. Н.**

Московская академия тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова

[Gorodsky@yandex.ru](mailto:Gorodsky@yandex.ru)

В настоящее время известно несколько десятков химических систем, в которых наблюдаются автоколебания концентраций веществ в гомогенных и гетерогенных условиях. В то же время, для реакций металлокомплексного катализа явление колебаний отмечено только в двух случаях [1, 2]. Оба эти случая относятся к синтезу сложных молекул из простых и принадлежат к классу реакций карбонилирования алкинов.

Реакция окислительного карбонилирования фенилацетиленов в метиловые эфиры фенилмалеиновой и фенилфумаровой кислот является типичным многосубстратным и многомаршрутным каталитическим процессом, и поэтому представляется подходящей моделью для изучения механизма появления колебательного режима реакции в гомогенно – каталитическом процессе с участием металлокомплексного катализатора.



Эта система является объектом исследования представленной работы.

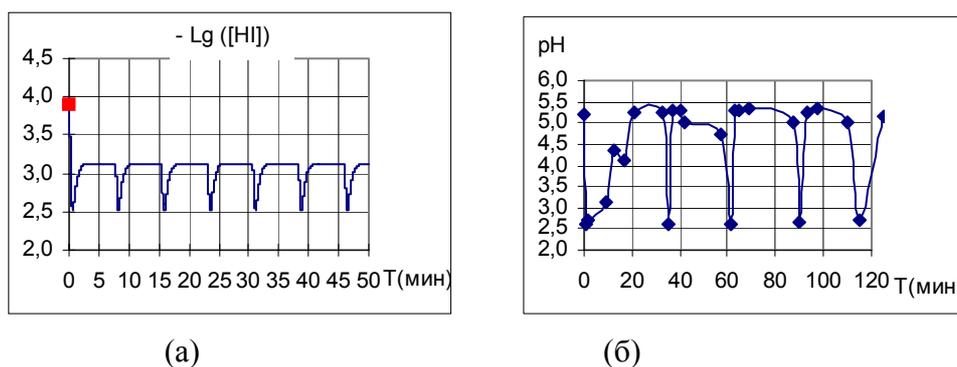
Колебательные системы до сих пор обнаруживают не в результате планомерного поиска, но более или менее случайно. Гипотезы о механизме колебаний формулируются после скрупулезного изучения системы. В связи с отсутствием формализованных методов выдвижения и, главное, эффективных методик дискриминации гипотез о механизме процесса, протекающего в режиме автоколебаний, нами был использован следующий подход. На основе литературных и полученных в ходе предварительного эксперимента данных были сформулированы стадии, совокупность которых, включающая 32 элементарные и псевдоэлементарные стадии, представляет собой реакцию сетью процесса (1).

Из реакционной сети были выбраны 8 стадий, которые, по нашему мнению, обеспечивают адекватное описание наблюдающихся в эксперименте явлений. Путем их комбинаторного перебора и добавления стадий, необходимых для баланса по всем

реагентам, мы получили набор, состоящий из 350 гипотетических механизмов изучаемой реакции. В первом приближении мы ограничились рассмотрением набора из 10 механизмов, наиболее приемлемых с химической точки зрения.

Для нахождения колебательных режимов выбранные механизмы были исследованы с помощью пакета программ “STEP”[3]. Среди этих механизмов нами были найдены 4 механизма, которые путем численного интегрирования при заданных начальных концентрациях реагентов давали периодические решения (т. е. обнаруживали колебания, сходные с экспериментальными).

Результаты численного интегрирования имеют неплохое сходство на качественном уровне с данными натуральных экспериментов. Кроме того, колебания  $-\lg[H^+]$ , полученные в результате расчетов по математической модели, совпадают по порядку величины с наблюдаемыми в экспериментах значениями pH. К сожалению, отсутствие информации о соотношении форм палладия (Pd(I) и Pd(II)) в ходе эксперимента затрудняет прямое сравнение величин  $E_{Pt}$  и  $-\lg([PdI_2]^2/[Pd_2I_2])$ .



**Рис. 1.** Результаты математического моделирования реакции окислительного карбонилирования фенилацетилена (а) и натурального эксперимента (б) ( $[KI]_0=0,4M$ ;  $[ФА]_0=0,1M$ ;  $[CO]_0 : [O_2]_0=3:2$ ;  $[PdI_2]_0=0,005M$ ).

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (гранты №№ 00-03-32037, 04-03-33014 и 05-03-33151).*

## Литература

1. Шуляковский Г.М., Тёмкин О.Н., Быканова Н.В., Ныркова А.Н., в кн. Химическая кинетика в катализе: Кинетические модели жидкофазных реакций, Черноголовка: ИХФ, 1985, с.112
2. A. V. Malashkevich, L. G. Bruk, O. N. Temkin, J. Phys. Chem. A, 1997, v.101, № 51, p. 9825.
3. С. И. Фадеев, И. А. Гайнова, А. Ю. Березин, Применение пакета “STEP” для численного исследования систем нелинейных уравнений и автономных систем общего вида, изд. Института математики, Новосибирск, 1995, препринт, 52 с.

## СЕЛЕКТИВНОЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ МЕТАНА В СИНТЕЗ-ГАЗ НА НАНЕСЕННЫХ СМЕШАННЫХ ОКСИДАХ

**Е.Л. Губанова, С.Н. Павлова, В.А. Садыков, Н.Н. Сазонова**

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

*E-mail:* [gubanova@catalysis.nsk.su](mailto:gubanova@catalysis.nsk.su)

В настоящее время селективное каталитическое окисление (СКО) углеводородов в синтез-газ рассматривается как перспективная альтернатива традиционному процессу паровой конверсии [1-2]. Большое внимание уделяется СКО метана – основному компоненту природного газа. Эта экзотермическая реакция может проводиться на блочных катализаторах в автотермическом режиме при малых временах контакта, что позволяет обеспечить высокую производительность и малые размеры реактора и, таким образом, существенно снизить габариты и стоимость оборудования, а также уменьшить удельные нормы расхода сырья и энергии. К настоящему времени, несмотря на многочисленные исследования катализаторов для СКО, проблема создания эффективных и термостабильных катализаторов с большим ресурсом работы остается актуальной. Изучение кинетики и механизма процесса СКО является достаточно непростой задачей, так как при этом следует учитывать такие явления как массо- и теплоперенос.

В данной работе с целью минимизации влияния массо- и теплопереноса реакцию СКО изучали на одном канале блочного катализатора при малом времени контакта. Изучено влияние состава сложного активного компонента и условий предобработки на активность и селективность образования синтез-газа из метана. Объектами исследования являлись катализаторы, содержащие лантанид никеля, промотированный Pt и без Pt, нанесенный на корунд, предварительно покрытый смешанным оксидом Zr и Ce. Фрагмент блока – канал, представляющий собой полую трехгранную призму длиной 10-30 мм со стороной основания 2.33 мм и толщиной стенки 0.2 мм помещался в кварцевую трубку-реактор с внутренним диаметром 4 мм. Пространство между стенкой трубки и каналом заполнялось кремнеземным волокном, что обеспечивало контакт реакционной смеси только с внутренней поверхностью канала. Измерение активности каналов в реакции СКО осуществлялось при атмосферном давлении, времени контакта 1.9–6 мсек и температурах 600-800 °С. Перед тестированием катализатор обрабатывался в течение часа при 700 °С в кислороде и при 900 °С в

потоке 30% водорода в гелии. После тренировки, реакционная смесь разного состава (7об.%CH<sub>4</sub>, 3.5%O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>-баланс или 3.5об.%CH<sub>4</sub>, 1.75об.%O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>-баланс) подавалась со скоростью 94, 177 и 300 мл/мин.

По результатам исследований проведено сравнение зависимости степени превращения CH<sub>4</sub> и O<sub>2</sub>, а также селективности по CO и H<sub>2</sub>, при разных составах исходной смеси от времени контакта и температуры. Полученные данные показали, что с увеличением времени контакта и температуры данные параметры увеличиваются. А при уменьшении концентраций CH<sub>4</sub> и O<sub>2</sub> в исходной смеси степени превращения CH<sub>4</sub> и O<sub>2</sub>, а также селективности по CO и H<sub>2</sub> уменьшаются. Однако следует отметить, что температура, измеряемая на входе в слой катализатора и на выходе, имела значения, отличные от температуры печи, и зависела от времени контакта и от состава исходной смеси. Поскольку при всех случаях проведения эксперимента конверсия кислорода была достаточно высокая, а также учитывая тот факт, что конверсия метана и селективность по CO увеличивается с температурой, можно предположить, что реакция протекает не только по прямому механизму. Путь образования CO и H<sub>2</sub> через углекислотную и паровую конверсию не может быть исключен.

Из полученных экспериментальных данных следует, что при контакте с реакционной средой данные системы работают достаточно эффективно при миллисекундных временах контакта.

С практической точки зрения важным представляется тот результат, что даже при миллисекундных временах контакта эффективность действия сложного активного компонента, нанесенного на керамический канал, не уступает активности массивных образцов. Это означает, что для данных систем удастся избежать потери активности при переходе от массивных активных компонентов к нанесенным.

## Литература

1. Heinzl A., Vogel B., Hubner P. // J. Power Sources. 2002. V. 105. P. 202.
2. Ahmed S., Krumpelt M. // Int. J. Hydrogen Energy. 2001. V. 26. P. 291.

## ПРЕВРАЩЕНИЕ Н-ГЕПТАНА НА ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ КТ-22

Данилов А. В., Газизова А. Д., Закумбаева Г. Д.

Институт органического катализа и электрохимии им. Д. В. Сокольского,  
г. Алматы, Республика Казахстан, *E-mail*: [orgcat@nursat.kz](mailto:orgcat@nursat.kz)

Прямогонные бензиновые фракции нефти обычно содержат значительное количество алканов с преобладанием линейных структур над разветвленными и, как следствие, характеризуются низким октановым числом, что не позволяет использовать их в качестве автомобильного бензина. В связи с этим процесс гидроизомеризации *n*-алканов C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub> в разветвленные углеводороды стал играть значительную роль, так как изопарафины являются экологически чистыми компонентами высокооктановых бензинов.

В работе изучено превращение *n*-гептана на полифункциональном катализаторе КТ-22 при варьировании температуры (300-450<sup>0</sup>С) и соотношения H<sub>2</sub>:сырье (150-200) при постоянном давлении (2 МПа) и объемной скорости подачи сырья (5 час<sup>-1</sup>).

**Таблица 1.** Превращение *n*-гептана на катализаторе КТ-22. Условия: P=2 МПа, H<sub>2</sub>:сырье=150 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>, V<sub>об</sub>=5 час<sup>-1</sup>

Состав катализата, %	Температура, <sup>0</sup> С				
	300	350	380	400	450
∑C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub>	2,2	24,1	25,4	35,3	59,1
∑изоалканы C <sub>5</sub> -C <sub>9</sub>	2,7	7,1	7,1	7,3	12,2
∑ <i>n</i> -алканы C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	11,4	9,6	8,4	6,8	7,8
∑олефины C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	0,3	3,5	2,5	2,0	2,8
∑ ароматические углеводороды	-	-	-	-	1,9
не прореагировавший C <sub>7</sub>	83,4	55,7	56,6	48,6	16,2
конверсия	16,6	44,3	43,4	51,4	83,8

Из таблицы 1 видно, что конверсия *n*-гептана при данных условиях возрастает от 16,6 до 83,8 % с повышением температуры от 300 до 450<sup>0</sup>С. Выход C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-углеводородов растет от 2,2 до 59,1 %. При повышении температуры от 300 до 450<sup>0</sup>С возрастает количество изоалканов в катализате от 2,7 до 12,2 %, а содержание *n*-алканов понижается от 11,4 до 6,8 % в интервале 300-400<sup>0</sup>С. Выход олефинов

составляет 0,3-3,5 %. Ароматические углеводороды в катализате были обнаружены при 450 °С и их содержание составило 1,9 %.

**Таблица 2.** Превращение н-гептана на катализаторе КТ-22. Условия: P=2 МПа,  $N_2$ :сырье=200 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup>,  $V_{об}$ =5 час<sup>-1</sup>

Состав катализата, %	Температура, °С				
	300	350	380	400	450
∑C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub>	1,5	22,8	32,9	37,5	55,6
∑изоалканы C <sub>5</sub> -C <sub>7</sub>	4,1	7,6	9,4	12,2	10,1
∑н-алканы C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	12,9	9,3	11,3	12,4	6,6
∑олефины C <sub>5</sub> -C <sub>6</sub>	следы	3,6	3,0	3,4	2,3
∑ ароматические углеводороды	-	-	-	-	-
не прореагировавший C <sub>7</sub>	81,5	56,7	43,4	34,5	25,4
конверсия	18,5	43,3	56,6	65,5	74,6

Увеличение соотношения  $N_2$ :сырье от 150 до 200 м<sup>3</sup>/м<sup>3</sup> влияет на ход процесса превращения н-гептана. Как видно из таблицы 2, конверсия н-гептана колеблется в пределах 18,5-74,6 % (300-450 °С). С ростом соотношения  $N_2$ :сырье степень конверсии н-гептана снижается от 83,8 до 74,6 % при 450 °С. Однако в температурном интервале 300-400 °С, т. е. в более мягких условиях повышение соотношения  $N_2$ :сырье положительно влияет на конверсию н-гептана. Выход C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-углеводородов при повышении соотношения  $N_2$ :сырье понижается до 1,5-55,6 % (300-450 °С). При повышении температуры от 300 до 400 °С количество изоалканов возрастает от 4,1 до 12,2, а затем уменьшается до 10,1%. Из сравнения таблиц 1 и 2 видно, что при повышении соотношения  $N_2$ :сырье выход изоалканов с ростом температуры возрастает от 7,3 до 12,2% (400 °С). Количество н-алканов составляет 6,6-12,9 %. Выход олефинов колеблется в пределах 2,3-3,6%, а ароматические углеводороды не обнаружены.

Из изложенного следует, что механизм превращения н-гептана достаточно сложен, одновременно протекают реакции дегидрирования, изомеризации, гидрокрекинга, ароматизации, алкилирования. Результаты показывают, что при увеличении соотношения  $N_2$ :сырье и температуры выход изоалканов увеличивается. Образование разветвленных продуктов происходит в результате реакции изомеризации промежуточных активных комплексов, образующихся при гидрокрекинге, алкилировании и дегидрировании.

## СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРА ПРОЦЕССА ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ЛЕГКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Догадина Н.В., Саблукова И.В.

ЗАО «Всероссийский научно-исследовательский  
институт органического синтеза», г. Новокуйбышевск, Россия

*E-mail: [vniosnk@midnet.ru](mailto:vniosnk@midnet.ru)*

В настоящее время одной из проблем нефтехимии и нефтепереработки является использование отходящих газов каталитического крекинга, пиролиза и других процессов, которые могут являться олефинсодержащим сырьем для процесса олигомеризации с целью получения высокооктанового компонента моторных топлив изопарафинов, а также ароматических углеводородов.

В ЗАО «ВНИИОС НК» разработаны катализатор и технология переработки C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub> олефинсодержащих газовых фракций в высокооктановый компонент бензинов. Данная технология внедрена и успешно эксплуатируется на ряде отечественных предприятий.

Настоящая работа посвящена усовершенствованию катализатора для рассматриваемого процесса. Основным катализатором олигомеризации низших углеводородов в настоящее время является контакт, приготовленный на основе цеолита типа пентасила, модифицированного неблагородным металлом с добавлением гидроксида алюминия в качестве связующего.

Известно, что природа связующего может оказывать существенное влияние не только на стабильность работы катализатора, но и на его активность и селективность в направлении определенных реакций. Нами проведено исследование влияния гидроксида алюминия, приготовленного разными способами, а также подвергнутого термоудару в процессе олигомеризации бутан-бутиленовой фракции ООО «Тоглыаттикаучук» на лабораторной установке со стационарным слоем катализатора при следующем технологическом режиме: температура 320-350 °С, объемная скорость подачи сырья (по массе) – 1-2 ч<sup>-1</sup>. Рассмотрены зависимости активности, селективности и стабильности катализатора от типа вводимого гидроксида алюминия, его удельной поверхности, пористости и кислотно-основных характеристик.

Исследованы формуемость и прочность гранул катализатора от типа связующего.

Показано, что в зависимости от способа получения гидроксида алюминия изменяется не только удельная поверхность катализатора, формуемость и прочность гранул последнего, но и компонентный состав образующегося олигомеризата – содержания в последнем ароматических углеводородов, изопарафинов и олефиновых углеводородов.

На основании проведенного исследования выбран связующий материал, позволивший улучшить физико-химические характеристики катализатора олигомеризации.

# ИССЛЕДОВАНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ СВЕРХШИТОГО ПОЛИСТИРОЛА В СЕЛЕКТИВНОМ ОКИСЛЕНИИ L-СОРБОЗЫ

**Долуда В.Ю., Быков А.В., Лакина Н.В.**

Научные руководители: д.х.н. Сульман Э.М., д.х.н. Матвеева В.Г.

Тверской государственной технической университет

Кафедра биотехнологии и химии

*e-mail: [sulman@online.tver.ru](mailto:sulman@online.tver.ru)*

Синтез биологически активных веществ занимает одно из наиболее важных мест в современной промышленности. Стадия окисления L-сорбозы до 2-кето-L-гулоновой кислоты используется в синтезе L-аскорбиновой кислоты и в производстве осуществляется, в основном, химическим путем. Применение высокоэффективных катализаторов позволяет повысить селективность, скорость процесса окисления и исключить экологически небезопасные стадии существующего производства.

Представленная работа посвящена изучению процесса окисления L-сорбозы до 2-кето-L-гулоновой кислоты молекулярным кислородом в присутствии платиносодержащих катализаторов на основе сверхшитоого полистирола (СПС). Были исследованы катализаторы с содержанием платины 3, 6, 9 %, а также проведены исследования биметаллических катализаторов Pt-Zn, Pt-Bi, Pt-Pb, Pt-Sn.

Приготовление катализаторов осуществлялось пропиткой носителя по влагоемкости. Навеску платинохлористоводородной кислоты количественно переносили в комплексный растворитель (вода-тетрагидрофуран 3:1) с последующим перемешиванием до полного растворения. Затем проводилась сорбция платинохлористоводородной кислоты из раствора матрицей СПС с последующей отмывкой катализатора и обработкой содой, при этом формирование нанокластеров платины лимитируется размерами пор сверхшитоого полимера.

Исследование кинетики окисления осуществлялось в термостатируемом стеклянном реакторе, снабженном обратным холодильником, рН-метром, блоком автоматического титрования и мешалкой.

Анализ реакционной смеси проводился методами газовой и жидкостной хроматографии (Chrom 5, Миллихром-5). При анализе реакционной смеси на газовом хроматографе проба подвергалась предварительному силилированию.

С целью исследования каталитических систем использовались методы РФЭ, РФА спектроскопии, ИК-спектроскопия, низкотемпературная адсорбция азота, электронная микроскопия, масс-спектрометрические методы анализа.

В результате проведенных исследований установлено следующее: наибольшей активностью обладает Pt-Vi катализатор, что связано с модифицирующим действием Vi и структурой нанокластера; увеличение содержания Pt приводит к снижению эффективности процесса в результате образования макрокластеров на поверхности катализатора; имеет место модифицирующее действие карбонатов, уменьшающее индукционный период процесса окисления. Изучена динамика изменения степеней окисления Pt в процессе, её содержание на поверхности и в объёме катализатора, обнаружена диффузия платины в порах сверхсшитого полистирола. Проведены исследования по изучению особенностей сорбции L-сорбозы и 2-кето-L-гулоновой кислоты матрицей сверхсшитого полистирола.

## МЕТОДИКА ПРИГОТОВЛЕНИЯ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Дубов Д.А., Снытников Влад.Н, Снытников В.Н.

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

[snyt@catalysis.nsk.su](mailto:snyt@catalysis.nsk.su)

Наночастицы металлов, полупроводников и диэлектриков давно и успешно применяются в каталитических химических технологиях. Известно, что активность катализатора определяется величиной его удельной поверхности. Увеличение последней достигается за счет уменьшения размеров отдельных кристаллитов, формирующих катализатор. В работе решалась задача по созданию методики приготовления нанопорошков с характерными размерами частиц в диапазоне 1–10 нм.

Для этих целей была сконструирована экспериментальная установка, позволяющая диспергировать материал по методу PVD (Physical Vapor Deposition), основанному на испарении материала и осаждении из газовой фазы сконденсированного пара. В качестве источника энергии, необходимой для локального нагрева образца до температуры кипения, использовался непрерывный CO<sub>2</sub> лазер с мощностью излучения до 120 Вт и длиной волны излучения 10.6 мкм. Испарение проводили в потоке инертного газа (аргон, гелий) при давлении 10<sup>-3</sup>–10<sup>-1</sup> атм в герметичной камере. На выходе газового потока из камеры устанавливали сменный бумажный фильтр для сбора наноматериала. Экспериментально изучался процесс испарения тугоплавких соединений, в частности, оксида алюминия и оксида циркония. Полученная производительность испарения находится на уровне 1 г/час.

Рентгенографическое исследование нанопорошка, полученного диспергированием  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, показало дифракционную картину рентгеноаморфной фазы, соответствующей высокодисперсному и разупорядоченному состоянию оксида алюминия. Размер области когерентного рассеяния составил 1.5 нм.

Рентгенографическое исследование нанопорошка, полученного диспергированием моноклинной фазы ZrO<sub>2</sub>, показало дифракционную картину смеси не менее двух фаз: фазы моноклинной и фазы либо тетрагональной, либо орторомбической. Другие окристаллизованные фазы не проявились. Размер области когерентного рассеяния составил 3 нм.

Полученные зависимости характерного размера частиц и распределения частиц по размерам от молекулярной массы газа-носителя и его давления показали возможность управлять данными характеристиками нанопорошка. Приготовлены порошки оксидных материалов со средним диаметром частиц 2-3 нм и шириной распределения частиц по размерам на полувысоте 1.5 нм.

## ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СУПЕРМИКРОПОРИСТЫХ УГЛЕЙ ИЗ ОТХОДОВ РАСТЕНИЕВОДСТВА ДЛЯ СОРБЦИИ ВОДОРОДА, МЕТАНА И ДРУГИХ ПРИМЕНЕНИЙ

**Елецкий П. М., Фенелонов В. Б., Яковлев В. А.**

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

[yakovlev@catalysis.ru](mailto:yakovlev@catalysis.ru)

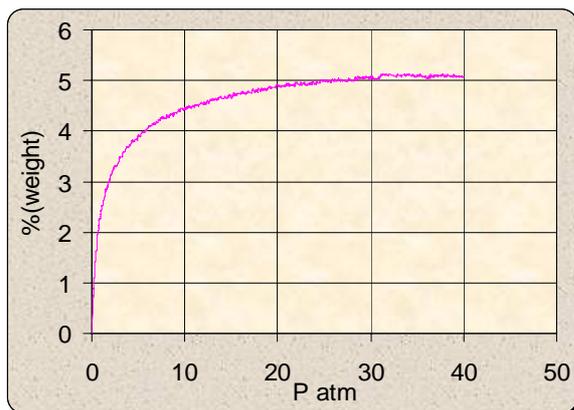
Проблема комплексной переработки антропогенных отходов растениеводства (например, шелухи риса (РШ) и т.п.) стоит в настоящее время остро и до сих пор в полной мере не решена ни в одной из стран мира. Но этот тип биомассы может являться исходным сырьём для получения ряда ценных материалов, в том числе супермикропористых углей (СМУ), потенциал использования которых полностью до сих пор не раскрыт.

Цель работы – получение СМУ из РШ и исследование их адсорбционных свойств. В данной работе использовано два способа получения СМУ коксованием: путём сжигания РШ в кипящем слое катализатора при пониженных температурах, или пиролизом РШ при температуре 400 – 450<sup>0</sup>С в инертной атмосфере, с последующей активацией соединениями щелочных металлов.

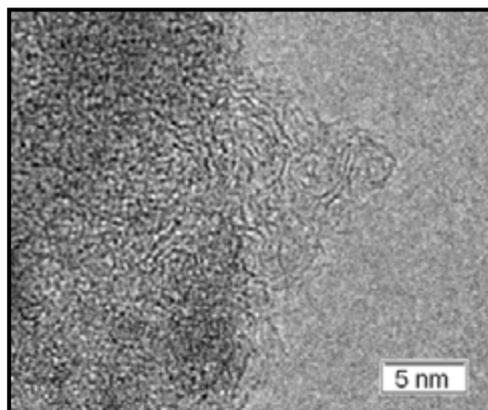
Полученные СМУ имеют суммарную удельную поверхность  $A_{БЭТ} = 2500\text{--}3400 \text{ м}^2/\text{г}$ ; поверхность мезопор  $A_{ме} = 70\text{--}470 \text{ м}^2/\text{г}$ , объём микропор  $V_{\mu} = 1,2\text{--}1,9 \text{ см}^3/\text{г}$ , суммарный объём пор  $V_{\Sigma} = 1,3\text{--}2,2 \text{ см}^3/\text{г}$ , (т.е. до 97% поверхности и 95% объёма сосредоточено в микропорах).

По этим характеристикам наши СМУ не уступают наилучшим из зарубежных СМУ типа Maxsorb [(Kansai Coke and Chemical Co Ltd (Япония), он же AX-31 (Anderson Develop Co (США))], для которых  $A_{БЭТ} = 2670 \pm 600 \text{ м}^2/\text{г}$  и  $V_{\mu} \sim 1,20 \text{ см}^3/\text{г}$ . Отметим, что эти СМУ получают путём окислительной обработки нефтяного пека в азотной кислоте с дальнейшей карбонизацией в расплаве КОН при 700 - 800<sup>0</sup>С и отмывкой.

Полученные нами СМУ являются перспективными адсорбентами газов, включая водород и метан. Сорбционная ёмкость образца СМУ с  $A_{БЭТ} = 3000 \text{ м}^2/\text{г}$  и  $V_{\mu} = 1,5 \text{ см}^3/\text{г}$  составляет по водороду: 5,1 % вес. ( $T = 77 \text{ К}$ ,  $P(\text{H}_2) = 5 \text{ МПа}$ , рис. 1); по метану – около 18 % вес. ( $T = 290 \text{ К}$ ,  $P(\text{CH}_4) = 5 \text{ МПа}$ ).



**Рис. 1** Изотерма адсорбции водорода на СМУ 3.1 ( $A_{БЭГ} = 3000 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $V_{\mu} = 1,5 \text{ см}^3/\text{г}$ )



**Рис. 2** Фотография ТЕМ СМУ 6.0 ( $S_{\text{уд}} = 3400 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $V_{\mu} = 1,9 \text{ см}^3/\text{г}$ )

Данные ТЕМ (рис. 2) показали, что СМУ состоит из отдельных графенов с нанометровыми размерами, образующих разупорядоченную клеткоподобную структуру со средним размером каналов микропор менее 1 нм.

Использованная в данной работе методика получения СМУ имеют ряд преимуществ по сравнению с зарубежной:

- ✓ не требуется предварительная обработка углеродсодержащего материала окислителями, типа  $\text{HNO}_3$ ;

В случае использования технологии кипящего слоя:

- ✓ минимальное время карбонизации ( $\tau \sim 1$  сек);
- ✓ не требуется создание инертной атмосферы;
- ✓ проведение процесса в автотермическом режиме с возможностью получения тепла за счёт частичного сгорания РШ;

Кроме того, получаемый на промежуточной стадии углерод-минеральный композит является перспективным наполнителем для резинотехнических изделий и дешёвым адсорбентом с двойкой адсорбционной природой ( $A_{БЭГ}$  – до  $250 \text{ м}^2/\text{г}$ ,  $V_{\text{мезо}}$  – до  $0,2 \text{ см}^3/\text{г}$ ).

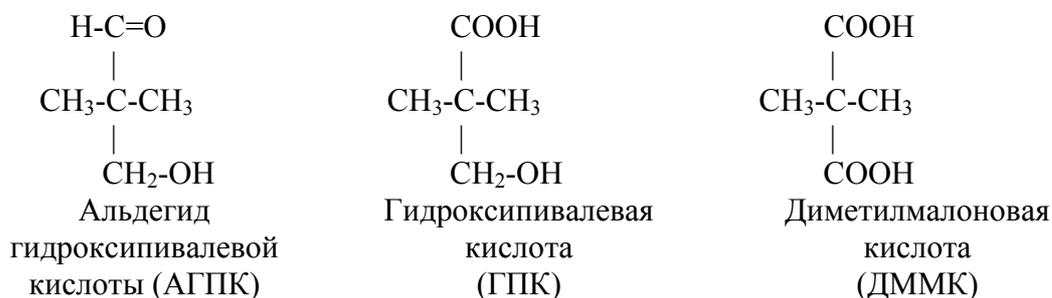
# ОКСИСЛЕНИЕ АЛЬДЕГИДА ГИДРОКСИПИВАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ В ПРИСУТСТВИИ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ЩЕЛОЧНЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

**Жижкун С.В., Буценека Н. В., Чёрная С.С.**

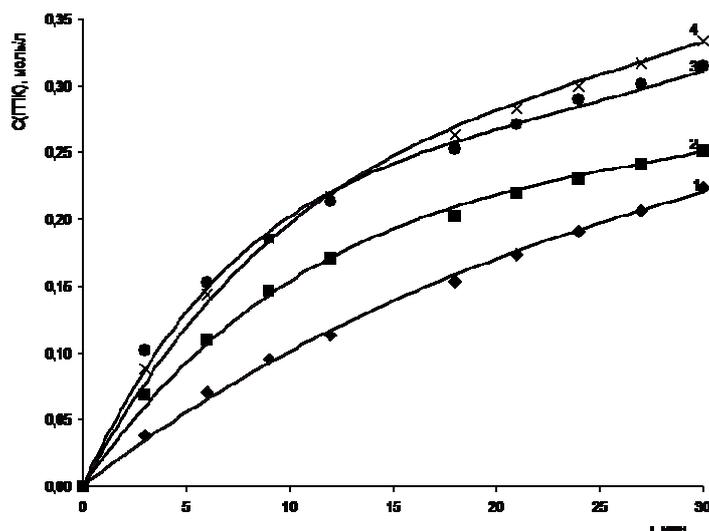
Рижский технический университет, Рига, Латвия

*E-mail:* [s\\_zhizhkun@hotmail.com](mailto:s_zhizhkun@hotmail.com)

С целью поиска перспективного катализатора реакции окисления гидроксипивалевого альдегида молекулярным кислородом в щелочных водных растворах изучено влияние различных медьсодержащих соединений на скорость обсуждаемого процесса. Выбор объекта окисления был обусловлен тем, что продукты окисления гидроксипивалевого альдегида – гидроксипивалева кислота и диметилмалоновая кислота являются исходными веществами в производстве некоторых современных пластификаторов.



Известно, что реакция окисления АГПК молекулярным кислородом в щелочных водных средах ускоряется в присутствии нанесённого палладиевого катализатора 4%Pd/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [1]. Известно также, что фенантролиновые комплексы меди катализируют окисление некоторых первичных спиртов в карбоновые кислоты [2,3]. В данной работе экспериментально проверена и доказана возможность использования медьфенантролиновых комплексов меди в качестве катализатора при окислении АГПК молекулярным кислородом. Однако, как палладиевый, так и медьфенантролиновые катализаторы являются достаточно дорогими. Интересным представлялся поиск более дешёвых, но эффективных катализаторов окисления АГПК. Нами было изучено влияние наиболее дешёвых и доступных медных катализаторов в виде CuO, Cu(OH)<sub>2</sub>, CuCl<sub>2</sub> и CuCl<sub>2</sub> + NH<sub>3</sub> на скорость изучаемого процесса. Процесс каталитического окисления осуществляли в замкнутой термостатируемой газометрической установке.



**Рис.** Влияние различных медьсодержащих катализаторов на скорость реакции окисления альдегида гидроксипивалево́й кислоты молекулярным кислородом.

1.  $C_0$  (АГПК) = 0.7 моль · л<sup>-1</sup>;  $C_0$  (CuCl<sub>2</sub>) = 0.1 моль · л<sup>-1</sup>;  $C_0$  (NH<sub>3</sub>) = 2.1 моль · л<sup>-1</sup>; t=50<sup>0</sup>С.
2.  $C_0$  (АГПК) = 0.7 моль · л<sup>-1</sup>;  $C_0$  (CuCl<sub>2</sub>) = 0.05 моль · л<sup>-1</sup>;  $C_0$  (NaOH) = 2.1 моль · л<sup>-1</sup>; t=60<sup>0</sup>С.
3.  $C_0$  (АГПК) = 0.366 моль · л<sup>-1</sup>;  $C_0$  (CuCl<sub>2</sub>) = 0.009 моль · л<sup>-1</sup>;  
 $C_0$  (C<sub>12</sub>H<sub>8</sub>N<sub>2</sub>) = 0.015 моль · л<sup>-1</sup>;  $C_0$  (NaOH) = 1.1 моль · л<sup>-1</sup>; t=77<sup>0</sup>С.
4.  $C_0$  (АГПК) = 0.7 моль · л<sup>-1</sup>;  $\gamma$  (CuO) = 13.3 г/1000 мл раствора;  
 $C_0$  (NaOH) = 2.1 моль · л<sup>-1</sup>; t=60<sup>0</sup>С.

На рисунке представлены сравнительные результаты влияния различных катализаторов на скорость окисления АГПК молекулярным кислородом в оптимальных условиях.

На основании анализа полученных экспериментальных данных сделан вывод о том, что наиболее эффективным и одновременно доступным является катализатор на основе CuCl<sub>2</sub>. Изучена кинетика каталитического окисления АГПК при использовании данного катализатора.

### Литература

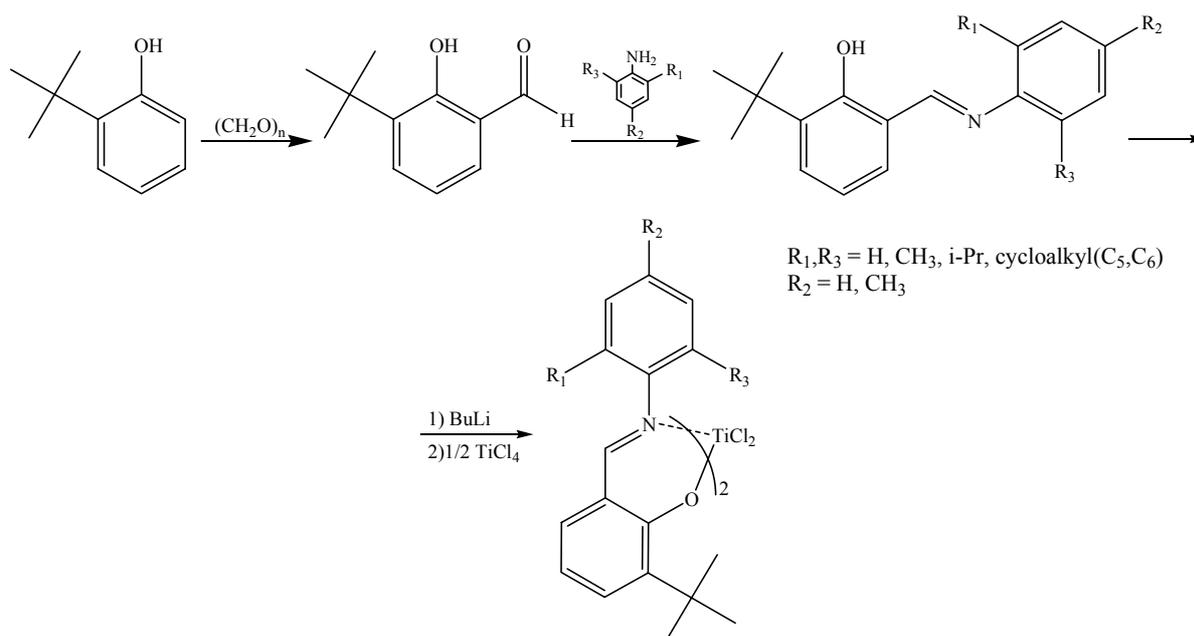
1. С.В. Жижжун, С.С. Чёрная, С.Р. Трусков. // ЖПХ, 2002. Т 75, вып. 6. с. 959-962.
2. V. P. Tretyakov, G.P. Zimtseva, E.S. Rudakov, A.V. Bogdanov. // React. Kinet. Lett. 1982. V. 19 № 3-4, p. 263-266.
3. И. П. Скибида, А.М. Сахаров, О.Н. Эмануэль. // Итоги науки и техники: Кинетика и катализ. М.: ВИНТИ, 1986. Т 15. с. 234 – 236.

# СИНТЕЗ КОМПЛЕКСОВ ТИТАНА С N-(3-ТРЕТБУТИЛСАЛИЦИЛИДЕН)АНИЛИНАМИ, СОДЕРЖАЩИМИ ЦИКЛОАЛКИЛЬНЫЕ ЗАМЕСТИТЕЛИ

Жиловский Г.С.

Новосибирский институт органической химии  
им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, г. Новосибирск  
[gena@nioch.nsc.ru](mailto:gena@nioch.nsc.ru)

Открытие и изучение новых высокоактивных каталитических систем полимеризации олефинов является одним из перспективных направлений органической химии. В Группе Советника РАН Новосибирского института органической химии СО РАН ведется разработка новых постметаллоценовых систем полимеризации этилена. Было показано, что введение циклоалкильных заместителей в структуру известных комплексов существенно расширяет температурный интервал их эффективного использования<sup>1</sup>. С целью оценки общности этого явления применительно к другим типам комплексов<sup>2</sup> нами был синтезирован набор комплексов титана с феноксииминными лигандами по схеме, включающей формилирование 2-третбутил-фенола<sup>3</sup>, взаимодействие 3-третбутилсалицилового альдегида с о-циклоалкил-анилинами и обработку феноксииминного лиганда н-бутиллитием и четыреххлористым титаном.



Циклоалкиланилины получены с использованием разработанного в ГС РАН общего подхода<sup>4</sup>, заключающегося во взаимодействии циклоалкенилгалогенидов и анилинов с последующим гидрированием циклоалкениланилинов, образующихся в результате N-амино перегруппировки Кляйзена.

Полученные комплексы титана в данный момент проходят проверку на наличие каталитической активности при повышенных температурах (60–90 °С).

В результате проведенного исследования найдены и оптимизированы условия препаративного получения феноксииминных лигандов и комплексов титана на их основе.

### Литература

1. а) Иванчев С.С., Толстиков Г.А., Габутдинов М.С., Кудряшов В.Н., Олейник И.И., Иванчева Н.И., Бадаев В.К., Олейник И.В. *Патент РФ 2194056*, 10.12.2002.;  
б) Иванчев С.С., Толстиков Г.А., Кудряшов В.Н., Иванчева Н.И., Олейник И.И., Габутдинов М.С., Бадаев В.К., Олейник И.В., Рогозин Д.Г., Тихонов М.В., Вахбрейт А.З., Хасаншин Р.А., Балабуева Г.Ч. *Патент РФ 2202559*, 20.04.2003.
2. а) Mitani M., Mohri J., Yoshida Y., Saito J., Ishii S., Tsuru K., Matsui S., Furuyama R., Nakano T., Tanaka H., Koyoh S., Matsugi T., Kashiwa N., and Fujita T. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 124, 3327; б) Saito J., Mitani M., Matsui S., Tohi Y., Makio H., Nakano T., Tanaka H., Kashiwa N., Fujita T. *Macromol. Chem. Phys.* **2002**, 203, No.1, 59.
3. Casiraghi G., Casnati G., Puglia G., Sartori G., and Terenghi G. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I*, **1980**, 1862.
4. Олейник И.И., Олейник И.В., Абдрахманов И.Б., Иванчев С.С., Толстиков Г.А.. *ЖОХ*, **2004**, т. 74, Вып. 9, с. 1534-1538.

**ХАРАКТЕРИСТИКА И АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИЯХ  
НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ВЫХЛОПНЫХ ГАЗОВ КАТАЛИЗАТОРОВ  
Pd-CeO<sub>2</sub>, СИНТЕЗИРОВАННЫХ МЕТОДОМ ГОРЕНИЯ**

**Завьялова У.Ф.<sup>1</sup> Третьяков В.Ф.<sup>1</sup> Барбашова П.С.<sup>2</sup> Цырульников П.Г.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup> Институт нефтехмического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, Москва

<sup>2</sup> Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск

[y\\_zavyalova@mail.ru](mailto:y_zavyalova@mail.ru)

Церийсодержащие трех-маршрутные катализаторы обладают высокой активностью в процессах окисления органических соединений, оксида углерода и разложения оксидов азота даже при резких колебаниях соотношения воздух/топливо в выхлопных газах, вследствие уникальных окислительно/восстановительных свойств оксида церия действующего как кислородный буфер. В последнее время, помимо традиционных методов пропитки и соосаждения, для приготовления церийсодержащих катализаторов используют синтез горением, основанный на инициировании высокоэкзотермичных окислительно/восстановительных реакций между порошкообразными предшественниками активных компонентов [1, 2]. Однако данный способ позволяет получать только массивные катализаторы и требует, как правило, дополнительных стадий прокаливания.

Для увеличения дисперсности частиц CeO<sub>2</sub> и активности катализаторов в реакциях глубокого окисления углеводородов, окисления СО и восстановления оксидов азота углеводородами был разработан синтез горением на поверхности носителей различной геометрической формы [3]. В данном методе оксиды металлов образуются на поверхности и в порах ленточных и гранулированных носителей или в каналах блоков в результате экзотермических реакций между нанесенными предшественниками активных компонентов. Серия церийсодержащих катализаторов на блоках и гранулах из  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> была приготовлена с использованием реакций горения церийаммонийнитрата и смеси нитрата церия с карбамидом. Данные РФА и РЭМ показали, что дисперсность образующегося CeO<sub>2</sub> существенно зависит от природы используемого предшественника. Наиболее дисперсный катализатор с размером частиц оксида менее 5 нм был получен в результате горения нанесенного (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>, содержащего лиганды как окислительной, так и восстановительной природы. Согласно данным DSC-TGA с анализом масс-спектров промежуточных соединений, механизмы

разложения массивного и нанесенного на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  церийаммонийнитрата в присутствии кислорода различаются. Влияние поверхности в данном случае, предположительно, обусловлено решеточным кислородом окиси алюминия.

Полученные данным методом церийсодержащие катализаторы были модифицированы палладием (0,1%масс.Pd) как совместным синтезом горением, так и обычной пропиткой. Скорость окисления метана ( $T=500^\circ\text{C}$ ,  $C_{\text{исх.}}=0,5\%\text{об.}$ ,  $x=50\%$ ) на синтезированном катализаторе состава 0,1%Pd-10,0%CeO<sub>2</sub>/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  составила  $W=3,1\cdot 10^{-2}\text{см}^3/\text{г}\cdot\text{с}$ , а в процессе глубокого окисления СО ( $T=150^\circ\text{C}$ ,  $C_{\text{исх.}}=1,0\%\text{об.}$ ,  $x=50\%$ ) скорость окисления достигала  $W=175,2\cdot 10^{-2}\text{см}^3/\text{г}\cdot\text{с}$ . Температура 50%-й степени превращения NO в реакции СКВ NO<sub>x</sub> пропаном на данном катализаторе составляла 285 °С. Активность приготовленных данным способом катализаторов не уступает активности массивных церийсодержащих катализаторов, приготовленных синтезом горением из смеси порошкообразных предшественников и содержащих 1-2%масс. благородных металлов [4]. Таким образом, проведение синтеза горением на поверхности носителей приводит к существенной экономии активного компонента и позволяет экспрессно синтезировать активный компонент на носителях удобной для эксплуатации формы.

### Литература

1. L. Pino, A. Vita, M. Cordaro, V. Recupero, M.S. Hegde // Applied Catalysis A: General, 2003, 243, p. 135-146.
2. K. Hashimoto, S. Watase, N. Toukai // Catalysis Letters, 2002, 80, 3-4, p. 147-152.
3. Patent RU 2234979, 2004.
4. P. Bera, M.S. Hegde // Catalysis Letters, 2002, 79, 1-4, p.75-81.

## ФОРМИРОВАНИЕ MoVTe-ОКСИДНОГО КАТАЛИЗАТОРА В РЕАКЦИИ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО АММОНОЛИЗА ПРОПАНА

Ищенко Е.В., Андрушкевич Т.В., Попова Г.Я., Кузнецова А.В.,

Плясова Л.М.

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

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

Модифицированные теллуром и ниобием Mo-V-оксидные катализаторы являются наиболее эффективными в селективном превращении пропана [1]. В [2] показано, что окислительно-восстановительные свойства среды прокаливания являются определяющим фактором при формировании Mo-V оксидных катализаторов окисления акролеина в акриловую кислоту.

В данной работе исследовано формирование фазового состава MoVTe-оксидного катализатора в условиях реакции окислительного аммонолиза пропана.

### Экспериментальная часть

MoVTe (Mo:V:Te = 1:0.3:0.1) оксидный катализатор получали распылительной сушкой раствора солей оксалата ванадила, парамолибдата аммония и теллуровой кислоты.

Предварительно прокалённый в токе воздуха при 300°C образец активировали в интервале температур 400-450°C в реакционной смеси состава C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>/NH<sub>3</sub>/air = 1/1.2/15 в течение часа. Каталитические свойства исследовали при температуре реакции 400 -420°C в проточной установке с полным хроматографическим анализом всех продуктов реакции.

Рентгенофазовый анализ проводили после измерения каталитических свойств.

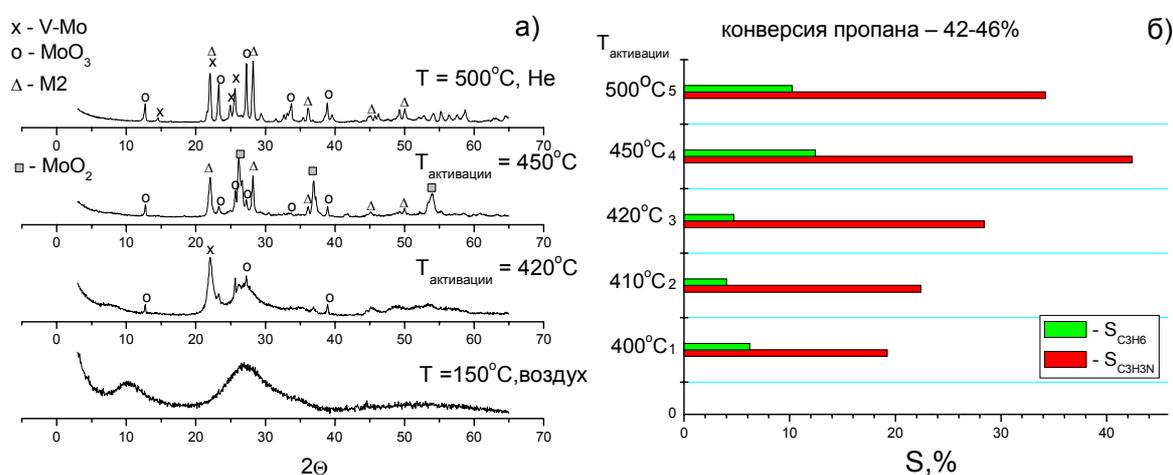
### Результаты и обсуждение

На рисунке 1а,б приведены рентгенограммы образцов (а) и селективности по акрилонитрилу (НАК) и пропилену при конверсии пропана 42-46% при разных температурах активации (б).

По данным рентгенофазового анализа (рис.1а) MoVTe оксидный катализатор после сушки при 150°C рентгеноаморфен. После термообработки в потоке воздуха при 300°C и активации в реакционной смеси при 400-410°C образец слабо окристаллизован. После активации в реакционной смеси при 420°C наблюдается образование ромбической MoO<sub>3</sub> (2θ = 12.75, 23.25, 25.65, 27.25, 38.97°), слоистых структурно родственных V-Mo соединений типа V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (2θ = 22.05°) и гексагональной VMoTe фазы M2 (2θ = 22.05, 28.2,

36.15, 45.15, 50°) [1]. При обработке при 450°C увеличивается степень окристаллизованности образца и количество фазы M2, а также появляется фаза типа MoO<sub>2</sub> [3] с измененными параметрами решётки, по-видимому, вследствие промотирования ионами V и Te. Активация при 500°C приводит к значительному увеличению количества ромбической MoO<sub>3</sub> (2θ = 12.7, 23.25, 25.6, 27.2, 33.55°) и уменьшению MoO<sub>2</sub>.

После активации при 400°C (рис.1б) основными продуктами окислительного аммонолиза пропана на MoVTe оксидном катализаторе были НАК и пропилен. В небольших количествах присутствовали ацетонитрил и синильная кислота. При увеличении температуры активации до 450°C селективность по НАКу увеличивается от 19.2% до 42.4%, а по пропилену от 6.2% до 12.4%. После прокаливания катализатора при 500°C в токе гелия наблюдается снижение селективности по НАКу и по пропилену.



**Рис. 1** Влияние температуры активации на фазовый состав (а) и селективности по нитрилу акриловой кислоты (SC<sub>3</sub>H<sub>3</sub>N) и пропилену (SC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>) (б).

Таким образом, повышение температуры активации до 450°C приводит к увеличению селективности по НАКу за счет образования гексагональной MoVTe фазы M2. Снижение селективности после прокаливания при 500°C обусловлено увеличением количества неактивной и неселективной фазы MoO<sub>3</sub>.

## Литература

1. United States patent, № 5 281 745, Jan. 25, 1994.
2. T.G. Kuznetsova, G.K. Boreckov, T.V. Andrushkevich, L.M. Plyasova, N.G. Maksimov, I.P. Olenkova, React. Kinet. Catal. Lett., Vol.12, No.4, 531-536 (1979).
3. A.A. Bolzan, B.I. Kennedy, C.I. Howard, Australian Journal of Chemistry, 48 (1995) 1473-1477.

## MATHEMATICAL MODELING OF STEAM REFORMING TUBE: SHAPED CATALYST DIMENSION OPTIMIZATION

**Kagyrmanova A.P., Smirnov E.I., Vernikovskaya N.V., Zolotarsky I.A.**

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

*E-mail: [aigana@catalysis.nsk.su](mailto:aigana@catalysis.nsk.su)*

The catalytic steam reforming of natural gas is the main way to the production of ammonia, methanol and hydrogen for over 50 years. The steam reformer of a modern ammonia or methanol plant is a most expensive item of the plant and its improvement is very important to decrease final product costs.

Last years application of shaped catalysts in steam reforming tubes became prevailing. It has placed emphasis on improving the efficiency and safety of steam reformer. Transition from regular catalysts to shaped one allows to increase an apparent catalyst activity; to enhance heat transfer; to reduce a pressure drop along a tube.

Recently developed a theoretical basis for optimization of catalyst shape by mathematical modeling [1,2] and elaborated a comprehensive mathematical model of a single reformer tube able to predict and compare performance of different shaped catalysts. The two-dimensional pseudo homogeneous model accounts for heat transfer between the tube wall and catalyst bed, conductivity and diffusivity in the radial direction in the packed bed and intraparticle diffusion. Among original features of the model there are (i) a detailed accounting for a volume change caused by a reaction stoichiometry resulted in a radial convective mass flux; (ii) Stephen-Maxwell equations for all components inside a catalyst particle instead of a conventional Fick law for key components; (iii) additional mechanism of heat transfer by radiation.

In the present work, to select the optimal shaped catalyst dimensions modeling of steam reformer tube for industrial operation conditions of a typical methanol plant reformer is presented.

As shaped particles Rashig ring, four-hole cylinder, trilobed particle, six-spoke wheel pellets were taken. Intrinsic activity of all catalysts was assumed to be the same. The ratio of outer diameter and hole diameter of catalyst pellet  $d/D$  assumes to be constant for all calculations to keep required mechanical strength of catalyst pellet. Considering both catalyst productivity and bed pressure drop, as well as restrictions on catalyst strength the following shaped particle dimensions were chosen:

**Table 1** - Optimal shaped catalyst dimensions

ring	trilobed	four-hole cylinder	six-spoke wheel
$D = 13.3$ mm $d = 6.3$ mm $H = 20$ mm	$D = 8.2$ mm $d = 4.5$ mm $H = 20$ mm	$D = 13.3$ mm $d = 3.8$ mm $H = 20$ mm	$D = 13.3$ mm $d = 10.8$ mm $H = 20$ mm

The comparison some relative catalyst characteristics with optimized dimensions presented in Table 2. Degree of approaching equilibrium is a ratio of methane concentration at a fixed tube length to an equilibrium one at wall temperature ( $C_{CH_4} / C_{CH_4}^{eq}$ ).

**Table 2** - Relative indicators of optimized shaped catalyst

catalyst type	degree of approaching equilibrium	pressure drop	apparent heat transfer
ring	1	1	1
trilobed	0.72	1.06	1.52
four-hole cylinder	0.80	0.85	1.19
six-spoke wheel	0.89	0.89	1.2

Simulated performance of different catalysts is presented and compared. The application of optimally shaped steam reforming catalysts can significantly diminish wall tube temperature in steam reformer and results plant capacity increase and decreasing production costs. The proposed steam reforming tube model is very helpful for finding optimized dimensions of cylindrical catalyst grains as well as numbers and forms of the grain channels for design of steam reforming tubular reactor.

### Acknowledgment

The authors would like to thank NATO's Scientific Affairs Division for the support (project SfP – 972557).

### References

1. E.I. Smirnov, A.V. Muzykantov, V.A. Kuzmin, A.E. Kronberg, I.A. Zolotarsky, Chem. Eng. Journal, 91(2003), P.243-248.
2. E.I. Smirnov, A.V. Muzykantov, V.A. Kuzmin, I.A. Zolotarsky, G.W. Koning, A.E. Kronberg, Chemistry for a Sustainable Development, 11(2003), P.293-296.

# ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНО-РАЗМЕРНОГО ФАКТОРА НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОБАЛЬТЦИРКОНИЕВЫХ ОКСИДНЫХ НАНОЧАСТИЦ В РЕАКЦИИ ГЛУБОКОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА

**Канцерова М.Р.**

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

Киев, Украина

[mkantserova@ukr.net](mailto:mkantserova@ukr.net)

Реакции глубокого окисления углеводородов, в частности метана, являются структурно – чувствительными, их скорость зависит от размера частиц активного компонента, модифицирующих добавок катализатора. Для снижения температуры каталитического горения метана перспективным представляется использование нанодисперсных систем на основе диоксида циркония и алюмосиликатов, в которых нанесенные элементы находятся в полостях цеолитов.

В данной работе с применением методов рентгенофазового анализа (РФА), просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), термопрограммированного восстановления водородом (ТПВ) и десорбции аммиака (ТПДА) изучены структурные и каталитические свойства кобальтциркониевых оксидных катализаторов, синтезированных методами соосаждения из растворов азотнокислых солей соответствующих металлов и пропитки носителей в неравновесных условиях [2]. В качестве носителей оксидов кобальта использовали лабораторный  $ZrO_2$  марки х. ч.; диоксид циркония, приготовленный золь-гель методом (з.-г.);  $ZrO_2$ , модифицированный оксидом иттрия ( $ZrO_2-Y$ ); синтетический цеолит структуры пентасила (НЦВН), а также бинарную систему ( $ZrO_2(з.-г.) - НЦВН$ ). Наиболее низкие температуры начала реакции и достижения 80% конверсии метана ( $T_{10\%} = 300-370$  °С и  $T_{80\%} = 465-470$  °С) продемонстрировал высокодисперсный образец [ $Co_xO_y-ZrO_2$ ] ( $L(Co_3O_4) \leq 3$  нм,  $L(ZrO_2) = 12-13$  нм), полученный методом соосаждения. Сопоставление активностей нанесенных цирконийсодержащих катализаторов показало, что использование золь-гель метода приготовления носителя и введение модифицирующей добавки ( $Y^{3+}$ ) приводит к повышению дисперсности носителя на 40-45% ( $L(ZrO_2) = 12-15$  нм), и в результате, к снижению температуры начала реакции

и достижения высоких конверсий метана. Модифицирование диоксида циркония оксидом иттрия повышает также термостабильность катализаторов вследствие замедления процессов спекания, фазовых превращений и связанного с ними увеличения размера частиц. Высокотемпературная обработка (800°C, 1 ч.) приводит к более резкому снижению удельной поверхности и, в результате, к уменьшению активности катализаторов  $[\text{Co}_x\text{O}_y - \text{ZrO}_2]$  и  $\text{Co}_x\text{O}_y/\text{ZrO}_2$  (з.-г.) по сравнению с образцом на основе  $\text{ZrO}_2$  (х. ч.) Этот факт свидетельствует о проявлении «внутреннего размерного эффекта» в цирконийоксидной наносистеме [2] – снижении температуры спекания при уменьшении размера частиц катализатора.

Методом ТПВ показано, что увеличение дисперсности кобальтциркониевых катализаторов приводит к усилению их окислительно-восстановительных свойств. Количество и подвижность (реакционная способность) кислорода увеличивается в последовательности, совпадающей с рядом активности катализаторов и носителей:

$$[\text{Co}_x\text{O}_y\text{-ZrO}_2] > \text{Co}_x\text{O}_y/(\text{ZrO}_2\text{-Y}) > \text{Co}_x\text{O}_y/\text{ZrO}_2 \text{ (з.-г.)} > \text{Co}_x\text{O}_y/(\text{ZrO}_2 \text{ (з.-г.)-НЦВН}) > \text{Co}_x\text{O}_y/\text{ZrO}_2 \text{ (х.ч.)} > \text{Co}_x\text{O}_y/\text{НЦВН} > (\text{ZrO}_2\text{-Y}) > \text{ZrO}_2 \text{ (з.-г.)} > \text{ZrO}_2 \text{ (х.ч.)} > \text{НЦВН}.$$

Анализ результатов исследования кислотных свойств поверхности катализаторов методом ТПДА не обнаружил простой корреляции активности с концентрацией и силой кислотных центров. Тем не менее, наиболее активные катализаторы на основе диоксида циркония при незначительной суммарной концентрации кислотных центров ( $0,7 - 1,7 \cdot 10^{-3}$  ммоль  $\text{NH}_3/\text{м}^2$ ) характеризуются наличием более сильных кислотных центров (температуры максимумов десорбции  $\text{NH}_3$   $T_{\text{max1}} = 250^\circ\text{C}$  и  $T_{\text{max2}} = 395^\circ\text{C}$ ).

Таким образом, установлено влияние природы носителя и способа приготовления на активность кобальтциркониевых катализаторов глубокого окисления метана. Показано, что размерные факторы в кобальтциркониевых оксидных наночастицах обуславливают различие их каталитических свойств (активность, термостабильность). Наиболее активные образцы характеризуются большей дисперсностью носителя ( $L = 12\text{-}13$  нм) и активного компонента ( $L \leq 3$  нм). Эффективность катализаторов определяется как прочностью связи кислород – катализатор, так и кислотными свойствами их поверхности, что согласуется с современными представлениями о механизме глубокого окисления метана на оксидных катализаторах.

### Литература

1. Космамбетова Г.Р., Канцера М.Р., Орлик С.М. Способ приготовления катализатора глубокого окисления метана. // Декларационный патент Украины № 65892 А от 15.04.2004, Бюл. №4.
2. Уваров Н.Ф., Болдырев В.В. // Успехи химии. 2001. Т.70, № 4. С.307-329.

## ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА ГРУППОВОЙ И ФРАКЦИОННЫЙ СОСТАВ ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ СИНТЕЗА ФИШЕРА-ТРОПША

**Кобраков И.К.<sup>1</sup>, Волков А.С.<sup>1</sup>, Елисеев О.Л.<sup>2</sup>,**

1. РГУ нефти и газа им. И.М. Губкина, Москва,

2. ИОХ РАН им. Н.Д. Зелинского, Москва

[woodcock@mail.ru](mailto:woodcock@mail.ru)

В последние десятилетия широкое распространение получили исследования, связанные с заменой нефтяного сырья на альтернативное – природный газ или уголь. Одним из наиболее перспективных способов является превращение этих видов сырья в смесь оксида углерода и водорода и дальнейший синтез из них углеводородных продуктов. В относительно мягких условиях можно синтезировать из CO и H<sub>2</sub> парафины C<sub>1</sub>-C<sub>100</sub> и выше преимущественно нормального строения. Одним из факторов, влияющих на выход и фракционный состав жидких углеводородов, является давление.

Нами изучено влияние давления на групповой и фракционный состав получаемых из CO и H<sub>2</sub> жидких углеводородов на нанесенном Co-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> катализаторе, промотированном цирконием. Давление изменяли с 5 до 20 атмосфер при постоянной температуре (190 °C). Результаты приведены в таблице.

**Таблица.** Влияние давления на групповой и фракционный состав жидких углеводородов, получаемых на катализаторе Co-Zr-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при температуре 190 °C. Состав сырья: CO/H<sub>2</sub> = 1/2.

P, Атм	Групповой состав жидких УВ, %			Состав парафинов, %			α
	Олефины	н-алканы	и-алканы	C <sub>5</sub> -C <sub>10</sub>	C <sub>11</sub> -C <sub>18</sub>	C <sub>19+</sub>	
5	7	87	6	33	42	25	0.90
10	6	89	5	29	41	30	0.92
15	8	87	5	31	42	27	0.91
20	9	86	5	31	42	27	0.91

Повышение давления от 5 до 20 атм вело к некоторому увеличению активности катализатора. Одновременно возрастали выходы всех продуктов и производительность катализатора по жидким углеводородам.

Содержание олефинов в катализате при температуре синтеза 190 °C составляло 6-9%. Содержание изопарафинов практически оставалось постоянным, 5-6%. Величина показателя роста цепи α составляла 0.90-0.92 во всём интервале давлений 5-20 атм.

# ИЗУЧЕНИЕ КОКСООБРАЗОВАНИЯ НА ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ В ПРОЦЕССЕ ДЕГИДРОАРОМАТИЗАЦИИ МЕТАНА

**Козлов В.В., Арбузова Н.В., Барбашин Я.Е., Коробицына Л.Л.,  
Ечевский Г.В.<sup>1</sup>, Коденев Е.Г.<sup>1</sup>, Восмерилов А.В.**

Институт химии нефти СО РАН, г. Томск, Россия,

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

*E-mail: [kll@ipc.tsc.ru](mailto:kll@ipc.tsc.ru)*

Каталитическая конверсия метана в ценное нефтехимическое сырье представляет значительный интерес как эффективный способ утилизации природного газа. Недавние исследования показали, что метан может быть переработан в бензол в отсутствие кислорода на цеолитных катализаторах [1], модифицированных ионами переходных металлов. Одним из факторов, препятствующих использованию этого процесса в промышленных масштабах, является быстрая дезактивация этих катализаторов в результате их закоксовывания. В связи с этим изучение процесса образования углеродных отложений и природы кокса является немаловажной проблемой.

В настоящей работе для изучения процесса коксообразования и природы коксовых отложений, образующихся на модифицированных цеолитных катализаторах в процессе дегидроароматизации метана, был использован метод термического анализа. Исследование закоксованных образцов проводили на дериватографе-С фирмы МОМ (Венгрия) в интервале 20–1000 °С. Навеску образца (400–500 мг) в платиновом тигле нагревали на воздухе со скоростью 10 град/мин, чувствительность: ТГ=100 мг, ДТА=1/3, ДТГ=1/5.

Объектом исследования были катализаторы, полученные методом сухого механического смешения высококремнеземного цеолита типа ZSM-5 с силикатным модулем 40 с наноразмерными порошками (НПП) W (8,0 % мас.), полученными методом электрического взрыва. Процесс конверсии метана проводили при 750 °С и объемных скоростях подачи метана 500, 1000, 1500 ч<sup>-1</sup>.

На деривотограммах всех образцов регистрируется эндотермический эффект при 110 °С и соответствующий ему максимум на кривой ДТГ, обусловленный удалением

воды. Наблюдаемые выше 380–400 °С интенсивные экзотермические эффекты и пики на кривых ДТГ соответствуют выгоранию кокса.

Эксперимент показал, что изменение объемной скорости подачи сырья от 500 до 1500 ч<sup>-1</sup> практически не влияет на температуры максимумов удаления образующегося на образцах кокса. Так, экзотермические эффекты на ДТА обнаруживают широкие максимумы при 610–630 °С, на кривых ДТГ максимумы приходятся на 620–630 °С для рассмотренных объемных скоростей. В то же время, общее количество образующегося на катализаторе кокса зависит от объемной скорости подачи метана. С увеличением количества пропущенного метана температура конца выгорания кокса сдвигается от 830 до 850 и 875 °С, что можно объяснить нарастающим образованием все более конденсированного кокса. Иными словами, с ростом продолжительности работы катализатора происходит образование все более конденсированного кокса, обуславливающего смещение температуры конца его выгорания в высокотемпературную область.

Из экспериментальных результатов и проведенных расчетов, оперируя количеством пропущенного метана, следует, что при больших временах контакта процесс конверсии метана протекает с образованием более конденсированных продуктов, и зауглероживание происходит сильнее. Температура конца выгорания кокса для образца зависит от количества пропущенного (превращенного) метана.

На основании проведенных термических исследований зауглероженных в процессе конверсии метана W-содержащих цеолитных катализаторов установлено, что наименьшее количество кокса образуется на цеолите с силикатным модулем 40, содержащем 8,0 % нанопорошка W, при объемной скорости подачи метана 500 ч<sup>-1</sup> и температуре 750 °С. Образующийся на данном образце кокс характеризуется относительно невысокой степенью поликонденсации, и его практически полное удаление в процессе окислительной регенерации может происходить при температурах, не вызывающих разрушение кристаллической структуры цеолита.

## Литература

1. Шетиан Лю, Линшен Ванг, Рюитиро Ониси, Масару Ишикава. Дегидроароматизация метана в бензол и нафталин на бифункциональном катализаторе Mo/HZSM-5 в присутствии добавок CO/CO<sub>2</sub> // Кинетика и катализ. – 2000. – Т. 41.- №1.- С. 148-160.

## ЖЕЛЕЗОХРОМОВЫЙ КАТАЛИЗАТОР КОНВЕРСИИ СО НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ. ОСОБЕННОСТИ ПУСКА И ЭКСПЛУАТАЦИИ

Комова З. В.<sup>1</sup>, Павлов Ю. Л.<sup>1</sup>, Хохлов А. Ю.<sup>1</sup>, Калинин Ф. В.<sup>2</sup>,  
Павлюк Е. Е.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ООО «АЛВИГО-М» (г. Москва, Россия); <sup>2</sup> ООО НПК «АЛВИГО-КС»,  
г. Северодонецк, Украина  
*E-mail:* [akhokhlov@newmail.ru](mailto:akhokhlov@newmail.ru)

В производстве водородсодержащих газов (аммиака, синтез-газа и др.) путем парового риформинга углеводородного сырья для очистки парогазовой смеси и увеличения содержания в ней водорода используется каталитическая конверсия образовавшейся при риформинге окиси углерода водяным паром ( $\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO}_2 - \Delta\text{H}$ ).

Данная реакция обратима и протекает с выделением тепла ( $\approx 9,8$  ккал/моль). В силу термодинамических ограничений в промышленных условиях она обычно проводится в две ступени: при разных температурах, с применением разных катализаторов. Первая стадия (среднетемпературная конверсия окиси углерода – СТК) проходит при более высокой температуре, обеспечивающей повышенную скорость реакции с превращением основного количества СО. Вторая (низкотемпературная конверсия СО – НТК) проводится при относительно низкой температуре и меньшей скорости реакции. При этом достигается более глубокая степень конверсии СО.

По этой причине для процесса конверсии важно использовать катализаторы с повышенной активностью, способные работать при пониженных температурах.

Для СТК традиционно используются оксидные железохромовые катализаторы, обеспечивающие в типичных промышленных условиях при температурах 350-520°C степень превращения СО, близкую к равновесной.

Компанией «АЛВИГО» разработан и выпускается железохромовый катализатор нового поколения СТК-СМФ, активированный медью и приготовленный по усовершенствованной технологии. Катализатор СТК-СМФ, выпускаемый в виде экструдатов диаметром 5 и 7 мм, обладает повышенной и стабильной активностью, содержит мало серы, имеет оптимальную пористую структуру при относительно низкой насыпной плотности ( $\approx 1,2$  кг/дм<sup>3</sup>) и достаточно высокой механической прочности, не подвергается «усадке», связанной с уменьшением размера гранул под действием рабочих темпе-

ратур, что особенно важно для работы в конверторах радиальной конструкции, где чрезмерная усадка катализатора способствует сокращению высоты затворного слоя и появлению байпасов.

Промоитирование катализатора медью, внедренной в оксидную структуру железа, способствует повышению активности (увеличение константы скорости реакции в 1,5-2,0 раза) и селективности (снижение скорости образования карбидной фазы железа, катализирующей образование углеводородов по реакции Фишера-Тропша).

Оптимальная пористая структура катализатора, включающая, наряду с мелкими порами крупные (т.н. транспортные поры), обеспечивает повышение степени использования активной поверхности, а, соответственно и производительности катализатора.

Конверсия СО на катализаторе СТК-СМФ с заметной скоростью протекает при температуре 280-300°C, обеспечивая при работе на традиционном составе парогазовой смеси степень конверсии, близкую к равновесной при объемной скорости до 4000-5000 ч<sup>-1</sup>. Срок службы катализатора в условиях правильной эксплуатации составляет не менее 5-6 лет. Существующие общие требования к эксплуатации катализаторов, включая их транспортировку, хранение, загрузку в реакционные аппараты, разогрев, восстановление, пуск в эксплуатацию, оптимальные условия работы, остановку в аварийных ситуациях и на ремонт для катализатора СТК-СМФ дополняются некоторыми особенностями:

- разогрев катализатора до температуры восстановления (150-180°C) можно проводить в потоке любых инертных газов (азот, диоксид углерода, метан и др.), избегая длительного пребывания катализатора в атмосфере водяного пара;
- для восстановления катализатора используется водородсодержащий газ в смеси с водяным паром, в том числе со стадии риформинга;
- в процессе восстановления, сопровождающемся выделением тепла, максимальная температура в катализаторном слое не должна быть выше 400-420°C. Температура регулируется скоростью подачи парогазовой смеси и дополнительной подачей водяного пара;
- при выводе катализатора на нормальный режим работы температуру на входе в конвертор нужно поддерживать не выше 315-320°C;
- в процессе эксплуатации катализатора поддерживать в конверторе минимальную рабочую температуру, повышая ее периодически по 3-5°C по мере отработки катализатора.

## THERMODYNAMICS OF ADSORPTION STUDIED BY IR SPECTROSCOPY

**Kondrat'eva E.V., Yanko V.S.\*, Tsyganenko A.A.\***

St. Petersburg State University, \*V.A.Fock Institute of Physics, 198504, St.Petersburg, Russia  
[tsyg@photonics.phys.spbu.ru](mailto:tsyg@photonics.phys.spbu.ru)

Vibrational spectroscopy is widely used for establishing the structure of adsorbed species and the nature of surface sites. Besides, FTIR spectroscopic studies at variable temperatures provide means to measure the thermodynamic characteristics of adsorbed species, in particular for the case of reversible molecular adsorption. Pressure and temperature dependences of the intensity observed for distinct bands enable the enthalpy and entropy of adsorption to be determined for certain surface species. The isosteric heat of adsorption can be obtained from the slope of the plot of  $\ln p$  against  $1/T$  for the set of pressure and temperature values corresponding to certain surface coverage by the species when the integrated intensity of its band has the same value. Extrapolation of such a plot to zero value of  $1/T$  gives the value of  $\Delta S^\circ$ , the change of entropy of adsorbate on adsorption, which depends on the mobility of molecule in the adsorbed state.

Some systems display bistability of adsorbed state, that is the ability to be adsorbed at the same surface site in different ways. This was first demonstrated for zeolites, where CO could be bound to metal cations or OH groups via carbon or oxygen atoms. The enthalpy of adsorption  $\Delta H^\circ$ , is not the same for two such isomeric structures, the difference between two values could be obtained from the van't Hoff plot – the dependence of concentration ratio of the two species, which can be obtained from the relation of their band intensities, on the reciprocal temperature.

In the present work the above procedure was applied for the analysis of spectral data for CO adsorbed on silica and on some zeolites. The low-frequency CO stretching vibration band at  $2138\text{ cm}^{-1}$  reveals a comparatively small  $\Delta S^\circ$  value that could be due to rotational mobility of molecules, which form a side-on complex with oxygen ions of siloxane bridges. Analogous form of CO adsorption was found for silicalite and alkali-metal-exchanged zeolites. For silica, this band overlaps with one more band at about  $2131\text{ cm}^{-1}$  associated with CO molecules H-bonded via oxygen atoms to silanol groups. Intensity ratio of the latter band to that at  $2154\text{ cm}^{-1}$  of CO bonded via carbon, provide the enthalpy of isomerization of about  $2\text{ kJ mole}^{-1}$ .

The geometry of surface complexes formed by CO,  $\text{N}_2$  and  $\text{H}_2$  with the cations or surface oxygen ions, as well as the estimated values of adsorption or isomerization enthalpy are consistent with those obtained from electrostatic model of a charge –quadrupole interaction.

# СИНТЕЗ НОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА НА ОСНОВЕ 2-(N-АРИЛИМИНОМЕТИЛ)ПИРРОЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ ТИТАНА

**А.И. Кочнев**

Новосибирский Государственный Университет, НИОХ СО РАН,

г. Новосибирск

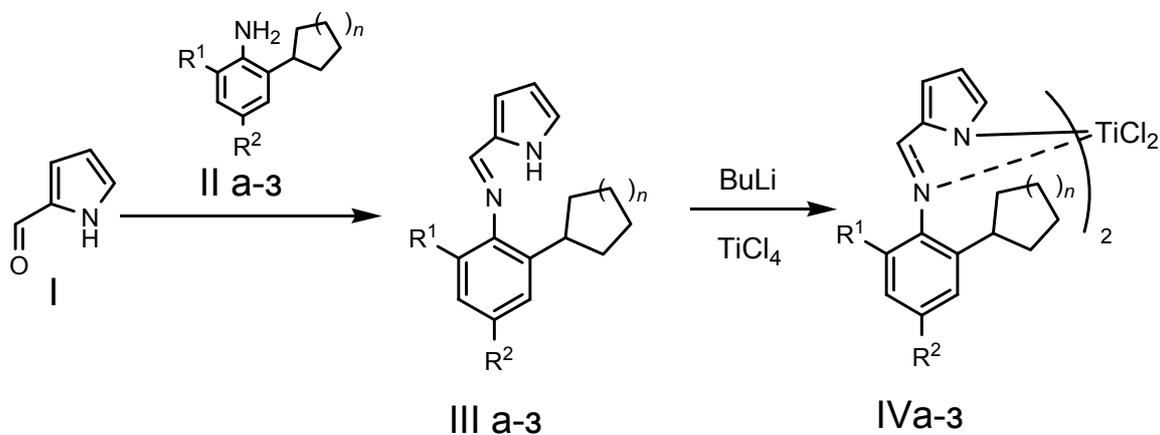
[kochnev@nioch.nsc.ru](mailto:kochnev@nioch.nsc.ru)

В нашу жизнь входит все больше материалов, полученных человеком искусственно, с помощью достижений науки и техники. Особое место занимает продукция из полимерных материалов. Проблема получения высококачественных полимеров в настоящее время остается актуальной. В последние десятилетия XX века усилия многих ученых были направлены на изучение реакции полимеризации олефинов, катализируемой комплексами переходных металлов с различными типами лигандов.

В работах [1-4] показана перспективность структурной модификации известных катализаторов, заключающейся во введении циклических заместителей, для создания отечественных патентночистых высокоэффективных каталитических систем. Ранее показана высокая активность комплексов никеля и железа с имидами [1-4], содержащими циклический заместитель. Эти каталитические системы могут быть активны при температурах более 60 °С, тогда как в литературе приводятся данные для комнатной температуры и снижение активности при ее повышении для большинства постметаллоценовых катализаторов. Полученные комплексы Fe и Ni в данный момент проходят технологические испытания и планируется возможное использование их на отечественных предприятиях вместо катализаторов Циглера-Натта. В рамках систематического исследования влияния структурной модификации металлокомплексов на их каталитическую активность с целью распространения этого подхода на структуры другого типа были синтезированы ряды производных 2-[(2-R<sup>1</sup>-4-R<sup>2</sup>-6-циклоалкилфенил)-метил]пиррола, поскольку в литературе имеются сведения о высокой активности хелатных титановых комплексов с производными 2-[(алкилфенилимино)-метил]пиррола.

2-(N-арилиминометил)пиррольные комплексы титана, отличающиеся наличием циклоалкильного заместителя в орто-положении к иминному атому азота, получали по

схеме, включающей формилирование пиррола по Вильсмаеру–Хааку [5], взаимодействие 2-формил-пиррола с о-циклоалкиланилинами, депротонирование лиганда с последующей обработкой литиевой соли лиганда тетрахлоридом титана.



$R_1=R_2=H$ ,  $n=1$  (а),  $R_1=Me$ ,  $R_2=H$ ,  $n=1$  (б),  $R_1=R_2=Me$ ,  $n=1$  (в),  $R_1=\text{цикло-}C_5H_9$ ,  $R_2=H$ ,  $n=1$  (г)  
 $R_1=R_2=H$ ,  $n=2$  (д),  $R_1=Me$ ,  $R_2=H$ ,  $n=2$  (е),  $R_1=R_2=Me$ ,  $n=2$  (ж),  $R_1=\text{цикло-}C_6H_{11}$ ,  $R_2=H$ ,  $n=2$  (з)

Синтезированные лиганды и комплексы на их основе охарактеризованы совокупностью аналитических и спектральных данных.

В результате проведенного исследования нами подобраны условия препаративного получения пирролиминных лигандов и комплексов титана на их основе.

### Литература

- [1] Иванчева Н.И., Бадаев В.К., Олейник И.И., Иванчев С.С., Толстиков Г.А. // Доклады РАН. 2000. Т. 374. № 5. С. 648.
- [2] Иванчев С.С., Толстиков Г.А., Бадаев В.К., Иванчева Н.И., Олейник И.И., Серушкин М.И., Олейник И.В. // Высокомол. соед. (А). 2001. Т. 43. Вып. 12. С. 2053.
- [3] Иванчев С.С., Толстиков Г.А., Габутдинов М.С., Кудряшов В.Н., Олейник И.И., Иванчева Н.И., Бадаев В.К., Олейник И.В. Пат. 2194056 (2002). РФ // Б. И. 2002. № 34.
- [4] Иванчев С.С., Толстиков Г.А., Бадаев В.К., Иванчева Н.И., Олейник И.И., Хайкин С.Я., Олейник И.В. // Высокомол. соед. (А). 2002. Т. 44. Вып. 9. С. 1478.
- [5] Silverstein R.M., Ryskiewicz E.E., Willard C. // Organic Syntheses, Col. Vol. 4, 831

## ФОРМИРОВАНИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ НИКЕЛЕВЫХ АРМИРОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИИ ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА

**Кузин Н. А., Кириллов В. А., Данилова М. М., Сабилова З. А.,  
Рудина Н. А., Сапутина Н.Ф.**

Институт катализа им. Борескова СО РАН, Новосибирск

*E – mail: [sabirova@catalysis.nsk.su](mailto:sabirova@catalysis.nsk.su)*

Топливные элементы в настоящее время рассматриваются как один из перспективных экологически чистых источников энергии для электростанций, космических объектов, транспорта. Во многих странах ведутся работы по разработке топливных элементов, в которых осуществляется электрохимическое окисление водорода, получаемого в процессе паровой конверсии метана или другого углеводородного топлива. Для осуществления эндотермической реакции паровой конверсии метана необходим подвод тепла в зону реакции от внешнего источника, которым может быть экзотермическая реакция окисления анодных газов топливного элемента, содержащего до 20 % водорода. Одним из подходов к решению данной задачи является применение каталитических реакторов-теплообменников, совмещающих каталитическую и теплообменную поверхности. Основной задачей, возникающей при приготовлении каталитически активных теплообменных поверхностей, является формирование теплопроводного каталитического слоя на металлической поверхности.

Целью данной работы является изучение особенностей формирования никелевых композитных армированных катализаторов и изучение их каталитических свойств, а также выяснение возможности применения их в каталитическом реакторе – теплообменнике, совмещающем по теплу эндотермическую реакцию паровой конверсии метана с экзотермической реакцией окисления водорода.

Для приготовления армированных катализаторов была применена методика, состоящая в нанесении на армирующую сетку из нержавеющей стали смеси компонентов, содержащей порошок никеля и измельченного промышленного катализатора НИАП – 18 или ГИАП – 3, с добавкой оксида хрома в органическом клее с последующим спеканием в вакуумной печи при 760° С. Варьирование соотношения исходных компонентов показало, что катализатор с оптимальными характеристиками имеет состав: 84,0 вес. % Ni; 12,5 вес. % промышленного катализатора; 3,5 вес. % Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Доля каталитического слоя в приготовленных армированных катализаторах

составила 60%. По данным РФА в композитном катализаторе на основе НИАП – 18 присутствуют фазы Ni,  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, в небольших количествах  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, и CaO 6Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, в композитном катализаторе на основе ГИАП – 3 - фазы Ni,  $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и в небольших количествах  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Методами ртутной порометрии, электронной микроскопии, рентгенофазового анализа и локального рентгеноспектрального анализа изучены текстурные характеристики приготовленных катализаторов. Показано, что композитные катализаторы представляют собой крупнопористый материал с корпускулярной структурой, образованный никелевой металлической матрицей, в крупных порах (15–100 мкм) которой распределяются частицы промышленного катализатора, а также агрегаты из частиц никеля и оксида хрома. Из результатов хемосорбционных измерений следует, что поверхность никелевой металлической матрицы вносит существенный вклад в общую поверхность никеля в расчете на грамм катализатора.

Приготовленные никелевые армированные катализаторы были испытаны проточно–циркуляционным методом в реакции паровой конверсии метана при атмосферном давлении,  $T = 750^{\circ}\text{C}$ , соотношении  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4 = 2$  и объемном расходе  $16800 \text{ час}^{-1}$ . Сопоставление активности в расчете на единицу веса промышленных и композитных катализаторов показало, что после 30 ч испытаний значение конверсии на композитном катализаторе превышает значение конверсии, отвечающее содержанию в нем промышленного катализатора. Активность армированных катализаторов на единицу объема уступает активности промышленных катализаторов примерно в два раза. Обнаружено увеличение величины конверсии армированных катализаторов в ходе реакции (от ~15 до ~45 %). Предполагается, что наблюдаемое повышение активности происходит вследствие восстановления никеля из трудновосстанавливаемой неактивной оксидной пленки, содержащей оксиды никеля и хрома, а также за счет модифицирования кристаллитов никеля металлическим хромом, образующимся под воздействием реакционной среды в местах контакта оксида хрома и кристаллитов никеля. После достижения максимальной активности активность армированных катализаторов оставалась стабильной при испытаниях длительностью 50 ч. Армированные катализаторы были испытаны в каталитическом реакторе – теплообменнике, совмещающем реакции паровой конверсии метана и окисления водорода. Показано, что существенных различий температур между эндо- и экзотермическими каналами нет, что свидетельствует о хорошей теплопроводности приготовленных армированных катализаторов.

*Работа выполнена при поддержке МНТЦ (проект 2291).*

## ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВНОСТИ ИНГИБИТОРА ТРИПСИНА В ЭКСТРАКТАХ СЕМЯН СОИ И СОЕОВОГО ШРОТА

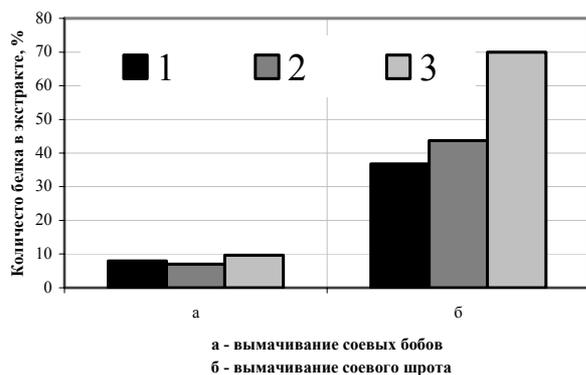
**Ламберова М. Э., Баташов Е.С., Ламберова А.А.**

Бийский технологический институт (филиал) АГТУ им. И.И. Ползунова,  
г. Бийск, Алтайский край, ул. Трофимова, 27  
*E-mail [chance@bti.secna.ru](mailto:chance@bti.secna.ru)*

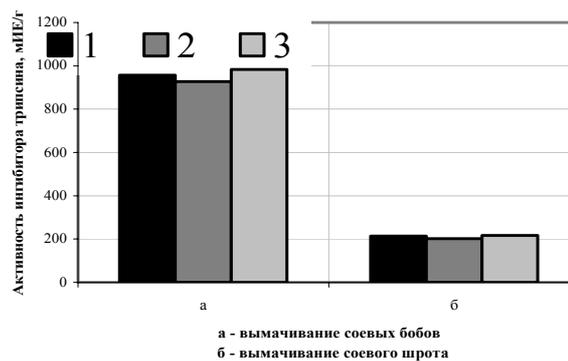
В мире выпускается 20 млн т в год соевого масла, все больше используются шроты при получении высокобелковых кормов для животноводства и продуктов глубокой переработки сои. В соевых бобах к нежелательным компонентам для человека и животных относится ингибитор трипсина, содержание которого составляет  $5,0 \div 10,0$  % от общего количества белка. Он подавляет активность трипсина при усвоении белковой пищи и кормов, поэтому при переработке сои стремятся его инактивировать термическим путем, уменьшив его активность. Однако в медицине ингибиторы ферментов используют как лекарственные средства. Среди них выделяют ингибиторы протеолитических ферментов и ингибиторы фибринолиза. Ингибитор трипсина применяют при лечении панкреатита. В сое ингибитор трипсина защищает семена при прорастании от патогенной микрофлоры.

Целью данных исследований является определение оптимальных условий экстракции ингибитора трипсина из соевых бобов и соевого шрота для дальнейшего получения, с одной стороны, хорошо усвояемых высокобелковых кормов для животноводства, с другой стороны – ингибитора трипсина для ветеринарии и медицины.

В экспериментах использовали сою сорта «Алтом» и шрот с предприятия ОАО «Бийский маслоэкстракционный завод» – отход производства соевого масла. Покоящиеся семена стерилизовали 70%-ным этанолом 5 минут, промывали дистиллированной водой. Экстракцию белковой фракции из соевых бобов и шрота проводили 0,25 %-ным раствором  $\text{NaHCO}_3$  (Рисунок 1 и 2, вариант 1), питьевой водой (вариант 2) или 0,1 н раствором  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (вариант 3). Соотношение раствора к массе покоящихся семян и шрота составляло 5:1, температура 20 °С, продолжительность вымачивания 60 часов. Количество общего белка определяли по методу Къельдаля. Во всех экстрактах соевых бобов и соевого шрота определяли активность ингибиторов протеиназ по методу Ансона, оценивая торможение гидролиза 2%-ного казеина трипсином и выражая в мИЕ (миллиингибиторные единицы) [1].



**Рис. 1** Сравнительная диаграмма количества общего белка в экстракте соевых бобов и соевого шрота



**Рис. 2** Сравнительная диаграмма активности ингибитора трипсина в экстракте соевых бобов и соевого шрота

Как видно из рисунка 1, наибольший выход белка в раствор наблюдался при вымачивании соевых бобов и особенно соевого шрота в 0,1 н растворе  $H_2SO_4$  в оптимальных условиях, установленных ранее [2].

Из рисунка 2 следует, что ингибитор трипсина в составе водорастворимой белковой фракции намного более активен в экстракте из семян сои, чем из шрота, независимо от экстрагента.

Таким образом, для получения ингибитора трипсина целесообразно использовать растворы после вымачивания соевых бобов и соевого шрота. После такой обработки без применения повышенных температур шрот более пригоден для производства высокобелковых кормов.

## Литература

1. Ламберова М.Э., Баташов Е.С. Исследование активности ингибиторов протеиназ при замачивании покоящихся семян сои // М-лы Всеросс. конф. «Лекарственные средства и пищевые БАД на основе растительного сырья».- Бийск: БТИ, 2004.- С.8-14
2. Ламберова М.Э., Баташов Е.С., Ленский М.А. Выделение и изучение ферментативных и других свойств белков сои // Сб.материалов 1-й Международной школы-конф.мол.уч. по катализу «Каталитический дизайн – от исследований на молекулярном уровне к практической реализации».-Новосибирск: Изд.ИК СО РАН, 2002.-С.225-227

## КАТАЛИТИЧЕСКАЯ КОНВЕРСИЯ ЭТИЛОВОГО СПИРТА В БЕНЗИН

**Лермонтов А.С., Мастюнина Т.Н., Бурдейная Т.Н., Третьяков В.Ф.**

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

[tretjakov@ips.ac.ru](mailto:tretjakov@ips.ac.ru)

На сегодняшний день в связи с сокращением мировых запасов нефти наиболее актуальной задачей становится поиск альтернативных источников получения традиционных моторных топлив. Одним из таких возобновляемых источников является этиловый спирт, полученный ферментацией растительного сырья. К тому же использование биоэтанола может рассматриваться как один из методов снижения эмиссии углекислого газа в атмосферу.

Процесс получения этилена и дивинила из этанола реализован в промышленности в 30-х годах. Тем не менее, работы по превращению этанола в жидкие бензиновые углеводороды появились относительно недавно. Было обнаружено, что катализаторы на основе ZSM-5 проявляют заметную активность в реакциях превращения этилового спирта в различные углеводороды. Таким образом, при переработке этанола, полученного из возобновляемого сырья, можно получить жидкий продукт, состав которого соответствует традиционному моторному топливу. Преимуществом этой смеси является то, что она не содержит серы или азота, а значит, является более экологически безопасным моторным топливом, чем бензин, полученный переработкой нефти. Поэтому целью данной работы был поиск катализаторов, одновременно активных как для дегидратации спирта и олигомеризации этилена, так и в реакциях гидрирования и изомеризации, а также подбор условий протекания реакции, необходимых для получения жидкого продукта, соответствующего по своему составу моторному топливу.

В реакции превращения этанола в углеводороды на проточной установке со стационарным слоем катализатора была изучена серия цеолитных катализаторов. Наиболее активным катализатором превращения этилового спирта в бензиновые углеводороды оказался катализатор на основе HZSM-5 с модулем Si/Al=30. Результаты превращения этанола на данном катализаторе при атмосферном давлении и различных температурах представлены в таблице 1.

Таблица 1

**Результаты превращения этанола на катализаторе HZSM-5  
(Si/Al=30, p=1 атм., расход N<sub>2</sub>=35 мл/мин, конверсия этанола = 100%)**

Температура, °С	Выход газового продукта, %	Состав газа, %			Производи- тельность по газу, л/г <sub>кат</sub> ·час	Выход УВ фр., %	Производи- тельность по УВ фр., мл/г <sub>кат</sub> ·час
		C <sub>2</sub>	C <sub>3</sub>	C <sub>4</sub>			
350	68.4	91.3	6.0	2.7	3.4	10	1.1
400	64.5	82.6	12.6	4.9	3.2	14	1.5
450	51.1	58.3	22.5	19.1	2.5	18	2.0

Жидкая фракция содержит углеводороды C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub> и представляет собой смесь насыщенных и ненасыщенных углеводородов, циклоалканов, толуола, ксилолов и других алкилзамещённых ароматических углеводородов.

При всех температурах было отмечено сильное падение селективности катализатора HZSM-5 в реакциях образования жидких углеводородов после часа реакции, вследствие зауглероживания поверхности. Более того, через 5 часов после начала реакции при 450 °С в продуктах были обнаружены только этилен и вода. Повышение давления в системе до 10 атм приводит к увеличению выхода жидкой фракции в первые минуты реакции, но также способствует быстрому падению селективности.

Введение в систему кислотных катализаторов изомеризации этилена NiSO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> или NiSO<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> способствует незначительному увеличению выхода жидкой фракции (на 5-10%), но не препятствует быстрой дезактивации. Использование чистых катализаторов NiSO<sub>4</sub>/SiO<sub>2</sub> и NiSO<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в тех же условиях приводит к образованию диэтилового эфира при 40-50% конверсии этанола. Использование в качестве катализаторов цеолитов NaY, NaX и HX приводит к образованию в основном этилена и диэтилового эфира, тогда как жидкие углеводороды присутствуют в продуктах реакции в следовых количествах.

Таким образом, показано, что переход от этанола к бензину на катализаторе HZSM-5 возможен в одну стадию. Однако быстрое падение селективности по жидким углеводородам не позволяет использовать этот метод на практике. Совместное использование HZSM-5 и гетерогенных катализаторов олигомеризации этилена не приводит к улучшению характеристик катализатора.

## МИКРОРЕАКТОРЫ ПЛАСТИНЧАТОГО ТИПА: ОСОБЕННОСТИ РЕАКЦИИ ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНОЛА

Макаршин Л.Л., Грибовский А.Г., Андреев Д.В., Николаева О.И.,  
Пармон В.Н.

Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск, Россия

*E-mail:* [makarshin@catalysis.nsk.su](mailto:makarshin@catalysis.nsk.su)

### Введение

Разработка и использование микрореакторов для производства водорода приобретает все большее значение в области топливных элементов и в микроэнергетике. Отличительными особенностями микрореакторных систем являются высокие скорости тепло- и массообмена по сравнению с традиционными реакторами с внешним нагревом. В результате по эффективности работы такие системы в 4–5 раз превосходят обычные каталитические системы.

### Экспериментальная часть

В нашей лаборатории были спроектированы и изготовлены микрореакторы с внешним нагревом для проведения эндотермических реакций. Конструкция имеет технологически удобную цилиндрическую форму и позволяет осуществлять многократную сборку и разборку реактора. Внутри реактора находятся микроканальные пластины. Исследовались микрореакторы с микроканальными пластинами из нержавеющей стали и алюминия. Для изготовления микроканальных пластин использовалась электрохимическая обработка и лазерное гравирование. В результате были получены пористые пластины из нержавеющей стали и пластины из алюминия.



Реакция паровой конверсии метанола ( $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{H}_2 + \text{CO}_2$  и  $\text{CO}_2 + \text{H}_2 \leftrightarrow \text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ ) проводилась в обычном реакторе (кварцевая трубка диаметром 6 мм) с закрепленным слоем катализатора и в микрореакторах различного типа с использованием промышленных катализаторов синтеза метанола СНМ-1 (CuO-53% ZnO-24% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-5%) и ИК-4-26 (CuO-46% ZnO-39%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-15%).

## Результаты

Из рисунка видно, что для одинакового отношения массы катализатора к скорости потока реакционной смеси  $W/F$  в микрореакторах большая степень конверсии метанола достигается при значительно больших значениях входного потока метанола, чем в обычном реакторе. Этот факт является следствием того, что в микрореакторных системах реализуются условия при которых зерно катализатора работает

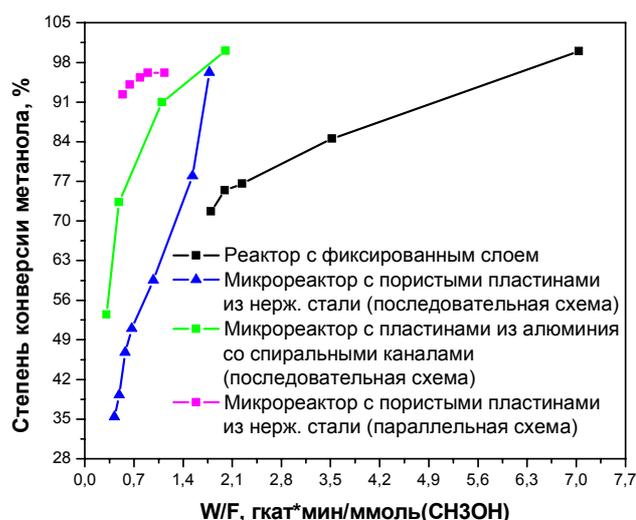
значительно лучше, чем в обычном неподвижном слое. Высокая теплопроводность пластин и субмиллиметровые размеры каналов обеспечивают высокие значения величин тепло- и массопереноса. Помимо этого в каналах реализуется более равномерное распределение газового потока по скоростям, а следовательно, и по временам контакта. Эффективность работы микрореактора также зависит от способа обтекания микроканальных пластин газовым потоком. Эксперименты на микрореакторах с пластинами из пористой нержавеющей стали и с алюминиевыми пластинами из нержавеющей стали показали, что параллельная схема обтекания пластин является наиболее предпочтительной по сравнению с последовательной.

Для топливных элементов (ТЭ) очень важно содержание  $CO$  на входе, поскольку при большом содержании значительно сокращается срок службы платиновых электродов ТЭ. Поэтому важно, насколько сдвинуто влево равновесие второй реакции (реакции сдвига водяного пара). Нами показано, что за счет снятия диффузионного ограничения, уровень  $CO$  на выходе микрореактора меньше по сравнению с обычным реактором с закрепленным слоем катализатора.

## Выводы

1. В микрореакторных системах для получения водорода реализуются большие скорости тепло- и массопереноса по сравнению с обычными реакторами, в результате чего зерно катализатора работает более полно. Также в микрореакторных системах обратная реакция сдвига водяного пара происходит менее эффективно, в результате чего уменьшается содержание  $CO$  на выходе.

2. Наиболее эффективными из изученных нами являются микрореакторы, в которых реализуется параллельная схема обтекания пластин потоком газа. Это связано с тем, что глубокое превращение метанола в водород происходит за короткие времена. Следовательно, микрореакторы, содержащие большое количество относительно коротких каналов, работают более эффективно.



## ПОВЕДЕНИЕ РУТЕНИЕВОЙ КРАСНОЙ В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ В АВТОКЛАВНЫХ УСЛОВИЯХ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

**Мальчиков Г.Д., Фесик Е.В.**

Самарский государственный аэрокосмический университет

им. акад. С.П. Королева, Самара, Россия

*E-mail: [chem@ssau.ru](mailto:chem@ssau.ru)*

В автоклавных условиях при температурах 190–210°C аммиачнохлоридные комплексы платиновых металлов необратимо восстанавливаются по уравнению реакции:



где M – Pt, Pd, Rh, Ir

Авторы [1,2] указывают на широкий диапазон целевых технических характеристик материалов, которые могут быть получены предлагаемым способом для многих возможных областей применения: гетерогенный катализ, защитные и электропроводящие покрытия, материалы микроэлектроники и др.

Представляют интерес исследования поведения водных растворов аммиакатов рутения при различных температурах. Объектом исследования была выбрана растворимая аммиачнохлоридная комплексная соль рутения – «рутениевая красная»  $[Ru_3O_2(NH_3)_{14}]Cl_6 \cdot 4H_2O$ , полученная по методикам [3,4].

В настоящей работе сообщаются первые результаты изучения поведения рутениевой красной в щелочном растворе при повышенных температурах (автоклавный термолиз).

Соль помещали в водный щелочной раствор и выдерживали в автоклаве при температуре выше 150°C в течение 150 минут. Методика повторяла [1,2]. Методами пикнометрии и рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) изучен черный осадок (порошок), полученный в результате процесса автоклавного термолиза. Показано, что продукт представляет собой металлический рутений. На основании экспериментальных результатов можно предположить следующее уравнение реакции:



Термогравиметрические исследования показали, что твердофазные термопревращения рутениевой красной также протекают до металлического рутения.

### Литература

1. Мальчиков Г.Д., Тимофеев Н.И., Богданов В.И., Расщепкина Н.А., Тупикова Е.Н. // Поведение водных растворов галогенаминовых комплексов благородных металлов в автоклавных условиях // Производство и эксплуатация изделий из благородных металлов, УОРАН, Екатеринбург, 1997, с.125-133.
2. Коваленко Н.Л., Мальчиков Г.Д., Кожуховская Г.А. // Ж. неорг. химии, 1981. Т. 26. №8. с.2127-2177; Там же, 1985. Т. 30. №4. с. 1002-1007; Там же, 1987. Т. 32, №7. С. 1616-1621.
3. Брауэр Г. Руководство по неорганическому синтезу М., «Мир», т.5., 1985.
4. Синтез комплексных соединений металлов платиновой группы: справочник, М, «Наука», 1964.

## ИЗУЧЕНИЕ ПРИРОДЫ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ СО НА ГРАНИ Pt(410) МЕТОДОМ ИЗОТОПНОЙ МЕТКИ $^{18}\text{O}_2$ И ТПР

**Матвеев А. В., Городецкий В. В., <sup>1</sup>Weststrate C. J., <sup>1</sup>Bakker J. W.,  
and <sup>1</sup>Nieuwenhuys B. E.**

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

<sup>1</sup>Leiden Institute of Chemistry, Leiden,

The Netherlands

[matveev@catalysis.nsk.su](mailto:matveev@catalysis.nsk.su)

Изучение механизма реакции окисления СО при  $T < 300$  К на металлах платиновой группы представляется необходимым этапом в решении проблемы синтеза активных низкотемпературных металлических катализаторов для удаления примесей СО в отходящих газах. Согласно данным ТПР [1], на грани Pt(111) в интервале температур  $100 \div 400$  К реакция атомарного кислорода с СО ( $\text{O}_{\text{адс}} + \text{CO}_{\text{адс}} \rightarrow \text{CO}_2$ ) протекает с выделением одиночного пика  $\text{CO}_2$  при  $T \approx 320$  К, тогда как реакция  $\text{CO}_{\text{адс}}$  с молекулярной формой кислорода  $\text{O}_{2\text{адс}}$  сопровождается появлением дополнительного пика  $\text{CO}_2$  при температуре  $\approx 150$  К. Предполагается, что в момент диссоциации молекул  $\text{O}_{2\text{адс}}$  при 150 К на поверхности платины происходит образование активных, т.н. «горячих» атомов кислорода, реагирующих с молекулами  $\text{CO}_{\text{адс}}$  при низких температурах [1]. Другое объяснение, основанное на теоретических расчетах [2], связывает эффект низкотемпературного окисления СО при 150 К с уменьшением величины  $E_{\text{акт}}$  реакции вследствие изменения типа координации и энергии связи адсорбированных атомов кислорода под воздействием слоя молекул  $\text{CO}_{\text{адс}}$ .

Цель данной работы состоит в исследовании механизма низкотемпературной реакции  $\text{O}_{\text{адс}} + \text{CO}_{\text{адс}} \rightarrow \text{CO}_2$  на грани Pt(410) методами ТПР и изотопной метки  $^{18}\text{O}_2$ .

*Адсорбция  $\text{O}_2$  и СО.* Согласно данным ТДС, в ходе нагревания адсорбированного при  $T_{\text{адс}} = 100$  К слоя кислорода, наблюдается как десорбция молекулярного кислорода в виде пика при 150 К, так и рекомбинация атомарных форм кислорода в виде двух пиков  $\text{O}_2$  при 655 и 800 К. ТД-спектр молекулярно адсорбированного слоя  $\text{CO}_{\text{адс}}$  характеризуется одиночным пиком при 515 К.

*Реакция  $\text{O}_{\text{адс}} + \text{CO}_{\text{адс}}$ .* В начале каждого эксперимента на чистой поверхности грани Pt(410) при 100 К проводили адсорбцию кислорода (экспозиция 0.1 L) с последующим удалением молекулярного кислорода прогревом в вакууме до 220 К. На рис. 1 приведены спектры ТПР при нагревании смешанного слоя атомов кислорода  $\text{O}_{\text{адс}}$

и адсорбированных молекул CO. При начальном покрытии CO (100 К, экспозиция 1 L, нижняя кривая) в спектре ТПР наблюдается одиночный пик CO<sub>2</sub> при T ≈ 300 К. Увеличение θ<sub>CO</sub> (100 К, экспозиция 5 L) приводит к появлению низкотемпературных пиков CO<sub>2</sub>. Дальнейшее резкое смещение пиков CO<sub>2</sub> в область низких температур: от 300 К до 150 К было достигнуто введением в систему парциального давления CO до величины P = 2×10<sup>-7</sup> мбар. Полученные результаты однозначно свидетельствуют об эффекте сильного воздействия слоя молекул CO<sub>адс</sub> на реакционную способность атомов кислорода, что инициирует протекание низкотемпературной реакции CO<sub>адс</sub> + O<sub>адс</sub> с образованием молекул CO<sub>2</sub> при 150 К.

#### Изотопная метка <sup>18</sup>O<sub>2</sub>.

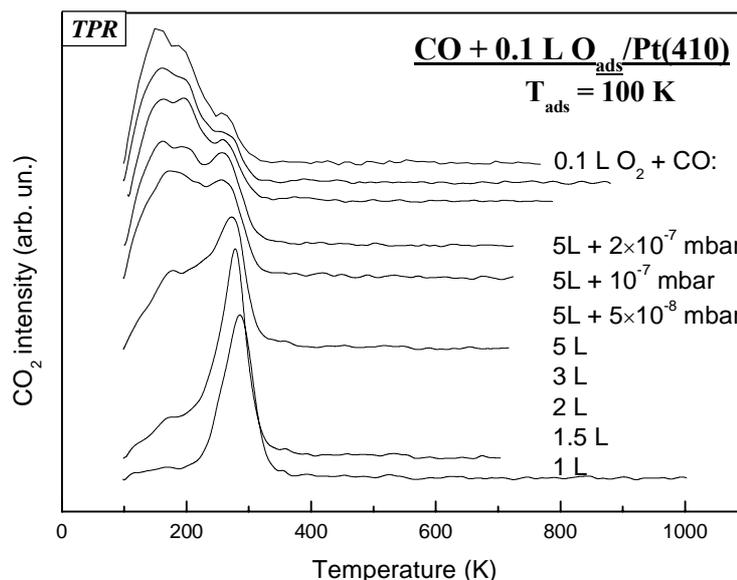
Для выяснения возможности осуществления реакции с участием молекулярной формы адсорбированного кислорода O<sub>2адс</sub> нами были проведены эксперименты с изотопной меткой <sup>18</sup>O<sub>2</sub>. После создания на поверхности платины при 100 К смешанного слоя атомов кислорода <sup>16</sup>O<sub>адс</sub> и адсорбированных молекул CO, в систему дополнительно вводили изотоп кислорода <sup>18</sup>O<sub>2</sub> до величины P = 2×10<sup>-7</sup> мбар. Предполагалось, что атомы кислорода, образующиеся в момент диссоциации молекул <sup>18</sup>O<sub>2</sub> на свободных активных центрах поверхности, являются высокореакционноспособными и реагируют с молекулами CO при T < 200 К.

Исследования показали, что в условиях эксперимента образования низкотемпературных пиков C<sup>16</sup>O<sup>18</sup>O в спектрах ТПР не происходит, что свидетельствует об отсутствии реакции между молекулярными формами кислорода и CO.

#### Литература

- [1] G. Ertl, Adv. Catal. 45 (1990) 1  
 [2] A. Alavi, P. Hu, T. Deutch, P.L. Silvestrelli, J. Hutter, Phys. Rev. Lett. 80 (1998) 3650

Работа поддержана грантами РФФИ № 05-03-32971 и NWO № 047-015-002.



**Рис. 1.** Последовательность смещения пика образования молекул CO<sub>2</sub> в область низких температур при постоянном начальном покрытии θ<sub>O</sub> (100 К, 0.1 L O<sub>2</sub>) в зависимости от величины θ<sub>CO</sub>.

## DEVELOPMENT AND OPTIMIZATION OF TOTAL OXIDATION CATALYSTS FOR MICROSTRUCTURED REACTORS

**E.V. Matus<sup>1</sup>, L.T. Tsikoza<sup>1</sup>, I.Z. Ismagilov<sup>1</sup>, E.M. Michurin<sup>1</sup>, V.V. Kuznetsov<sup>1</sup>,  
E.V. Rebrov<sup>2</sup>, R.P. Ekature<sup>2</sup>, M.A. Kerzhentsev<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, pr. Akademika Lavrentieva, 5,  
Novosibirsk, 630090, Russia

<sup>2</sup>Eindhoven University of Technology, P.O. Box 513, 5600 MB  
Eindhoven, The Netherlands

*E-mail: [matus@catalysis.nsk.su](mailto:matus@catalysis.nsk.su)*

Microstructured reactor (microreactor) technology creates opportunities for the development of miniature chemical devices, in which several unit operations are integrated. The microreactors are usually made of microstructured solid materials (stainless steel, aluminum and others). They have the reaction channels with diameters of the order of 50–500  $\mu\text{m}$ , the length of about 1-10 cm, and have an inherently large surface-to-volume ratio (10000–50000  $\text{m}^2/\text{m}^3$ ). These properties offer clear advantages such as high mass and heat transfer rates, which are beneficial for attaining the required selectivities and conversions, and enable optimum control of temperature and residence time. Microreactors also have a low hold-up, resulting in an excellent controllability, small safety risks, and low environmental impact. This makes the microreactors specifically suitable for highly exothermic reactions, short contact time reactions, and for the on-demand and safe production of toxic and hazardous chemicals [1,2].

The main goal of this work was development and optimization of preparation methods for active and stable catalysts of total hydrocarbons oxidation in a microreactor. The microstructured plates were made by the spark erosion technique from AlMgSiCu-alloy (94% Al) because of its high thermal conductivity, suitable thermal stability and mechanical properties [3]. The porous  $\text{Al}_2\text{O}_3$  support for catalyst was produced by anodic oxidation of the AlMgSiCu-alloy in 3.5 wt.% oxalic acid solution at 1-2°C. The thickness of porous  $\text{Al}_2\text{O}_3$  layer is close to 30  $\mu\text{m}$  [3]. The Cu-Cr oxide and Pt-systems were chosen as suitable catalytic coatings on microstructured plates for total oxidation reactions. Preliminary experiments with granulated catalysts and flat  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$  plates also were carried out.

The synthesis of Cu-Cr oxide coatings was done by impregnation of plates with the aqueous solution of copper bichromate. The optimization of concentration of copper bichromate solution, duration and number of impregnations was carry out. The impregnation method and deposition by sorption were used for platinum catalytic coatings synthesis. The optimal concentration of chloroplatinic acid solution, temperature and duration of the calcination, conditions of Pt reduction by hydrogen gas or Na formate were found. The coatings were characterized by

chemical analysis, X-ray microprobe analysis, CO chemisorption, SEM, XPS, ESDR. According to the X-ray microprobe analysis the preparation method provides uniformity of metal (Cu, Cr or Pt) distribution along  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$  plates.

The catalytic activity of supported Cu-Cr oxide and Pt catalysts was tested in butane oxidation as the model reaction. The experiments on  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  oxidation were performed in a flow fixed catalyst bed reactor at initial concentration 0.2% vol.  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  in air, GHSV  $120000 \text{ h}^{-1}$  calculated on a volume of the  $\text{Al}_2\text{O}_3$  layer, in the temperature range 200 – 500°C.

It was shown that the activity of supported Cu-Cr oxide and Pt catalysts on flat  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$  plates was superior to those of granulated catalysts (Fig. 1).

The activity of supported Cu-Cr oxide and Pt catalysts on microstructured plates is similar to activity of supported Cu-Cr oxide and Pt catalysts on flat  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$  plates, and it was stable during 40 hours of continuous run.

The authors are grateful to Prof. Z.R. Ismagilov, Dr. M.H.J.M. de Croon and Prof. J.C. Schouten for the comments and discussions.

This work was financially supported by project NWO-RFBR «Microstructured Catalytic Reactors for Oxidation of Unsymmetrical Dimethylehydrazine» 03-03-89004-NWO\_a

### Литература

1. E.V. Rebrov, S.A. Duinkerke, M.H.J.M. de Croon, J.C. Schouten. *J. Chem. Eng.* 93 (2003) 201–216
2. E.R. Delsman, M.H.J.M. de Croon, G.J. Kramer, P.D. Cobden, Ch. Hofmann, V. Cominos. *J. Chem. Eng.* 101 (2004) 123–131
3. I.Z. Ismagilov, R.P. Ekatpure, E.V. Matus, E.V. Rebrov, M.H.J.M. de Croon, L.T. Tsykoza, S.R. Khairulin, M.A. Kerzhentsev, J.C. Schouten. ICOSCAR-2, Delft, The Netherlands, 16-19 October, 2005. (accepted).

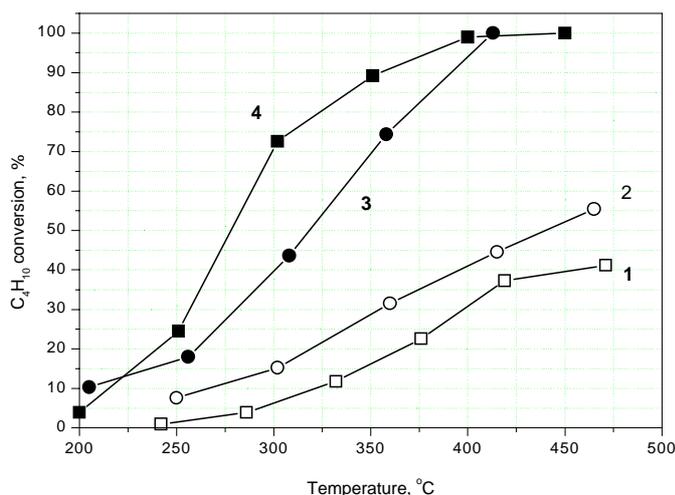


Fig. 1. Conversion in butane oxidation on supported Cu-Cr oxide and Pt catalysts:

- 1 - Pt catalyst on granulated  $\text{Al}_2\text{O}_3$  support;
- 2 - Cu-Cr oxide catalyst on granulated  $\text{Al}_2\text{O}_3$  support;
- 3 - Cu-Cr oxide catalyst on flat  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$  support;
- 4 - Pt catalyst on flat  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Al}$  support.

## МЕТОДЫ РЕГУЛИРОВАНИЯ ВТОРИЧНОЙ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ У ГРАНУЛ ЦЕОЛИТОВ ТИПА А БЕЗ СВЯЗУЮЩЕГО

**Махаматханов Р.А., Павлов М.Л., Патрикеев В.А.**

Институт нефтехимии и катализа РАН (Уфа)

*E-mail:* [rest@mail.ru](mailto:rest@mail.ru)

Изучены следующие варианты регулирования характеристик вторичной пористой структуры гранулированного цеолитсодержащего адсорбента Na – БС, производство которого освоено на заводе катализаторов:

- изменение содержания каолина КЭ-3 и порошкообразного NaA на стадии формовки гранул;
- введение при формовке гранул добавок, выгорающих при прокатке (крахмал, карбаметилцеллюлоза, поливиниловый спирт);
- изменение режима кристаллизации.

Установлено, что при синтезе цеолитсодержащих адсорбентов NaA – БС параметры вторичной пористой структуры (объем и распределение пор по радиусу, удельная поверхность) определяются, в основном, содержанием цеолитобразующего компонента (метакаолина).

Показано, что для формирования цеолитсодержащих адсорбентов NaA–БС и КА-БС, применяемых для осушки газов с динамической емкостью по парам воды не менее 170,0 и 150,0 мг/см<sup>3</sup>, соответственно, содержание каолина КЭ-3 в смеси для формовки гранул может достигать 70,0% мас. Для синтеза цеолитсодержащих адсорбентов NaA – БС с развитой вторичной пористой структурой, которая необходима для очистки газов от сернистых соединений, содержание каолина не должно превышать 30,0%мас.

Обнаружено, что для увеличения вторичной пористой структуры цеолитсодержащего адсорбента NaA-БС из изученных выгорающих добавок наиболее эффективен поливиниловый спирт в количестве до 5,0% от массы формуемой смеси. Увеличение пористости происходит, в первую очередь, за счет формирования макропор.

Показано, что добавка поливинилового спирта в количестве до 7% мас. при формовке гранул из чистого каолина позволяет сформировать весьма развитую вторичную пористую структуру, которая способствует превращению при кристаллизации в щелочном растворе до 82% метакаолина в цеолит NaA.

Показано, что в алюминатных растворах кристаллизация метакаолина, содержащегося в гранулах, сформованных из порошкообразного цеолита NaA и каолина, протекает с большими скоростями, чем в щелочных растворах. Различия в скоростях особенно проявляются при содержании в гранулах до кристаллизации цеолита NaA ~ 30% мас. и менее.

Обнаружено, что при кристаллизации в щелочных растворах гранул, содержащих метакаолина не менее 70,0% мас., формируется более развитая вторичная пористая структура, чем при их кристаллизации в алюминатных растворах.

## ГИДРОКСОКОМПЛЕКСЫ ПАЛЛАДИЯ КАК ПРЕДШЕСТВЕННИКИ АКТИВНОГО КОМПОНЕНТА КАТАЛИЗАТОРОВ

**Махинова Ю.В., Бельская О.Б., Дуплякин В.К.**

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН г. Омск,

*E-mail: [mahinova5@mail.ru](mailto:mahinova5@mail.ru)*

Приготовление палладийсодержащих катализаторов базируется на использовании в качестве предшественника активного компонента кислых растворов хлоридных комплексов палладия (II), что ведет к ряду экологических проблем и неконтролируемому гидролизу комплекса на поверхности носителя. Использование гидроксокомплексов палладия (II) позволяет избежать вышеперечисленных недостатков. В настоящее время большое внимание уделяется изучению молекулярных аспектов нанесения гидроксокомплексов палладия на углеродные носители [1]. Данная работа посвящена изучению системы гидроксокомплексов палладия (II) – оксид алюминия, которая является перспективной в реакциях превращения углеводородов.

В работе предложен новый метод синтеза гидроксокомплексов палладия в качестве предшественника непосредственно на поверхности оксида алюминия. Метод заключается в осуществлении поверхностного гидролиза предварительно закрепленного хлоридного предшественника под действием высоких температур. Новизна подхода поверхностного термического синтеза состоит в том, что, в отличие от щелочного гидролиза, исключается введение посторонних ионов в катализатор.

Для успешного решения задачи создания высокодисперсных палладиевых катализаторов было решено несколько принципиальных проблем:

- Изучены и оптимизированы параметры синтеза ПГК палладия (II).
- Методами ЭСДО (рис. 1), ДТГ, РФА и ИК-спектроскопии изучено протекание гидролиза хлоридных комплексов палладия (II) в растворе и на поверхности оксидного носителя.
- Изучено влияние условий на прочность закрепления комплексов палладия на поверхности оксида алюминия. Прочность закрепления комплексов палладия изучали методом градиентного элюирования (рис.2), заключающимся в удалении с поверхности носителя адсорбированных комплексов палладия, различающихся прочностью закрепления на оксиде алюминия при постоянном увеличении десорбирующей силы элюента.

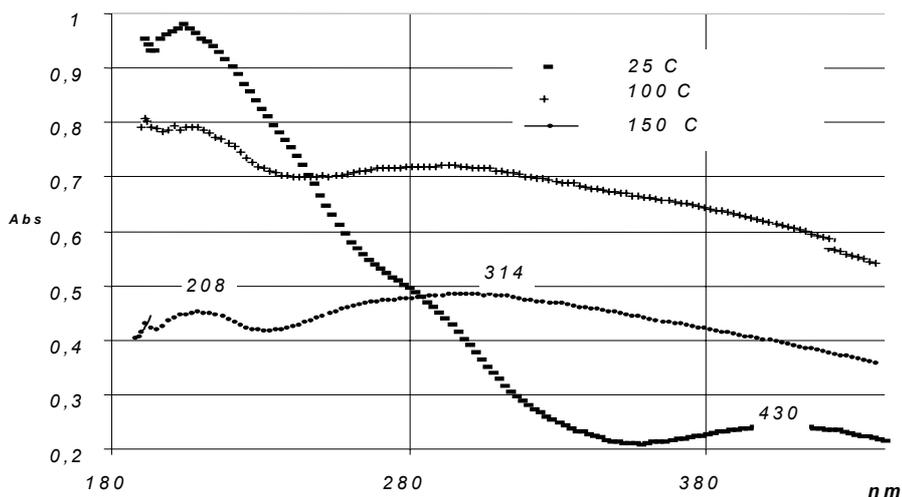


Рис. 1. Влияние температуры на состав закрепленного комплекса палладия (II)

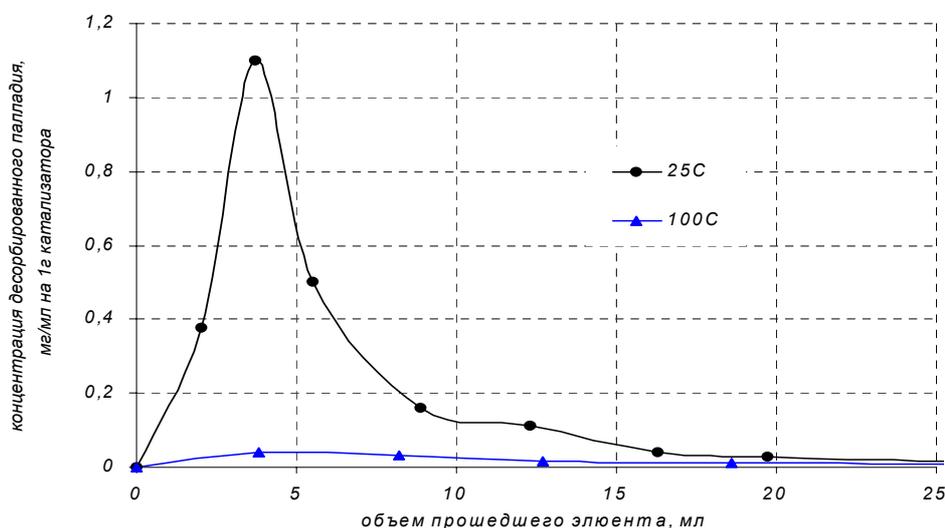


Рис. 2. Влияние температуры на прочность закрепления комплексов палладия (II)

Таким образом, предложенный синтез гидроксокомплексов палладия через поверхностный гидролиз приводит к прочному взаимодействию Me-носитель на стадии закрепления предшественника.

Стабилизация предшественника на носителе позволит избежать процессов, приводящих к спеканию палладия, и получать дисперсные каталитические системы.

### Литература

1. Симонов П.А., Троицкий С.Ю., Лихолобов В.А., Кинетика и Катализ, 2000 №2, с. 281-297.

## НОВЫЙ ПОДХОД К ОЧИСТКЕ ВОДЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕАКЦИИ ФЕНТОНА

Махоткина О.А.<sup>1</sup>, Кузнецова Е.В.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Новосибирский Государственный Университет, ИК СО РАН

<sup>2</sup>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

[Selena142@ngs.ru](mailto:Selena142@ngs.ru)

Бурное развитие химической промышленности и сельского хозяйства за последние полвека привело к значительному загрязнению водной окружающей среды соединениями, которые ранее были неизвестны в природе. Например, сейчас ежегодно выпускается 250000 новых наименований химикатов [1], при этом такие важные вопросы, как возможные продукты превращения этих химикатов в естественной среде, долгосрочное влияние химикатов и их продуктов на живые организмы не подвергаются тщательному изучению, и последствия их применения трудно предсказать. Поэтому актуальной задачей на сегодняшний день является разработка универсальных методов деструкции техногенных загрязнителей.

Данная работа посвящена изучению возможностей цеолита FeZSM-5 в обезвреживании водных растворов токсичных органических загрязнителей на примере реакции полного окисления несимметричного диметилгидразина (НДМГ или гептила) пероксидом водорода. Гептил до недавнего времени широко применялся в ракетно-космических системах в качестве эффективного ракетного топлива. Однако одним из стабильных продуктов окисления НДМГ кислородом воздуха при попадании гептила в почву или воду является N-нитрозодиметиламин (НДМА), который проявляет сильнейшие канцерогенные и мутагенные свойства. В грунтовой воде вблизи военных баз, где использовался гептил, концентрация НДМА в десятки тысяч раз превышает ПДК. Поэтому важнейшей задачей при выборе метода обезвреживания водных растворов НДМГ является недопущение образования нитрозодиметиламина. Наиболее перспективным методом деструкции гептила и его продуктов в воде является реакция Фентона ( $(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2)$ ). Данный метод относится к Передовым Окислительным Технологиям (Advanced Oxidation Processes, иначе AOPs), который не дает побочных продуктов восстановления, активно минерализует большинство органических примесей в мягких условиях. Однако гомогенная реакция Фентона имеет хорошо известные недостатки: узкий диапазон рабочих pH ( $\text{pH} > 3$ ), дезактивация в присутствии комплексообразующих веществ и загрязнение обрабатываемых растворов ионами железа. В данной работе вместо гомогенной системы Фентона предлагается

использовать гетерогенный Fe-содержащий цеолит FeZSM-5, который не загрязняет раствор ионами железа, активен в широком диапазоне pH, не дезактивируется в присутствии веществ, образующих прочные комплексы с ионами железа. Кроме того, в процессах очистки воды твердофазные катализаторы имеют ряд преимуществ по сравнению с гомогенными системами, такие как легкость отделения катализатора от реакционной смеси, возможность многократно повторно использовать катализатор и, в случае необходимости, регенерировать его.

В работе разработаны оптимальные методы качественного и количественного определения НДМГ и продуктов его окисления в присутствии окислителя -  $H_2O_2$ . Определены адсорбционные свойства цеолита FeZSM-5 относительно  $H_2O_2$ , НДМГ и НДМА. Изучены зависимости скорости окисления НДМГ от массы катализатора и от начальных концентраций НДМГ и  $H_2O_2$  при 25 °С. Найдена наблюдаемая энергия активации реакции окисления НДМГ пероксидом водорода на FeZSM-5:  $E_{набл.} = 41 \pm 2$  кДж/моль. Изучено влияние pH суспензии цеолита FeZSM-5 на скорость реакций разложения  $H_2O_2$  и окисления НДМГ пероксидом водорода. Оказалось, что цеолит активен в разложении  $H_2O_2$  в широком диапазоне начальных pH (1÷12). Минимальное мольное отношение окислителя к окисляемому органическому субстрату ( $H_2O_2$ /НДМГ) в суспензии цеолита равно 70. Таким образом, КПД реакции окисления НДМГ в системе FeZSM-5/ $H_2O$  составляет 12.5 %, что значительно превышает КПД окисления в гомогенной системе Фентона [2]. Таким образом, помимо вышеперечисленных преимуществ предлагаемый метод позволяет значительно увеличить эффективность использования пероксида водорода в реакциях обезвреживания водных растворов органических соединений. Среди конечных продуктов реакции зафиксирована муравьиная кислота и предполагается образование N-гидрокси-N-метил-метанамина и нитрометана, которые подвергаются полной минерализации при повторном добавлении  $H_2O_2$  в реакционную смесь. Следует отметить, что присутствие чрезвычайно токсичного N-нитрозодиметиламина не обнаружено.

*Работа выполнена при поддержке программы Финской Академии Наук "Russia in Flux" project №208134 и гранта CRDF NO-008-X1.*

## **Литература**

- 1 В.Эйхлер. Пища и яды в нашей жизни. 1993 (W.Eichler. Umweltgifte in unserer nahrung und uberall).
- 2 David L. Sediak and Anders W. Andren. *Environ. Sci. Technol.*, Vol. 25, No.4.1001

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СМЕСЕЙ КАТИОННОГО (C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>ТАБ) И НЕ ИОННОГО (PLURONIC P123) ПАВ ДЛЯ СИНТЕЗА МЕЗОПОРИСТЫХ МЕЗОФАЗ НА ОСНОВЕ SiO<sub>2</sub>

**Мельгунова Е.А., Малышев М.Е., Шмаков А.Н., Мельгунов М.С.**

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

[Melena@catalysis.ru](mailto:Melena@catalysis.ru)

Мезопористые мезофазные материалы (МММ) – новый класс пористых неорганических материалов, имеющих дальний порядок при отсутствии ближнего. В этих материалах имеются строго калиброванные поры нанометрового диаметра, упорядоченные в гексагональную или кубическую структуру. Эти материалы получают при взаимодействии водо-растворимых форм SiO<sub>2</sub> с поверхностно-активными веществами (ПАВ). В полярных средах ПАВ самоорганизуются в упорядоченные мицеллы, при этом ионы силиката встраиваются в их структуру и полимеризуются. После удаления органического каркаса, заданная мицеллами структура сохраняется.

Для устранения стерических затруднений при использовании МММ в химических реакциях необходимы материалы с различными диаметрами пор. Традиционные методы варьирования диаметров мезопор заключаются в использовании молекул ПАВ, имеющих различные размеры, или добавлением гидрофобных органических растворителей, концентрирующихся в гидрофобной части мицелл, за счет чего эта часть мицелл разбухает. В первом случае для каждого конкретного размера пор требуются конкретные (различные) ПАВ, что удорожает материал. Во втором случае при добавлении органических растворителей происходят нарушения структуры.

Нами предложен метод, соединяющий преимущества этих двух методов. При синтезе была использована смесь ПАВ: неионогенного (Pluronic P123), имеющего состав EO<sub>20</sub>PO<sub>70</sub>EO<sub>20</sub> (EO – этиленоксид, PO – пропиленоксид) и линейным размером ~10 нм и катионного ПАВ C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>ТАБ (размер ~1.5 нм). Была синтезирована серия образцов, с различными соотношениями C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>ТАБ/Pluronic P123 = 100/0, 20/80, 15/85, 10/90, 5/95, 0/100. В этом ряду происходит увеличение диаметра пор от 3 до 5.5 нм (см. рис. 1). Из дифрактограмм, измеренных в области малых углов (см. рис. 2) видно, что с ростом доли Pluronic P123 наблюдается смещение основного рефлекса [100] в область меньших углов, что указывает на увеличение параметра решетки, т.е.

увеличение суммы диаметра поры и толщины стенки. При этом расчётная толщина стенки растёт в диапазоне 1–4 нм. Удельная поверхность в ряду меняется от 1200 м<sup>2</sup>/г до 550 м<sup>2</sup>/г при постоянном объёме пор ~0.8 см<sup>3</sup>/г, что также является следствием утолщения стенки. Таким образом, получен ряд материалов с варьируемыми текстурными характеристиками, мы также ожидаем, что увеличение толщины стенки приведёт к увеличению гидростабильности материалов.

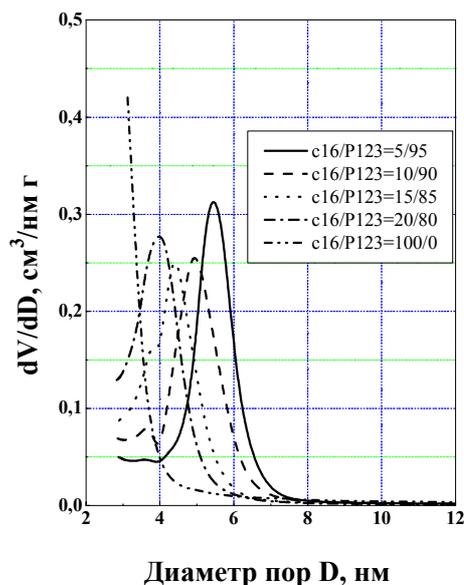


Рис.1. Распределение объёма пор по диаметрам

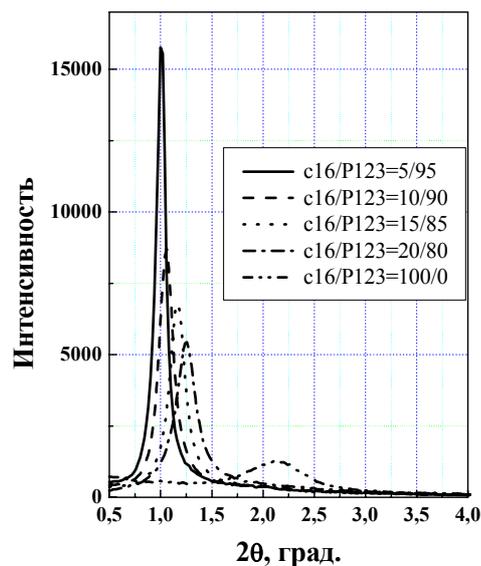


Рис. 2. Рентгеновская дифракция  
( $\lambda=0.154$  нм)

*Финансирование работы осуществлялось за счёт средств РФФИ (грант 04-03-32578).*

## СОСТАВ И МОРФОЛОГИЯ УЗКИХ ФРАКЦИЙ ЦЕНОСФЕР ЛЕТУЧИХ ЗОЛ

Михайлова О.А.<sup>1</sup>, Рабчевский Е.В.<sup>1</sup>, Титков А.И.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии и химической технологии СО РАН,  
г. Красноярск, ул. К.Маркса, 42, 660049.

<sup>2</sup>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,  
630090 г. Новосибирск, пр. Академика Лаврентьева, 5

*e-mail: [mikhaylovaolga@mail.ru](mailto:mikhaylovaolga@mail.ru)*

В составе летучих зол от сжигания энергетических углей присутствует широкий спектр стеклокристаллических микросфер, отличающихся химическим составом и морфологией. Отдельные типы этих микросфер по своим свойствам способны заменить дорогостоящие синтетические в качестве наукоемких материалов: высокотемпературных катализаторов [1], микросферических адсорбентов и капсулирующих носителей [2], функциональных магнитных микросферических компонентов и композитов [3], сенсibilizаторов эмульсионных взрывчатых веществ [4] и др. Возможность прогнозирования свойств таких микросферических материалов определяется их составом и морфологией.

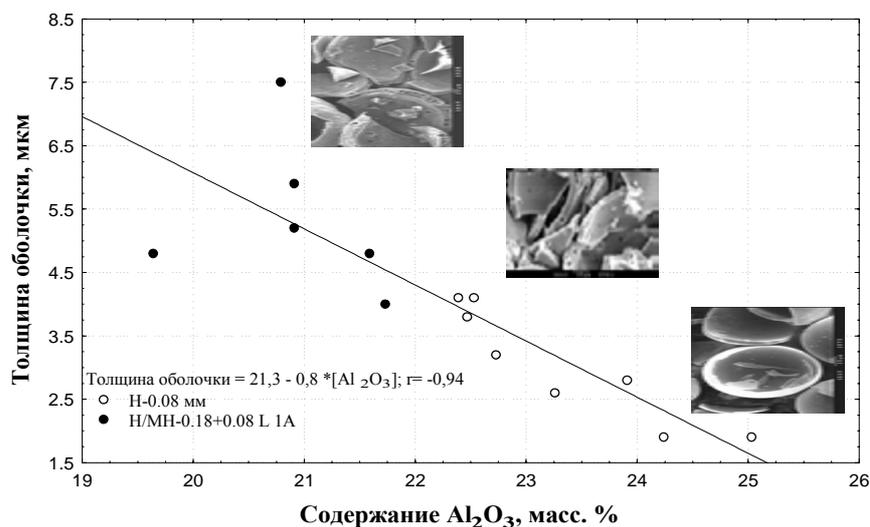
Ценосферы представляют собой полые тонкостенные сферы размером от нескольких десятков микрон до 500 мкм. По химическому составу они представляют собой многокомпонентные системы с содержанием макрокомпонентов  $\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3$  около 90 масс.%, по минерально-фазовому составу – стеклокристаллический материал на основе алюмосиликатного стекла, в котором распределены кристаллические фазы кварца, полевого шпата, железистой шпинели и др.

Цель настоящей работы – выделение определенных типов ценосфер, исследование их морфологии и состава методами химического анализа, оптической и сканирующей электронной микроскопии (SEM).

Продукты (Н-0,08 мм и Н/М-Н-1А  $-0,18+0,08$  мм), выделенные из концентрата ценосфер Новосибирской ТЭЦ-5, подвергались разделению по плотности и размеру. Классификация по размеру велась методом ситового отсева, по плотности – вакуумированием и делением ценосфер в разноплотных средах (вода, гексан, диэтиловый эфир).

Изучение морфологии и контроль качества чистоты получаемых узких фракций ценосфер осуществлялись методом оптической микроскопии, информирующим о распределении частиц внутри фракции по диаметру и по типам ценосфер (прозрачные, белые, серые, черные). Доля частиц разных типов в узких фракциях меняется (прозрачные – 4,2÷91,9 %, белые – 2÷52,8 %, серые – 3,4÷69,4 %, черные – 0÷5,4 %), что, по-видимому, связано с химическим составом. С увеличением содержания алюминия возрастает доля прозрачных ценосфер, количество черных ценосфер возрастает с увеличением концентрации в них железа.

Для предсказания свойств и применения ценосфер играют роль диаметр и толщина их оболочки. Диаметр определялся в результате анализа данных оптической микроскопии при помощи программы Msphere. Толщина стенки вычислялась, исходя из среднего диаметра фракции, насыпной плотности и плотности материала ценосферы. Выявлена обратная связь толщины стенки ценосфер от содержания алюминия (рис.1).



**Рис.1.** Зависимость толщины оболочки и морфология ценосфер от содержания  $Al_2O_3$

Толщина стенки меняется от 1,9 до 7,5 мкм, что подтверждается SEM снимками (рис.1).

Выражаю благодарность соавторам и особенно Н.Н. Аншиц.

*Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ №04-03-33187-а и ККФН №12F0059С и междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН № 118.*

### Литература

1. Anshits, A.G., Kondratenko, E.V., Fomenko, E.V., et al., *Catal Today*, 2001, No 64, pp.59-67.
2. Vereshchagina, T.A., Fomenko, E.V., Vereshchagin, S.N., et al., Proc. VII Int. Conf. Safety of Nuclear Technologies, 2004, Saint-Peterburg, pp. 118-127.
3. Fr. Patent Application 2735778, 1996; US Patent 5 595 666, 1997.
4. Hirosaki, Y., Murata, K., Kato, Y., et al., Proc. 12th Int. Detonation Symp., 2002, pp.263-271.

# DEVELOPMENT OF LABORATORY EQUIPMENT AND TEST RESULTS OF CATALYTIC ACTIVITY OF MICROREACTOR COMPONENTS

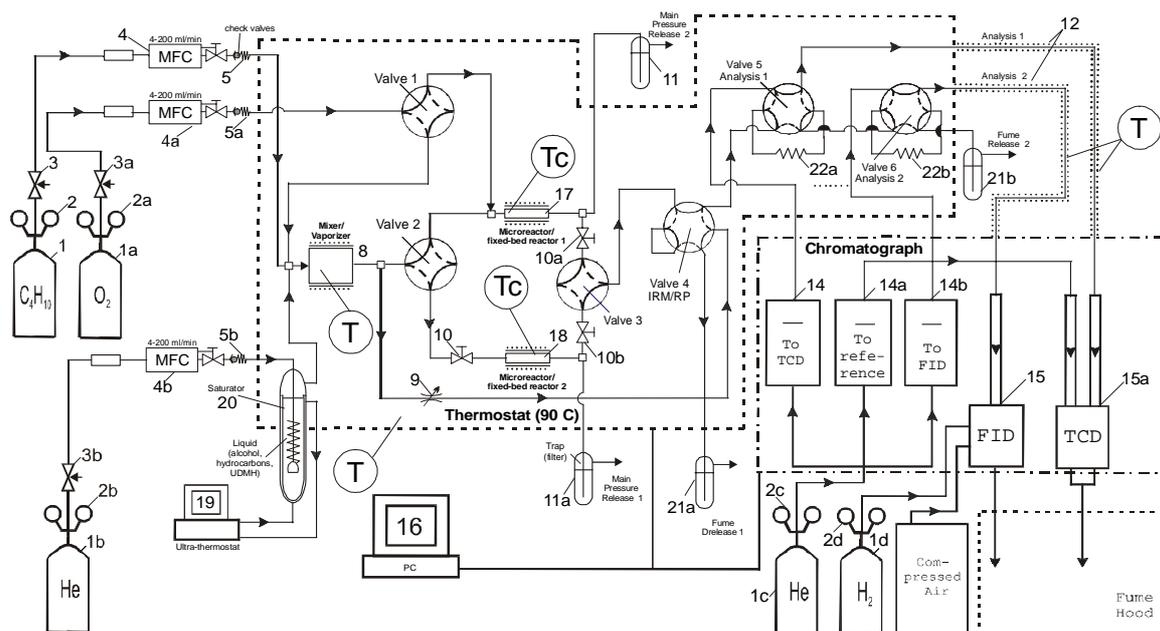
**Michurin E. M., Kuznetsov V.V., Rybkin I. M.**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, pr. Akademika Lavrentieva, 5,

Novosibirsk, 630090, Russia

*E-mail: [mitch@catalysis.nsk.su](mailto:mitch@catalysis.nsk.su)*

Testing performance of the catalytic components for microstructured reactor (microreactor) should provide the data on catalyst activity, selectivity as well as on stability, which are meaningful for the development and design of the whole microreactor. For all these purposes it is generally necessary to create a multifunctional laboratory setup that will allow to acquire an accurate data for different types of catalysts (granules, pellets, coated plates, etc.) and microreactor components, and finally to test the whole microreactor. Such setup, which was developed at BIC SB RAS, is described below.



**Figure 1.** The principal scheme of laboratory flow-type setup for testing the microreactor components.

The principal scheme of laboratory flow-type setup is given in Fig. 1. It comprises the following main parts: unit for feeding and dosing of carrier gas and reaction mixture, including gas-cylinders (1) and digital mass-flow controllers “Bronkhorst Hi-Tec” (4); saturator for feeding and dosing of liquids (20); static mixer (8); reactor unit including two quartz fixed-bed reactors (17, 18) inserted into tubular furnaces, providing highly isothermal conditions along the catalyst bed in the temperature range of 100 – 700°C. All the gas lines are placed inside the thermostat cabinet. The outlets of reactors are equipped with the traps for

absorption and pressure release in the system (11). Temperature control is provided by the temperature regulator “Varta TP-403” and chromel-alumel thermocouple with an accuracy of 0.1°C. Actual temperature of the reactor is measured with an accuracy of 0.1°C by another chromel-alumel thermocouple connected to “Oven UKT-38” device. Analysis system includes one six-port valve “Initial Reaction Mixture (IRM) / Reaction Products (RP)” (Valve 4), two six-port valves “Analysis/Bypass” for thermal conductivity detector (TCD) (Valve 5) and flame ionization detector (FID) (valve 6) correspondingly, sampling loops (22) and traps for fume release (21). In order to determine concentrations of the initial substances and reaction products, a “Kristall 2000m” gas chromatograph with TCD and FID, which operate simultaneously, is used. This way, catalytic activity of the samples for a range of gas-phase reactions can be measured under the reaction conditions most matching to those realized in the channels of microreactor.

To achieve full automation of the setup, a special experiment control and data acquisition software “LDTechnique” was developed. It was written in “Borland Delphi 4” code and specified for the OS Windows 95-98. Using digital connection with proprietary software of “Bronkhorst Hi-Tec” and “Kristall 2000m” (“Chromatech-Analytic”) makes it possible to control and monitor all the setup parameters, such as temperatures, flow rates, process times and analysis conditions, as well as to assign any necessary algorithms for the experiment.

Algorithm of each experiment is a flexible number of steps, which includes a “Preparation”, “Method” (or “System”) and Cooling” steps. This logicity allows to realize various series of the experiments, that can be carried out with any required duration of the process control. On Fig. 2 the photo of laboratory setup is shown.

Primary testing of setup in the model reaction of total butane oxidation on granulated Cu-Cr oxide catalyst and Cu-Cr oxide catalyst deposited on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al support (microstructured plates) was accomplished. These experiments were performed with an initial concentration 0.2% vol. C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> in air, GHSV 120000 h<sup>-1</sup> calculated for the volume of catalytic coating, in the temperature range 150–450°C. The results of these tests will be shown in a poster.

### Acknowledgments

We are grateful to Prof. Z.R. Ismagilov and Dr. M.A. Kerzhentsev for valuable discussions of the results, to Dr. I.Z. Ismagilov, Dr. E.V. Rebrov and Dr. S.R. Khairulin for their assistance in design and development of the setup, also to Dr. L.T. Tsikoza for the preparation of catalysts.

This work was financially supported by the Project NWO-RFBR “Microstructured Catalytic Reactors for Oxidation of Unsymmetrical Dimethylhydrazine” 03-03-89004-NWO\_a.



**Figure 2.** View of the laboratory setup for testing the microreactor components.

## ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ЭЛЕКТРООСАЖДЕННЫХ НА Pt и Au ОКСОВОЛЬФРАМАТНЫХ ПЛЕНКАХ

Молина И.Ю.<sup>1</sup>, Плясова Л.М.<sup>1</sup>, Гаврилов А.Н.<sup>2</sup>, Кустова Г.Н.<sup>1</sup>,  
Рудина Н.А.<sup>1</sup>, Цирлина Г.А.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск, 630090

<sup>2</sup>Московский государственный университет, химфак, Москва

[molina@catalysis.nsk.su](mailto:molina@catalysis.nsk.su)

Тонкие нестехиометрические оксвольфраматные пленки представляют интерес как многофункциональные материалы, востребованные в катализе, сенсорике, при создании электрохромных и зарядосберегающих устройств. В то же время в литературе мало сведений о поведении поливольфраматов, полученных путем катодной электрокристаллизации, хотя в этом случае, благодаря контролируемости стехиометрии, возникают дополнительные возможности для направленного варьирования физико-химических свойств пленок.

В настоящей работе методами рентгенографии, ИК-спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии проведено исследование строения оксвольфраматных пленок, полученных электроосаждением на поликристаллических Pt- и Au-подложках из метастабильного кислого раствора вольфрамата натрия в сопоставимых электрохимических условиях (при одинаковых граничных интервалах потенциалов).

Установлено, что строение оксвольфраматных пленок на подложках из поликристаллических Pt и Au при близких толщинах и идентичных режимах осаждения одинаково. Осадок представляет собой рентгеноаморфную гидратированную смесь изополианионов (мета- и паравольфраматов) и фрагментов  $WO_3 \cdot nH_2O$ .

Однако процессы фазовых превращений оксвольфраматных пленок при старении при  $t_{комн.}$  и при термической обработке на подложках Pt и Au происходят по-разному. Процесс структурной перестройки исходного осадка из ИПА на Pt-подложке сопровождается появлением в ИК-спектрах полос поглощения ОН групп и гидроксония  $H_3O^+$  с одновременным уменьшением полос поглощения  $H_2O$ . При этом формируется метастабильная структура типа  $W^{6/5}O_{3-x}(OH)_x$ . Эта фаза метастабильна и окончательно распадается при длительном прокаливании при  $600^\circ C$ . При этом наблюдается образование бронзы  $H_{0.33}WO_3$  с гексагональной структурой. Аморфный гидратированный оксид вольфрама постепенно кристаллизуется в моноклинный  $WO_3(m)$ .

В отличие от электроосажденных оксвольфраматных пленок на Pt, при осаждении на Au с повышением температуры прокаливания наблюдается постепенное уменьшение содержания  $H_2O$  в пленках, и при  $t > 300^\circ C$  наблюдается кристаллизация оксидных фаз типа  $WO_3-H_xWO_3$ . При  $600^\circ C$ , 20 часов – фазовый состав аналогичен образцу, осажденному на Pt-подложку, то есть содержит смесь фаз  $H_{0.33}WO_3$  и  $WO_3(m)$ .

Таким образом, присутствие на поверхности Pt-подложки адсорбированного водорода не является определяющим в отношении формирования исходной структуры осадка, но играет существенную роль в образовании метастабильных фаз, содержащих гидроксоний и ОН-группы, что оказывает влияние на валентное состояние W, перезаряжаемость пленок и их электрохимические и электрокаталитические свойства. Показана роль воды в транспорте протонов, который сопровождает процесс структурной перестройки и электрохимического перезаряжения оксвольфраматных пленок.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект 04-03-33055.*



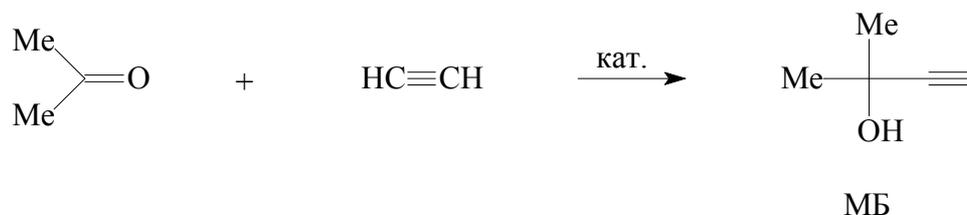
Сополимеризация эффективно идет под действием разработанной нами ранее новой латентной каталитической системы диметоксиэтан – LiBF<sub>4</sub> [1].

Нами предложен простой и удобный метод синтеза сополимеров с повышенной пористостью, основанный на использовании изооктана – инертного растворителя, который обеспечивает формирование жестких гелей.

Поскольку ДВА не растворяется в изооктане, гомогенность реакционной смеси и стабильность свойств сополимеров достигается дополнительным введением толуола.

Серия высокопористых полимерных супероснований получена по разработанной нами ранее схеме реакцией комплексообразования синтезированных сополимерных матриц с гидроксидами щелочных металлов (KOH, CsOH) [2-3].

Новые супероснования значительно превосходят по эффективности известные катализаторы реакции этинилирования ацетона [2-3].



При проведении реакции в автоклаве выход метилбутинола (МБ) на вступивший в реакцию ацетон – количественный. Новые катализаторы отличаются высокой селективностью: МБ практически не содержит примеси окиси мезитила – продукта автоконденсации ацетона.

## Литература

1. Трофимов Б.А., Морозова Л.В., Татаринова И.В., Хилько М.Я., Иванова Н.И., Михалева А.И., Skotheim Terje. // *Высокомолек. соед.* 2002. № 11. С. 2048-2052.
2. Морозова Л.В., Татаринова И.В., Михалева А.И., Петрова О.В., Трофимов Б.А. // Тез. докл. 1-ой Международной Школы-конференции молодых ученых по катализу. Новосибирск. 2002. С. 315.
3. Морозова Л.В., Татаринова И.В., Михалева А.И., Петрова О.В., Маркова М.В., Henkelmann J., Трофимов Б.А. // Тез. докл. V-ой Российской конференции “Научные основы приготовления и технологии катализаторов”. Омск. 2004. С. 194.

## РАЗРАБОТКА КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ БОРГИДРИДНЫХ ГЕНЕРАТОРОВ ВОДОРОДА

**Нецкина О.В., Симагина В.И., Комова О.В., Алексеев М.В.,  
Стоянова И.В., Генцлер А.Г.**

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

*E-mail: [netskina@catalysis.nsk.su](mailto:netskina@catalysis.nsk.su)*

Гидриды щелочных и щелочноземельных металлов являются компактными формами хранения водорода. Например, плотность водорода в боргидриде натрия составляет  $0,112 \text{ г/см}^3$ , что превышает плотность жидкого водорода ( $0,07 \text{ г/см}^3$ ). При гидролизе боргидрида натрия количество выделяющегося водорода в 2 раза больше, чем содержится в самом веществе, т.к. дополнительным источником водорода служит вода. Проведение процесса в присутствии катализаторов позволяет значительно увеличить скорость генерации водорода и снизить температуру реакции. Однако на сегодняшний день существует проблема разработки эффективных катализаторов гидролиза  $\text{NaBH}_4$  для боргидридных генераторов высокочистого водорода. Существующие каталитические системы имеют низкую активность, что обуславливает неудовлетворительные массогабаритные характеристики генераторов водорода. Кроме того, встает вопрос стабилизации водных растворов  $\text{NaBH}_4$ , поскольку процесс гидролиза протекает с незначительными скоростями уже при комнатной температуре.

Целью данной работы является разработка высокоэффективных катализаторов, позволяющих при температурах  $20\text{-}60 \text{ }^\circ\text{C}$  генерировать водород с определенной скоростью из стабилизированных растворов боргидрида натрия.

В ходе работы был синтезирован и исследован в реакции гидролиза боргидрида натрия ряд каталитических систем, содержащих в качестве активного компонента Pt, Pd, Ru и Rh. В качестве носителей катализаторов использовали углеродный материал «Сибунит»<sup>1</sup>,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$  и модифицированный  $\text{TiO}_2$ . Приготовленные катализаторы были охарактеризованы методами электронной микроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и рентгеноспектральным флуоресцентным методом.

Активность приготовленных образцов катализаторов в реакции гидролиза боргидрида натрия была изучена в стеклянном термостатированном реакторе внутреннего перемешивания по методике, описанной в работе [1]. Также была создана

---

<sup>1</sup> Далее по тексту обозначен как С.

установка проточного типа для тестирования катализаторов в условиях, близких к реальным условиям работы боргидридных генераторов водорода.

Показано, что увеличение pH раствора приводит к подавлению самопроизвольного гидролиза  $\text{NaBH}_4$ . Изучение ряда щелочных агентов позволило предложить в качестве дешевого стабилизатора 10 % раствор  $\text{NaOH}$ , который позволяет хранить 20 % раствор  $\text{NaBH}_4$  без заметного газовыделения в течение 3 месяцев.

Природа активного компонента и носителя существенно влияет на скорости образования водорода в реакции гидролиза  $\text{NaBH}_4$ . В ходе изучения каталитической активности катализаторов, приготовленных на основе «Сибунита» и содержащих в качестве активного компонента металлы платиновой группы (1% масс.) установлено, что она убывает в ряду  $\text{Rh} > \text{Pt} > \text{Ru} > \text{Pd}$  и наибольшей активностью обладает родиевый катализатор. Исследование родиевых катализаторов, нанесенных на углеродный материал «Сибунит»,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ , модифицированный  $\text{TiO}_2$ , показали, что наибольшая скорость гидролиза наблюдалась в присутствии родиевого катализатора, нанесенного на модифицированный  $\text{TiO}_2$ , и через 10 мин после начала реакции составила 1505 мл  $\text{H}_2$ /мин·г (кат-ра).

Скорость образования водорода в реакции гидролиза  $\text{NaBH}_4$  увеличивается с ростом температуры реакции. Было изучено изменение скорости генерации водорода в интервале температур от 20 до 60 °C в присутствии 1 % Pt/C и 1 % Ru/C и рассчитана энергия активации, результаты приведены в таблице 1.

Таблица 1

Катализатор	V, мл $\text{H}_2$ / мин·г(кат-ра)				$E_a$ , кДж/моль
	20 °C	40 °C	50 °C	60 °C	
1 % Pt/C	174	441	576	742	40
1 % Ru/C	-	541	806	1057	38
5 % Ru/IRA-400 «Millennium Cell» (США)	160	390	-	-	47

Из таблицы 1 видно, что синтезированные нами катализаторы не уступают по активности 5 % Ru/IRA-400, разработанному компанией «Millennium Cell», при более низком содержании активного компонента.

Таким образом, в ходе работы была создана установка проточного типа для тестирования катализаторов в условиях, близких к реальным условиям работы боргидридных генераторов водорода и показано, что наибольшей активностью в реакции гидролиза боргидрида натрия обладает родиевый катализатор, нанесенный на модифицированный диоксид титана.

### Литература

1. S.C. Amendola et al, International Journal of Hydrogen Energy, 25, 2000, p. 969-975

# ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ СВОБОДНЫХ И ИММОБИЛИЗОВАННЫХ Co(II) и Ni(II) КОМПЛЕКСОВ ПОРФИРИНОВ

**Николаева О.И.<sup>а</sup>, Агеева Т.А.<sup>а</sup>, Койфман О.И.<sup>б</sup>, Курек С.С.<sup>в</sup>**

<sup>а</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Россия,

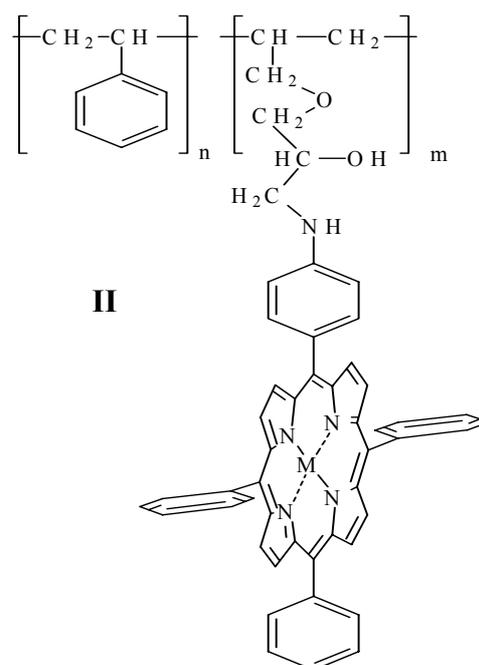
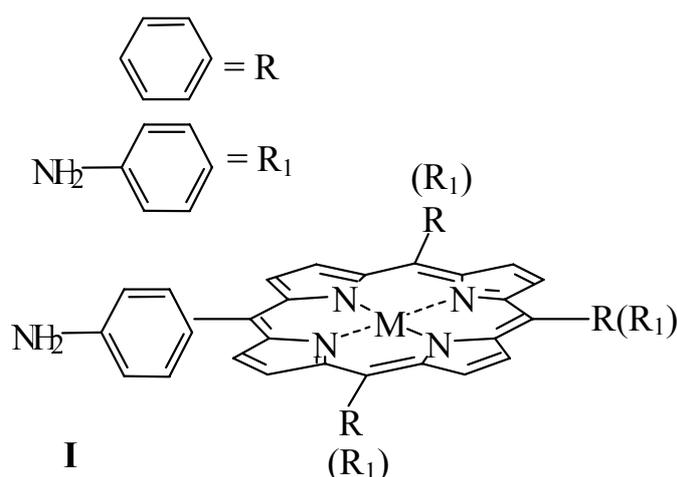
<sup>б</sup>Институт химии растворов РАН, Иваново, Россия

<sup>в</sup>Краковский политехнический институт, Краков, Польша,

153460, Иваново, пр.Ф.Энгельса,7, E-mail: [onik@isuct.ru](mailto:onik@isuct.ru)

Разработка катализаторов для конкретных реакций, сопоставление их активности и селективности с традиционными системами развивается ускоренными темпами. Одной из модельных и значимых реакций для исследования механизмов окисления олефинов является каталитическое эпоксирирование стирола. Эта реакция представляет интерес для получения производных стирола с целью синтеза целого ряда органических продуктов.

В данной работе исследовали каталитическую активность синтезированных нами свободных (I) и ковалентно иммобилизованных на сополимере стирола и аллилового спирта кобальтовых и никелевых комплексов аминифенилзамещенных порфиринов (II) в реакции эпоксирирования стирола молекулярным кислородом в ацетонитриле в присутствии восстановителя (изобутиральдегида).



Исследованные свободные комплексы всех порфиринов были получены прямой реакцией между порфирином и ацетатом соответствующего металла в этаноле, а иммобилизаты соответствующих металлокомплексов были получены ковалентной иммобилизацией металлокомплексов на активированном сополимере стирола и аллилового спирта при нагревании в ДМФА в течение 10 часов.

На основании литературных данных [1, 2, 3] были выбраны условия проведения реакции эпоксицирования стирола. В стеклянный реактор в атмосфере чистого кислорода при 25°C помещали 5 мл ацетонитрила, 0.10 мл хлорбензола, 0.12 мл органического субстрата – стирола, 0.45 мл восстановителя – изобутиральдегида и точную навеску катализатора – металлокомплекса или его иммобилизата, и все это перемешивали на магнитной мешалке со скоростью 500 оборотов в минуту без доступа света. Контроль за продуктами реакции осуществляли при помощи газовой хроматографии.

Установлено, что полученные иммобилизаты проявляют каталитическую активность в реакции эпоксицирования стирола, причем Co (II) моноаминозамещенные иммобилизаты являются более активными, чем соответствующие неиммобилизованные комплексы (таблица). Показано, что селективность и удельная каталитическая активность исследованных катализаторов зависит от типа строения лиганда. Различие в строении иммобилизатов в свою очередь влияет на геометрию и доступность каталитических центров для субстрата, что подтверждается ЭСП.

Катализатор	Конверсия		Селективность, %	Удельная каталитическая активность
	i-PrCHO, %	Стирол, %		
1) иммобилизат-Co-моно-NH <sub>2</sub> -TPP	84,5	100,0	62,6	1190
2) Co-моно-NH <sub>2</sub> -TPP	88,2	100,0	41,5	830
3) иммобилизат -Co-моно-NH <sub>2</sub> -TPP	70,1	100,0	53,0	1060
4) Co-моно-NH <sub>2</sub> -TPP	97,5	100,0	56,5	1130
5) иммобилизат -Co-моно-NH <sub>2</sub> -TPP	87,7	100,0	48,5	3233
6) Co-моно-NH <sub>2</sub> -TPP	87,9	100,0	47,5	2375
7) иммобилизат -Co-ди-NH <sub>2</sub> -EP	87,3	100,0	36,5	2433
8) Co-ди-NH <sub>2</sub> -EP	90,7	99,5	43,7	3733
9) иммобилизат -Co-tetra-NH <sub>2</sub> -TPP	90,9	100,0	15,5	1033
10) Co-tetra-NH <sub>2</sub> -TPP	88,6	100,0	56,0	3733
11) иммобилизат -Ni-моно-NH <sub>2</sub> -TPP	81,1	100,0	42,0	2800
12) Ni-моно-NH <sub>2</sub> -TPP	34,3	58,0	16,4	633
13) иммобилизат -Ni-tetra-NH <sub>2</sub> -TPP	79,3	100,0	37,0	2467

\*Условия реакции: концентрация катализатора от 0,03 до 0,1 ммоль/л (опыт 1-4), концентрация субстрата (стирола) 0,2 моль/л, концентрация восстановителя от 1,0 до 2,2 моль/л (опыт 1-2).

*Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта РФФИ 04-03-32653.*

1. Krishnan R., Vancheesan S. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 185, 2002, pp. 87–95.
2. Louludi. M., Kolokytha C., Hadjiliadis.N. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 180, 2002, pp. 19–24.
3. D. Monti, A. Pastorini, G. Mancini, S. Borocci, P. Tagliatesta. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 179, 2002, pp. 125–131.

## КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ПАРЦИАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ СПИРТОВ НА ОСНОВЕ СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩИХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ КОМПОЗИТНЫХ СИСТЕМ

Магаев О.В., Малышева М.А., Князев А.С., Водянкина О.В.

Томский государственный университет, Томск

*E-mail: [mov\\_26@mail.ru](mailto:mov_26@mail.ru)*

Серебро является уникальным катализатором процессов парциального окисления органических соединений. Использование фосфорсодержащих промотирующих добавок позволяет добиться увеличения селективности образования целевых продуктов. Ранее было показано [1, 2], что природа промотирующего действия фосфорсодержащих соединений связана с формированием в слое промотора кластерных Ag структур, ответственных за селективное окисление органических соединений. Активные центры, формирующиеся в слое промотора под действием восстановителей, содержащихся в реакционной смеси, более устойчивы к воздействию реакционной среды по сравнению с поликристаллическим серебром, а рост селективности обусловлен повышением содержания активных форм кислорода, локализованных на кластерах серебра.

Однако обнаружено, что с течением времени промотирующий слой перемещается в объем кристаллической решетки в результате постоянной диффузии атомов серебра из объема массива к поверхности через слой промотора, и общая эффективность катализатора со временем несколько снижается. Для сохранения активирующего действия промотора необходимо его постоянное присутствие на поверхности катализатора. Избыточную диффузию активного компонента, сопровождающуюся коалесценцией кластерных структур, можно предотвратить путем распределения серебра в структуре каркасной матрицы, позволяющей, с одной стороны, организовать кластеры серебра на поверхности катализатора и, с другой стороны, стабилизировать их в нанодисперсном состоянии.

**Целью настоящей работы** является получение новых эффективных катализаторов на основе каркасных силикатно-фосфатных систем, содержащих наночастицы серебра, и изучение влияния условий их синтеза на структуру, физико-химические свойства и каталитическую активность в процессе парциального окисления этиленгликоля в глиоксаль.

Изучено влияние условий золь-гель синтеза серебросодержащих каркасных силикатно-фосфатных систем. Показано, что каталитические свойства разрабатываемых ма-

териалов определяются способом введения серебра в структуру каркасной матрицы, причем основным критерием получения эффективного катализатора является целенаправленное формирование такой структуры, в которой большая часть серебра оказывается связанной именно с фосфатной структурой. Формирование силиката серебра на стадии приготовления каталитической системы препятствует восстановлению  $\text{Ag}^+$ , что резко снижает селективность превращения этиленгликоля в глиоксаль.

Использование метода рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии позволило детализировать механизм формирования активного золь-гель катализатора. Показано, что в условиях высокотемпературного каталитического процесса приповерхностные слои исследованных каталитических систем обогащаются и фосфором и серебром, причем последнее восстанавливается до металлического состояния. Т.е. наблюдается самоорганизация каталитической системы, протекающая под действием реакционной смеси и высокой температуры процесса синтеза глиоксаля. Сформированные на поверхности катализатора дисперсные частицы серебра при взаимодействии с кислородом газовой фазы формируют центры селективного окисления этиленгликоля. При этом фосфорсодержащий компонент препятствует образованию оксида серебра, а силикатный каркас – коалесценции наночастиц серебра на поверхности катализатора.

Авторы выражают глубокую благодарность сотрудникам Института катализа СО РАН Боронину А.И. и Кощеву С.В. за помощь в получении РФЭ спектров и обсуждении результатов.

*Работа выполнена при поддержке Ведомственной научной программы «Развитие потенциала высшей школы» грант № ур.05.01.399 (подпрограмма 1: Фундаментальные исследования), грант № 34091 (подпрограмма 3: Развитие инфраструктуры научно-технической и инновационной деятельности высшей школы и ее кадрового потенциала).*

## Литература

1. Князев А.С., Боронин А.И., Водянкина О.В., Кощев С.В., Курина Л.Н. // Кинетика и катализ. – 2005. – Т.46. - №.1 – С.
2. Князев А.С., Магаев О.В., Водянкина О.В., Титков А.И., Саланов А.Н., Кощев С.В., Боронин А.И. // Кинетика и катализ. – 2005. – Т.46. в печати.

## ИЗОМЕРИЗАЦИЯ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ АЛКАНОВ НА СУЛЬФАТИРОВАННОМ ОКСИДЕ ЦИРКОНИЯ

**Обухов Я.В., Федорчак М.А., Казбанова\* А.В., Надеяев\* К.В.**

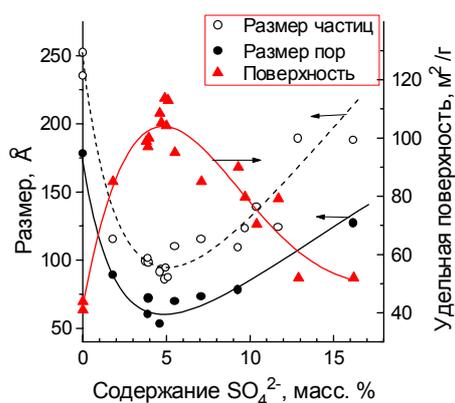
Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск (Россия)

\*Сибирский Государственный технологический университет, Красноярск (Россия)

*E-mail: kuzpn@icct.ru*

В последние годы в промышленных процессах изомеризации n-алканов получают применение новые катализаторы на основе сульфатированного оксида циркония. Хотя в литературе опубликовано значительное число работ, посвященных изучению данной системы, однако природа ее каталитического действия, закономерности формирования и условия приготовления эффективных контактов остаются во многом малоизученными. Часто не согласуются данные, полученные разными авторами, что отчасти связано с метастабильным состоянием  $ZrO_2$ , структурные свойства которого чувствительны к особенностям формирования.

Целью данной работы являлось исследование закономерностей изменения структурных характеристик сульфатированного оксида циркония в зависимости от состава и условий получения (величины pH осаждения гидроксида, типа исходного соединения циркония, концентрации сульфатных групп и катионных промоторов, последовательности их введения в оксидную матрицу), изучение каталитической активности на примере изомеризации технических фракций низкомолекулярных n-



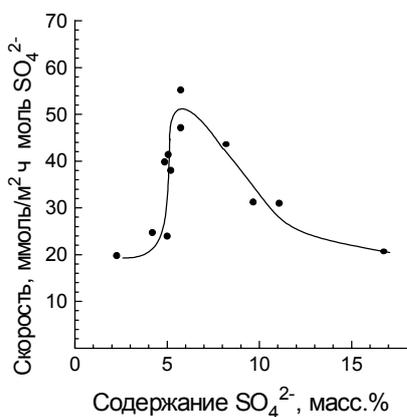
**Рис. 1.** Изменение удельной поверхности, среднего размера пор и частиц оксида циркония в зависимости от содержания сульфатных групп.

алканов, содержащих примеси сернистых соединений.

Одним из важных параметров приготовления катализатора является концентрация сульфатных групп. При осаждении гидроксида при pH 9,5 максимальная величина поверхности, минимальные средние размеры пор и частиц  $ZrO_2$  и наиболее узкое распределение пор по размерам достигаются при концентрации  $SO_4^{2-}$  около 6 масс.% (рис. 1). Средний размер кристаллитов тетрагонального  $ZrO_2$  непрерывно уменьшается от

160-200 Å до 100-110 Å с увеличением количества  $\text{SO}_4^{2-}$  до 17%. При этом уменьшается также уровень микродеформаций в кристаллитах. Это может указывать на то, что действие сульфатных групп при формировании метастабильной формы  $\text{ZrO}_2$  связано не только с тем, что они способствуют стабилизации малых кристаллитов, но также с тем, что существенно уменьшают уровень их дефектности.

При испытании каталитической активности в дифференциальном проточном реакторе не установлено заметного влияния характеристик пористой структуры сульфатированного оксида на активность в изомеризации н-бутана. Удельная скорость изомеризации при содержании в сырье примесей сернистых соединений 20 ппм, увеличивается с ростом содержания  $\text{SO}_4^{2-}$  до 6 масс.%, при дальнейшем увеличении до 17% остается постоянной. При отнесении удельной скорости реакции на одну сульфатную группу наблюдается максимум, соответствующий монослойному



**Рис. 2.** Активность в изомеризации н-бутана в зависимости от содержания  $\text{SO}_4^{2-}$

покрытию поверхности (6 масс.%, рис.2). Обнаружено резкое увеличение каталитической активности при приближении к монослойному покрытию поверхности сульфатными группами, что может указывать на влияние коллективных взаимодействий между ними на активность. Путем оптимизации концентрации сульфатных групп, типа и концентрации катиона промотора, последовательности их введения в оксидную матрицу получены эффективные контакты, на которых изомеризация н-бутана и н-пентана в присутствии сернистых соединений до 20 ппм достигает равновесия при температуре 175<sup>0</sup>С и ниже.

При испытании в процессе изомеризации технической фракции алканов  $\text{C}_5\text{-C}_6$  Ачинского НПЗ (содержание сернистых соединений 30 ппм) при температуре 200<sup>0</sup>С и давлении 10 атм выход изомеризата составил 98.0%, октановое число фракции увеличилось от 70 до 82 п. по ИМ. Катализаторы работают достаточно стабильно, устойчивы к примесям воды в количестве до 12–30 ппм (в зависимости от температуры).

Таким образом, приготовленные образцы катализаторов в форме экструдатов диаметром 2,5 мм представляют интерес для процесса изомеризации низкосортных бензиновых фракций (в частности, фракции  $\text{C}_5\text{-C}_6$  Ачинского НПЗ) с целью получения высокооктанового изомеризата.

*Работа выполнена при поддержке Красноярского краевого фонда науки.*

## ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ НИКОТИНОВОЙ КИСЛОТЫ ОКИСЛЕНИЕМ $\beta$ -ПИКОЛИНА: ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

**Овчинникова Е.В., Андрушкевич Т.В., Алькаева Е.М.**

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

*e-mail: [ava@ngs.ru](mailto:ava@ngs.ru)*

Никотиновая кислота (НА) или 3-пиридинкарбоновая кислота ( $\text{NC}_5\text{H}_4\text{-COOH}$ ) является витамином группы В3 и применяется как противопеллагрический препарат (витамин РР – "Pellagra-Preventive"). НА и ее амид – составная часть жизненно необходимых коферментов, которые запускают преобразование углеводов в энергию. Широко используется и техническая никотиновая кислота, например, в сельском хозяйстве в качестве премиксов. Мировое производство НА – 34500 тонн/г.

Существующие способы получения НА отличает сложность технологий, вредные выбросы, сложность выделения главного продукта.

Группой авторов Института катализа был разработан альтернативный способ получения никотиновой кислоты методом одностадийного гетерогенно-каталитического окисления  $\beta$ -пиколина ( $\beta\text{P}$ ) кислородом воздуха на  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$  катализаторе. По новой технологии подогретая исходная реакционная смесь, содержащая  $\beta\text{P}$ -1%об., воды-15%об., кислорода-18%об., – подается в реактор трубчатого типа, где при  $T=270\text{-}280^\circ\text{C}$  происходит каталитическое окисление по основному уравнению:  $2\text{NC}_5\text{H}_4\text{-CH}_3+3\text{O}_2 = 2\text{NC}_5\text{H}_4\text{-COOH} + 2\text{H}_2\text{O} + 139\text{ккал/моль}$ . Побочными реакциями являются реакции образования пиридин карбальдегида (РА), пиридин нитрила (PN), оксидов углерода ( $\text{CO}_2$ , CO) и пиридина (Pyr). После реактора газовая смесь, содержащая пары НА, направляется в десублиматор, где происходит осаждение никотиновой кислоты. Выход НА 80–85%.

В настоящей работе приводятся результаты исследования кинетики окисления  $\beta\text{P}$  на  $\text{V}_2\text{O}_5\text{-TiO}_2$  катализаторе при широкой вариации параметров реакции: температуры  $270^\circ$ ,  $285^\circ$  и  $300^\circ\text{C}$ , времени контакта и исходных компонентов, таких как  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\beta\text{P}$ ,  $\text{O}_2$ . Эксперимент выполнен на промышленной грануле катализатора в форме кольца диаметром 4мм, толщиной стенки 1мм и высотой 5мм. В ходе эксперимента были исследованы зависимости скоростей частных реакций  $W$  и селективностей  $S$  по продуктам от конверсии ( $X, \%$ )  $\beta\text{P}$  (рис.1). Установлена последовательно-параллельная

схема образования NA (рис.2) с практически постоянными вкладами обоих маршрутов при всех температурах. Зависимость скорости образования NA от концентрации  $\beta P$  в интервале начальных концентраций 0,5-2,0% мол. описывается кривой с насыщением (рис.3). Образование NA в зависимости от содержания  $O_2$  в интервале 10-22% мол. – аналогично (рис.4).

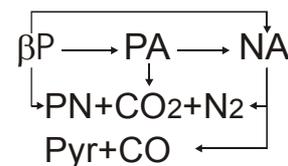
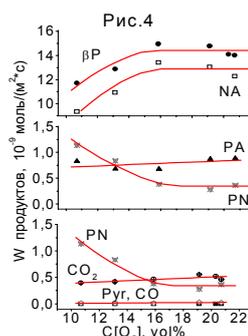
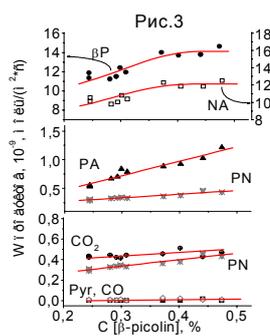
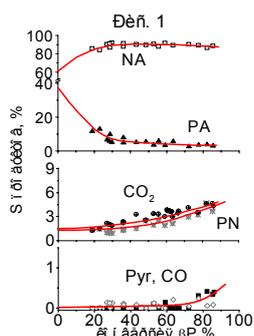


Рис.2

Рис.1. Зависимость селективностей продуктов S от конверсии  $\beta P$ Рис.3. Зависимость скоростей продуктов W от стационарной концентрации  $\beta P$   $C[\beta\text{-пиколина}]$ Рис.4. Зависимость скоростей продуктов W от стационарной концентрации кислорода  $C[O_2]$ 

Содержание паров  $H_2O$  важно как с энергетической, так и с кинетической точки зрения. Ввиду последовательно-параллельной схемы образования продуктов, влияние  $H_2O$  исследовалось при  $X = 28\%$  и  $80\%$ . При низкой конверсии в большей мере проявляется влияние  $H_2O$  на параллельные стадии, при высокой – на последовательные. Введение воды повышает селективность по основному продукту NA, за счет ускорения стадий образования альдегида и окисления его в кислоту и препятствует необратимой адсорбции гетероциклических соединений, предотвращая осмоление поверхности катализатора и тем самым положительно влияя на стабильность  $V_2O_5\text{-TiO}_2$  катализатора.

На основании механизма реакций и кинетических данных выведены кинетические уравнения, согласно которым был произведен расчет процесса на трубке с неподвижным слоем катализатора и оптимизация технологического режима (размера трубки и условий процесса). Расчет трубки выполнен по математической модели квазигомогенного трубчатого реактора.

Результаты исследования процесса на пилотной установке (трубка  $\varnothing = 32\text{мм}$ ,  $L = 2,4\text{м}$ ) удовлетворительно совпадают с расчетными. Согласно проведенной оптимизации, в промышленности процесс получения NA методом прямого гетерогенного окисления  $\beta P$  рекомендуется вести при следующих условиях: длина трубки  $L_{тр} = 4000\text{мм}$ ;  $\varnothing_{тр} = 21\text{мм}$ ; линейная скорость  $U(\text{н.у.}) = 0,8\text{-}0,88\text{м/с}$ ; время контакта  $\tau = 4,6\text{-}4,9\text{с}$ ; температура на входе  $T = 270^\circ\text{C}$ ; концентрации,  $[\beta P] : [H_2O] = [0,8\text{-}1] : [20]$ , температура горячей точки  $278^\circ\text{C}$ . При этом конверсия  $\beta P$  ожидается порядка  $98\%$ , а выход NA-  $85\%$ .

## КИНЕТИКА ГЛУБОКОГО ОКИСЛЕНИЯ ОКИСИ УГЛЕРОДА, БЕНЗОЛА, ТОЛУОЛА И АНИЛИНА НА ПРОМЫШЛЕННЫХ ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

**Овчинникова Е.В., Бухтиярова Г.А., Чумаченко В.А.**

ОАО «Катализатор», Новосибирск, Россия

Глубокое окисление примесей органических соединений до двуокиси углерода  $\text{CO}_2$  и воды является основным направлением при каталитической очистке промышленных газов химических производств. При проектировании реактора глубокого окисления необходимо знание кинетики окисления данных веществ, содержащихся в выбросных газах на одном, а лучше нескольких катализаторах. Таким образом, при широкой номенклатуре токсичных примесей, содержащихся в промышленных газовых отходах, особую ценность приобретают работы, приводящие кинетические характеристики глубокого окисления веществ на катализаторах.

В настоящей работе приводятся результаты исследования активности оксидных катализаторов, выпускаемых ОАО «Катализатор»: алюмомедного  $\text{Al-Cu}_1(\text{Cu}_x\text{O}_y)$  и  $\text{Al-Cu}_1$ -малахит, алюмомарганцевого  $\text{Al-Mn}$ , алюмомеднохромового  $\text{Al-Cu-Cr}$ , кобальтхромового  $\text{Al-Co-Cr}$  катализаторов в реакциях окисления  $\text{CO}$ , бензола, толуола, а также таких специфических примесей, как анилин. Исследования выполнены на фракции 0,25-0,6 мм и на грануле 4-4,5 мм. Для наглядности и удобства анализа результатов исследований опыты с одинаковыми условиями проведения были объединены в группы и сведены в таблицу 1. Там же в табл.1 приведены результаты кинетических исследований – константы скоростей глубокого окисления ( $k$ ) и энергии активаций реакций ( $E$ ).

По результатам исследования можно сделать следующие выводы:

- в реакции окисления  $\text{CO}$  активность катализаторов фр.0,25-0,5мм падает в ряду:  
 $\text{Al-Cu}_1\text{-малахит} > \text{Al-Cu}_1(\text{Cu}_x\text{O}_y) > \text{Al-Mn}$ ;
- в реакции окисления  $\text{CO}$  активность гранул 4мм катализаторов падает в ряду:  
 $\text{Al-Cu}_1(\text{Cu}_x\text{O}_y) > \text{Al-Co-Cr} > \text{Al-Mn}$ .
- в реакции окисления бензола на фракции 0,3-0,6мм активность катализаторов возрастает в ряду:  $\text{Al-Mn} < \text{Al-Cu-Cr} < \text{Al-Co-Cr}$ ;
- анилин превращается полностью в  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  и азот на фракции 0,25-0,5мм катализаторов  $\text{Al-Cu-Cr}$  и  $\text{Al-Mn}$  в интервале температур 250-400°C, при более высоких температурах заметно образование оксидов азота.

Проведены исследования влияния массопереноса для алюмомарганцевого Al-Mn в реакции окисления бензола и толуола, и для алюмокобальтхромового Al-Co-Cr в реакции окисления CO для температур 50-390°C и линейных скоростей потока 15,4-60,2 см/с. Изменения, вносимые влиянием массопереноса, были минимальными.

Приведены примеры эксплуатации исследуемых катализаторов в процессах каталитической очистки отходящих газов промышленных производств от примесей CO, бензола и толуола.

Табл.1. Кинетика глубокого окисления CO и ЛОС: условия и результат эксперимента

Катализатор: марка, навеска	Условия опыта					Результат k, л/с; E ккал/моль
	T, °C	t <sub>1</sub> , °C	C <sub>0</sub> , об.%	Vf, л/ч (U, см/с)	τ, с	
1	2	3	4	5	6	7
<b>I. Окисление CO на фракции 0,25-0,5 мм</b>						
1. Al-Mn, T <sub>пр</sub> =900°C	160÷244		1	1,8	1	k <sub>4</sub> <sup>178</sup> =0,34; E <sub>4</sub> =19,5
2. Al-Mn, T <sub>пр</sub> =500°C	150÷220		1	1,8	1	k <sub>3</sub> <sup>178</sup> =1,0; E <sub>3</sub> =19,1
3. Al-Cu1, малахит(1) и Cu <sub>x</sub> O <sub>y</sub> (2)	120÷170		1	1,8	1	(1)k <sub>1</sub> <sup>178</sup> =12,7; E <sub>1</sub> =22,9. (2)k <sub>2</sub> <sup>178</sup> =8,9; E <sub>2</sub> =25,4
<b>II. Окисление CO на гранулах 4,5 мм</b>						
5. Al-Cu2, гранулы 4,5 мм	50÷100	300	1	10 (15,4) 20 (30,7)	1,75 0,87	k <sub>5</sub> <sup>100</sup> =0,73; E <sub>5</sub> =15,0
6. Al-Co-Cr, гранулы 4,5 мм	170÷300	300	1	10 (17,5) 20 (34,9)	1,40 0,70	k <sub>3</sub> <sup>300</sup> =9,44; E <sub>3</sub> =17,3
7. Al-Cu1, Cu <sub>x</sub> O <sub>y</sub> , черенки	120÷320	320	1	1,1÷51,5	0,03÷8,41	k <sub>1a</sub> <sup>300</sup> =14,1; E <sub>1a</sub> =3,2
8. Al-Cu1, Cu <sub>x</sub> O <sub>y</sub> и малахит, кольцо	120÷320	320	1	1,4÷65,5	0,06÷2,6	k <sub>2a</sub> <sup>300</sup> =14,1; E <sub>2a</sub> =3,2
9. Al-Mn, T <sub>пр</sub> =900°C, гранулы 4,5 мм	200÷320	320	1	2,2÷31,3	0,12÷1,74	k <sub>4</sub> <sup>300</sup> =2,60; E <sub>4</sub> =6,9
<b>III. Окисление толуола и бензола на катализаторе АОК-75-41 (гранулы 4 мм)</b>						
10. АОК-75-41 (Al-Mn)	230÷390	390	[толуол]= 0,05	10 (20,1) 20 (40,1) 30 (60,2)	0,68 0,34 0,23	k <sub>1a</sub> <sup>315</sup> =5,03; E <sub>1a</sub> =9,2
11. АОК-75-41 (Al-Mn)	230÷390	390	[бензол]= 0,723	10 (20,1) 20 (40,1)	0,68 0,34	k <sub>2</sub> <sup>315</sup> =0,36; E <sub>2</sub> =25,9
<b>IV. Окисление бензола на катализаторах фракцией 0,3-0,6 мм</b>						
12. Al-Co-Cr	260÷350		0,115÷0,172	30	0,12	k <sub>2</sub> <sup>315</sup> =6,71; E <sub>2</sub> =34,2
13. Al-Mn, T <sub>пр</sub> =900°C	260÷350		0,115÷0,172	30	0,12	k <sub>6</sub> <sup>315</sup> =2,51; E <sub>6</sub> =16,6
14. Al-Cu-Cr	260÷350		0,115÷0,172	30	0,12	k <sub>5</sub> <sup>315</sup> =5,64; E <sub>5</sub> =30,5
<b>IV. Окисление анилина на катализаторах фракцией 0,25-0,5 мм</b>						
15. Al-Mn, T <sub>пр</sub> =900°C	250÷500	250	0,076		0,35	
16. Al-Cu-Cr	250÷500	250	0,088		0,35	

## КРЕКИНГ О-КСИЛОЛА НА $M/Al_2O_3$ – КАТАЛИЗАТОРАХ ( $M= La, Ga, Y$ ), ПРОМОТИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТОМ ZSM

**Омарова А.А., Шаповалова Л.Б., Закумбаева Г.Д.**

Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского, Алматы,  
Республика Казахстан; *E-mail: [orgcat@nursat.kz](mailto:orgcat@nursat.kz)*

В данной работе проведено исследование каталитического крекинга модельного соединения о-ксилола на  $M/Al_2O_3+ZSM$  -катализаторах, модифицированных La, Ga, Y.

Установлено, что в зависимости от состава катализатора степень превращения о-ксилола ( $t= 450^{\circ}C$ ,  $P=0,1$  МПа) снижается в ряду (%):



Превращение о-ксилола на  $M/Al_2O_3+ZSM$ -катализаторах ( $M= La, Ga, Y$ ) протекает с образованием различных соединений. Имеет место крекинг молекулы по С-Н и С-С-связям и деметилирование о-ксилола с образованием октена-1,  $C_1-C_4$ - углеводородов и толуола. Кроме того, происходит миграция одной из метильных групп о-ксилола в мета- положение с образованием м-ксилола. На катализаторах  $La/Al_2O_3+ZSM$  и  $Y/Al_2O_3+ZSM$  наблюдается более глубокий крекинг о-ксилола по сравнению с  $Ga/Al_2O_3+ZSM$ . При крекинге о-ксилола на  $Ga/Al_2O_3+ZSM$ - катализаторе ( $T=450^{\circ}C$ ) образуется 3,0%  $C_1-C_4$ -углеводородов, 0,5% октена-1; 1,7% толуола и 49,6% м-ксилола. На  $Y/Al_2O_3+ZSM$  эти величины составляют, соответственно, 22,7%, 1,3%, 13,6% и 27,7%

Деметилирование о-ксилола с образованием толуола позволяет предположить, что на поверхности цеолитсодержащих катализаторов может существовать адсорбированный  $CH_3$  -комплекс. Эта структура, мигрируя и присоединяясь к другим частицам, участвует во вторичных процессах. При наличии заместителей в бензольном кольце место взаимодействия новой  $CH_3$  –группы в химических процессах определяется природой первого заместителя.  $CH_3$  –Группа относится к структурам, направляющим последующие заместители исключительно в орто- или пара-положения. Однако цеолитсодержащий катализатор селективно изменяет направление присоединения  $CH_3$  –группы в мета-положение.

Поверхность синтезированных катализаторов снижается в следующей последовательности ( $m^2/g$ ):



Сравнение данного ряда с рядом по изменению активности катализаторов показывает отсутствие прямой связи между этими параметрами, в большей степени активность и состав образующихся продуктов определяются химической природой компонентов каталитической системы.

На поверхности Ga/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+ZSM катализатора обнаружены единичные структуры с признаками огранки, представляющие собой агрегаты дендритного типа с  $d \approx 100-200 \text{ \AA}$  и гексагональным расположением частиц к Ga<sup>0</sup>, и скопления полупрозрачных частиц  $\alpha$ -Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с  $d \approx 30-50 \text{ \AA}$ . Для La/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+ZSM- катализатора характерно присутствие La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с  $d \approx 20-25 \text{ \AA}$  и  $30-40 \text{ \AA}$  и единичных полупрозрачных образований La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> гексагональной структуры, на поверхности которых располагаются мелкодисперсные частицы La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> в  $\alpha$ -модификации. Структура Y/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+ZSM-катализатора существенно отличается от La/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+ZSM и Ga/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+ZSM. С помощью электронной микроскопии показано, что на поверхности Y/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+ZSM имеются скопления частиц с  $d \approx 25-30 \text{ \AA}$ , представляющие собой смесь Y<sub>3</sub>Al<sub>3</sub> и AlYO<sub>3</sub> – соединений. Кроме того, имеются частицы Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> с  $d \approx 40-60 \text{ \AA}$ , скопления частиц YSi<sub>2</sub> с  $d \approx 30-50 \text{ \AA}$ , плотно заселяющие поверхность катализатора и крупные ( $d > 100 \text{ \AA}$ ) полупрозрачные частицы Y<sub>3</sub>Al и  $\gamma$ -Y<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Данные электронной микроскопии и микродифракции свидетельствуют о внедрении атомов иттрия в кристаллическую решетку Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и SiO<sub>2</sub> цеолита.

В ИК-спектрах адсорбции аммиака на Ga/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+ZSM катализаторе обнаружены слабые п.п. 3500, 3360 см<sup>-1</sup>, а также более интенсивные п.п. 1675, 1630, 1550, 1450, 1400, 1240 см<sup>-1</sup>, соответствующие адсорбции NH<sub>3</sub>- молекул на бренstedовских и льюисовских кислотных центрах. Для аммиака, адсорбированного на La /Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+ZSM–катализаторе, характерна широкая п.п. 3600-3000 см<sup>-1</sup>, на фоне которой видны два максимума 3400 и 3320 см<sup>-1</sup>. Кроме того, имеются п.п. 1700, 1600 1560 и 1450 см<sup>-1</sup>. В случае Y/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+ZSM-катализатора в ИК- спектрах NH<sub>3</sub>адс присутствует широкая интенсивная полоса поглощения 3600–3400 см<sup>-1</sup>, с максимумами 3400, и 3320 см<sup>-1</sup>, а также п.п. 1710, 1680, 1600, 1500 и 1300 см<sup>-1</sup>.

С помощью температурно-программированной десорбции аммиака показано, что в ряду Ga/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+ZSM < La/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+ZSM < Y/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+ZSM наблюдается увеличение прочности связи аммиак-кислотный центр катализатора, что указывает на усиление кислотных свойств и крекирующей способности каталитической системы

# ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ УГЛЯ И ВЫСОКО-ВЯЗКОЙ НЕФТИ В СРЕДЕ СИНТЕЗ-ГАЗА

**Ордабаева А.Т.**

Институт органического синтеза и углехимии Республики Казахстан,  
г.Караганда, Казахстан  
[470000@krg.kazpost.kz](mailto:470000@krg.kazpost.kz)

В настоящее время в СНГ и за рубежом проблема получения жидкого топлива и химических продуктов методом прямой гидрогенизации угля рассматривается как наиболее перспективное направление в энергетике и в нефтехимической промышленности будущего. Добыча и доставка нефти из отдаленных и труднодоступных районов становится настолько дорогой, что перевод угля в синтетическую нефть во многих случаях рассматривается как процесс конкурентноспособный по сравнению с извлечением нефти из недр. В связи с этим практическое значение приобретает получение продуктов топливного и химического назначения из угля и тяжелых нефтей, что может рассматриваться как одно из перспективных направлений в энергетике и нефтехимической промышленности ближайшего будущего. Одной из главных актуальных задач при реализации методов прямой гидрогенизации тяжелого углеводородного сырья (уголь, тяжелые нефтяные остатки, высоковязкие нефти, продукты ожижения угля) является повышение эффективности гетерогенно-каталитических реакций и разработка научных подходов к созданию каталитических систем нового поколения, обладающих повышенной активностью и селективностью.

В Институте органического синтеза и углехимии РК в течение ряда лет разрабатывается оригинальная технология получения синтетического жидкого топлива из тяжелого углеводородного сырья, имеющая ряд технических и технологических преимуществ перед зарубежными аналогами.

Небольшое содержание золы и серы, высокая степень превращения органической массы угля (ОМУ) в жидкие продукты при гидрогенизации позволяют рассматривать молодые каменные угли Шубаркольского месторождения как наиболее пригодные для переработки их в синтетическое жидкое топливо. В качестве пастообразователя использовали высоко-вязкую нефть (ВВН) месторождения Каражамбас. Тяжелая нефть

характеризуется высоким содержанием асфальтосмолистых веществ, тяжелых металлов – ванадием или никелем, повышенной вязкостью, и отличается от обычных нефтей содержанием общей серы выше 3% и отсутствием легких фракций. В связи с этим ВВН требует гидрогенизационной обработки в присутствии катализаторов.

Эксперименты по ожижению угля в присутствии ВВН проводили во вращающемся автоклаве объемом 0,02 л при начальном давлении водорода 2,0 МПа в интервале температур 653-698 К. В качестве катализатора использовалась система, состоящая из пирита и активированной бентонитовой глины. Эта система сочетает в себе каталитические гидрирующие и крекирующие воздействия. Установлено, что бентониты Казахстана в естественном виде не проявляют заметной каталитической активности в реакциях превращений углеводородов. Это объясняется отсутствием кислых свойств их поверхности. Только после кислотной активации они становятся активными для различных превращений углеводородов.

Активацию катализатора – бентонита проводили 20% раствором серной кислоты в течение 6 часов на кипящей водяной бане в колбе с обратным холодильником при механическом перемешивании. Соотношение глина: раствор кислоты равно 1:2, для того, чтобы глина была покрыта избытком раствора серной кислоты. Активированная глина подвергалась отмывке от ионов  $\text{SO}_4^{2-}$ . После отмывки бентонит предварительно сушили при 120-130 °С и растирали, а перед использованием в качестве катализатора – прокаливали при 500 °С в течение 1,0 – 1,5 часов в потоке воздуха 0,5 л/мин. Конверсию угля определяли по зольности исходного угля и остатка и выходу жидких продуктов.

Нами изучена зависимость глубины превращения ОМУ от природы катализатора, водородно-донорных способностей пастообразователя, температуры.

При температуре 653 К увеличение количества добавляемого пастообразователя приводит к увеличению выхода жидких продуктов от 12,50% до 23,51%. При  $T=673$  К донорная способность ВВН возрастает и выход жидких продуктов из угля составляет с 18,33 до 42,50%. При повышении температуры до 698 К увеличение выхода жидких продуктов достигает 44,71%.

Таким образом, предлагаемый бинарный катализатор ускоряет реакции гидрирования и расщепления ОМУ и пастообразователя ВВН.

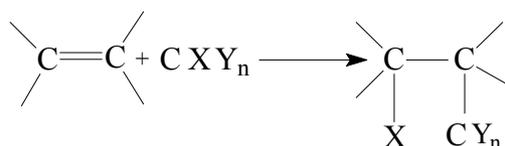
## N-ТИОАЦИЛАМИДОФОСФАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕДИ (I) КАК КАТАЛИЗАТОРЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ ТЕТРАХЛОРМЕТАНА К АЛКЕНАМ

**Осипова О.Л., Зазыбин А.Г., Аристов И.В., Соломонов Б.Н.,  
Соколов Ф.Д., Вэрат А.Ю., Бабашкина М.Г., Забиров Н.Г., Черкасов Р.А.**

Казанский государственный университет

*E-mail: ool1979@mail.ru*

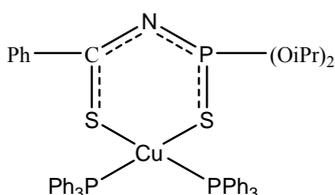
Присоединение полигалогеналканов к алкенам, катализируемое комплексами переходных металлов и известное как реакция Хараши, является одним из способов функционализации углеводородов:



где X, Y-галогены.

Полученные полигалогенуглеводороды представляют интерес в качестве синтонов для синтеза бета-аминокислот, алициклических пиретроидов, пирролизидиновых алкалоидов.

Нами были исследованы на предмет каталитической активности в реакции Хараши комплексы Cu(I) с N-тиоациламидофосфатными лигандами (впервые синтезированные в 2002 году в Казанском госуниверситете [1]), например



В качестве модельной реакции была выбрана реакция присоединения тетрахлорметана к гексену-1. Наша исследовательская группа обнаружила каталитическую активность данных комплексов в реакции Хараши.

**Табл.1.** Сравнение активности комплексов Cu (I) в реакции Хараши

Катализатор	Выход продукта присоединения, %
$\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2[\text{PhC}(\text{S})\text{NP}(\text{S})(\text{OPri})_2]$	51
$\text{CuCl}(\text{PPh}_3)_3$	46
$\text{Cu}(\text{PPh}_3)_2(\text{NO}_3)$	38
без катализатора	0.7

Как видно из таблицы, выход продукта присоединения тетрахлорметана к гексену оказался выше, чем в присутствии использовавшихся ранее комплексов Cu(I).

Методом ГЖХ было проведено изучение механизма реакции в присутствии N-тиоациламинофосфатных комплексов Cu(I). Для этой цели мы определили частные порядки по реагентам. Было обнаружено, что скорость реакции имеет близкий ко второму порядок по  $CCl_4$ , близкий к первому - по катализатору и  $1/2$  - по гексену-1.

Отрицательный порядок по алкену, не описанный ранее в литературе для реакции Хараша, можно объяснить ингибирующим влиянием гексена-1 на скорость образования продукта присоединения, например, за счет обратимого образования неактивного олефинового комплекса с катализатором в его исходной  $[Cu^I]$  или окисленной  $[Cu^{II}-Cl]$  форме.

В последнее десятилетие интерес исследователей вызывает процесс «управляемой» (в плане молекулярно-массового распределения) полимеризации, осуществляемой в присутствии иницирующих систем на основе комплексов меди. Ключевой стадией этого процесса так же, как и в реакции Хараша, является отрыв атома галогена от инициатора комплексом металла. Нами была выявлена способность комплексов Cu(I) с N-тиоациламинофосфатными лигандами участвовать в образовании полистирола с низкой степенью полидисперсности, что находит применение в материаловедении и медицине (анализ полученных образцов полистирола проводили методом гель-проникающей хроматографии; рис.1). Полидисперсность некоторых полученных образцов даже ниже, чем у стандартных меток полистирола, поставляемых фирмой Fluka.

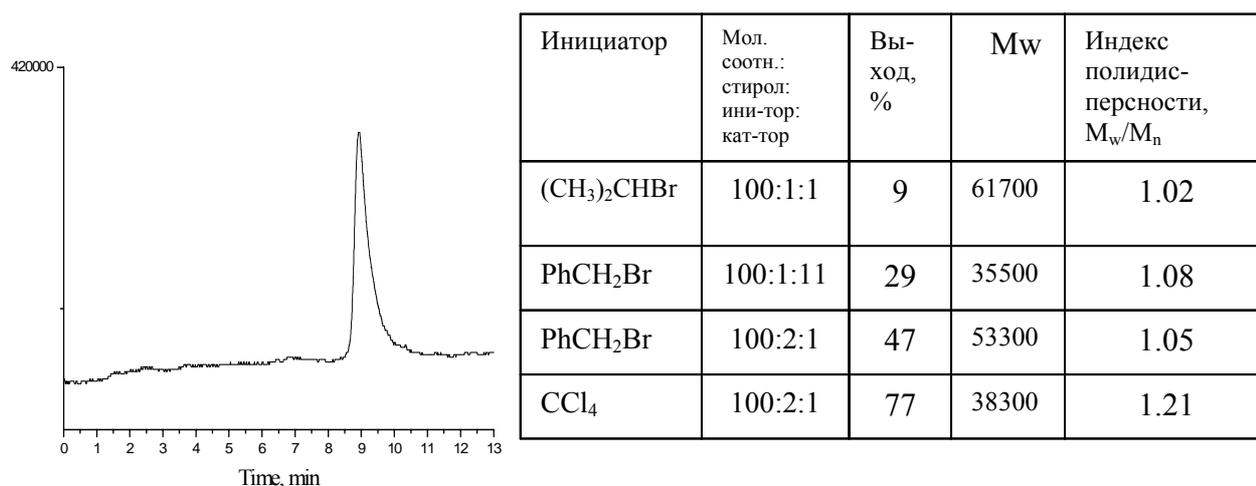


Рис.1. ГПХ-анализ полистирола

[1] Zabiroy N.G., Verat A.Yu., Sokolov F.D., Babashkina M.G., Krivolapov D.B., Brusko V.V. Complexes of N-thiophosphorylated thioureas and triphenylphosphine with Cu(I). Mendeleev Commun., 2003, v.13(4), p.163-164.

## XPS AND UPS OF FULLERENELIKE CARBON FILMS ON THE Pt(111) SURFACE

**Pajetnov E.M., Boronin A.I.**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS

Pr.Akademika Lavrentieva 5, Novosibirsk, Russia, 630090.

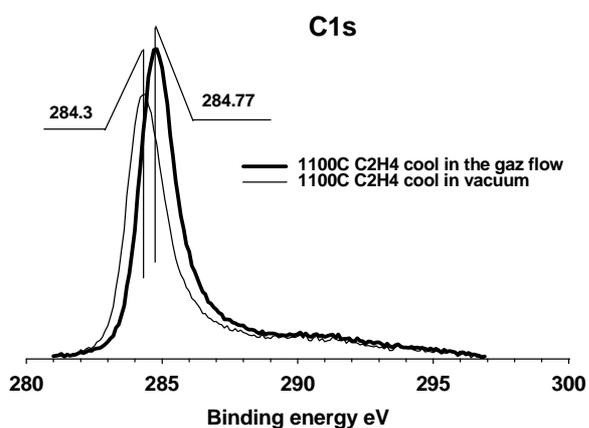
Phone: 007 3832 343269, Fax: 007 3832 343056,

E-mail: [gosha@catalysis.nsk.su](mailto:gosha@catalysis.nsk.su)

Formation of carbon layers on catalysts plays an essential role in the catalytic process and regarded to be unwished and some times have crucial effect. Each surface science experiment is accompanied by this effect at least in the sense of its elimination. Meanwhile the covers being obtained under specific treatments have the structures that are quite different from the ones of planar graphite. Their spectroscopic and subsequently electronic features are different also. It means that inactive graphite plains can be modified to obtain ones being in possession to form chemic bonds with adsorbed atoms. Besides one get a possibility to rearrange this cover by simple intercalation different ad-atoms, that might be, for example, alkaline ones. Such a way the carbon layers, having good stability, might obtain new advantages in catalyze. The more so, electronic state transformation gives a possibility to design long lived cathodes with great output and other physical devices.

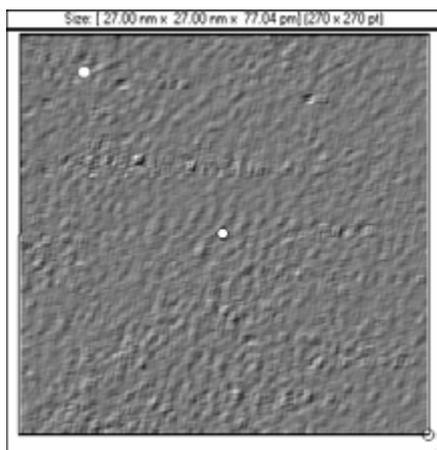
We report here about catalytic growth and properties of the carbon films formed on the Pt(111) single crystal surface after their pretreatment in the ethylene atmosphere at high temperature and following this process cooling in different environments. Following this strategy the carbon cover growth is fed either both carbon atoms originated from decomposition of hydrocarbons and those that preliminary having been absorbed of the platinum bulk and segregated to the surface, ore only absorbed ones.

It is occurred that, depending on the conditions, the spectroscopic features of the films



changes essentially. For example the XPS C1s spectra has the maximum position in the range 284.3-284.75eV. UPS and spectra of Auger electron have new features and the old ones endure energetic shifts.

Below presented is spectra C1s of the covers. The bold one was cooled in ethylene and the thin one in vacuum.



As it can be seen, spectroscopic characteristics of the cover are quite different. So the structure of the carbon layers must be different too.

The “high energetic covers” -HEC (we refer it to the covers obtained from ethylene which XPS C1s have position more than 284.6eV) being different in XPS and Auger electron spectroscopy from planar graphite films are similar in the characteristics to nanotubes and fullerenes layers. As for “low energetic covers” -LEC (we refer it to the covers obtained from ethylene which XPS C1s have position 284.4eV)

Applying STM and RAM we have found that this films consist of nanoheals with diameters about nanometer, ordered in the hexagonal symmetry.

Presented below is STM image of the carbon “high energetic” cover. It has demonstrated XPS peak maximum at 284.75 eV. The multiple heal structure is easily to see. The distance between two heals is about 5 nanometer and diameter is about 2 nanometer.

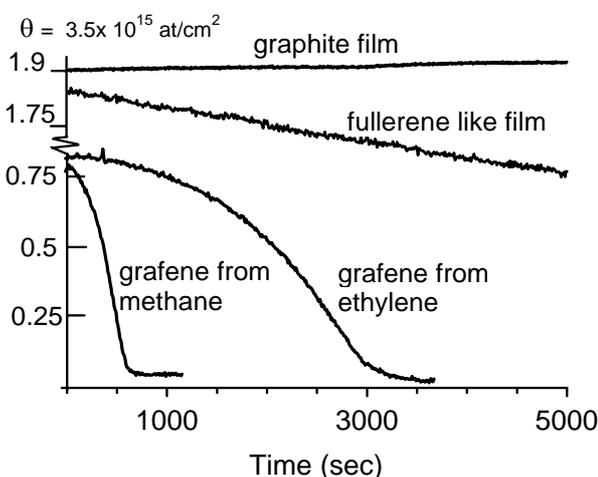
The film is stable but less than planar graphite ones in the experiments of combustion in O<sub>2</sub>. Besides the caves of the combustion kinetic are quite different.

As it is shown on the picture the kinetic of combustion of the cover decreases evenly so that the velocity of the combustion is constant.

On the contrary curve of the graphite cover was inert to the O<sub>2</sub> in the conditions and the cover that consists of grafene islands demonstrated another kinetics.

When we investigated the combustion of the high energetic or, as we call it, fullerenelike cover with Ca having been intercalated under the sheet we found that it was not oxidized until the cover disappeared.

So the catalytic decomposition of ethylene on the Pt shows variety of carbon structures that could be produced including that having very promising advantageous in catalysis.



## ВЛИЯНИЕ Ru и Re НА РАЗМЕР ЧАСТИЦ Co в Co/SiO<sub>2</sub> КАТАЛИЗАТОРАХ СИНТЕЗА ФИШЕРА-ТРОПША

Панкина Г.В., Чернавский П.А., Khodakov A.Y.,

*\*Girardon J.-S.,\* Лунин В.В.*

Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова, Москва,

*\*Laboratoire de Catalyse de Lille, Universite des Sciences et Technologie de Lille,  
France*

Установление закономерностей между размерами наночастиц активного компонента и активностью Co-нанесенных катализаторов является важнейшей проблемой синтеза Фишера-Тропша (СФТ) [1-2].

Промотированию катализаторов СФТ благородными металлами (БМ) посвящено значительное число публикаций [1,3-4]. Присутствие БМ позволяет понизить температуру восстановления оксидов кобальта [1,4]; что касается влияния благородных металлов на размер частиц Co, то на этот счет существуют различные точки зрения. Так, в работе [4] утверждается, что в присутствии Pt и Re наблюдается уменьшение среднего размера частиц Co, однако в других работах практически не рассмотрено влияние БМ на размер частиц Co [3]. В большинстве работ дисперсность Co определялась по хемосорбции CO или водорода.

Исследовано влияние 0.2мас.%Ru и 0.2мас.%Re на средний размер частиц Co в Co/SiO<sub>2</sub> катализаторах СФТ. В качестве носителя использована синтетическая аморфная двуокись кремния марки САВ-О-SIL М-5 с удельной поверхностью 200м<sup>2</sup>/г. Катализаторы приготовлены методом пропитки силикагеля раствором Co(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub> 4H<sub>2</sub>O – «АС170» и пропиткой раствором Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 6H<sub>2</sub>O – «N100» с последующей сушкой и прокаливанием при заданных температурах.

Для исследования влияния Ru и Re на процесс восстановления оксидов Co применен метод температурно-программируемого восстановления (ТПВ) и температурно-программируемого окисления (ТПО) с измерением намагниченности in situ. Для измерения размеров частиц Co использован метод магнитной гранулометрии. Сопоставление данных магнитной гранулометрии и хемосорбции показало, что в процессе восстановления происходит капсулирование частиц Co в порах носителя, что может приводить к значительным ошибкам при определении размеров частиц Co по хемосорбции.

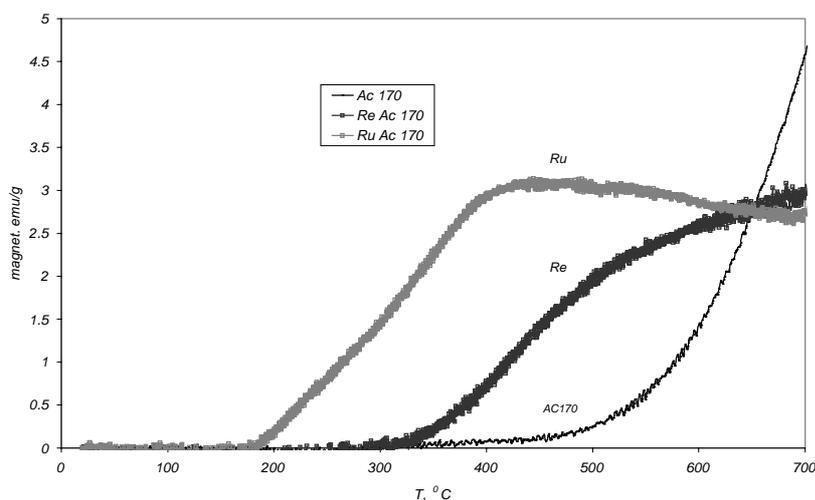


Рис. 1. Зависимости намагниченности от  $T$  в процессе восстановления в чистом  $H_2$  для катализаторов AC170, 0.2масс.%RuAC170 и 0.2масс.%Re AC170.

Для всех катализаторов наблюдается сильный промотирующий эффект Ru и Re в отношении процесса восстановления в среде водорода (рис.1). Показано, что в случае «RuAC170» и «ReAC170» процесс восстановления протекает при более низких температурах, чем для «AC170». Более низкие температуры восстановления для катализаторов «RuAC170» и «ReAC170» уменьшают вероятность капсулирования частиц Co в порах силикагеля.

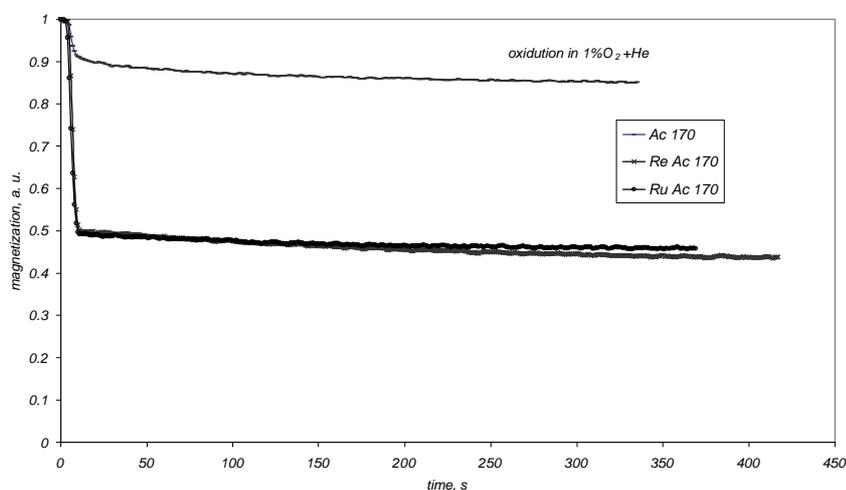


Рис. 2. Зависимости намагниченности от времени в процессе окисления в смеси  $1\%O_2 + Ar$  при  $T$  комн. для катализаторов AC170, 0.2масс.%RuAC170 и 0.2масс.%Re AC170.

Кроме того, для «RuAC170» и «ReAC170» в процессе окисления при  $T$  комн. наблюдается рост доли окисленных частиц Co: 50-60% по сравнению с 10-15% для катализаторов в отсутствие промотирующих добавок (рис.2). Связано это с капсулированием малых частиц Co в порах силикагеля в отсутствие БМ.

Показано, что размер частиц Co в катализаторах, полученных из ацетата Co, существенно ниже, чем для катализаторов, полученных из нитрата Co.

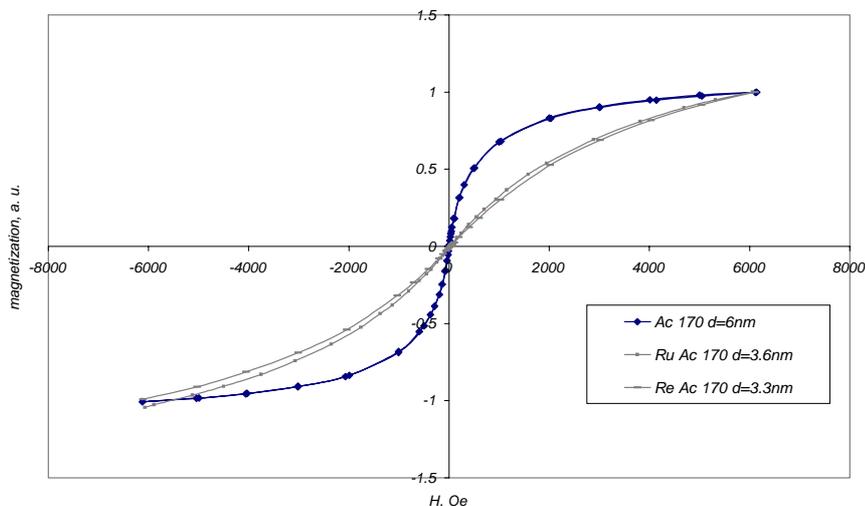


Рис. 3. Зависимости намагниченности от величины магнитного поля для катализаторов RuAC170, ReAC170 и AC170.

Показано, что на зависимости намагниченности от величины магнитного поля  $H$  (рис. 3) отсутствует гистерезис, т.е. все частицы Co суперпарамагнитны [5]. Однако, доля сравнительно крупных суперпарамагнитных частиц в AC170 выше, чем в других катализаторах. Что касается катализаторов на основе N100, то в них присутствуют частицы размером более 20 нм.

Таким образом, показано, что добавление малых количеств Ru и Re в Co-катализатор на основе  $\text{SiO}_2$  приводит к значительному уменьшению температуры восстановления оксидов кобальта, а также к уменьшению размера частиц металлического Co. Уменьшение температуры восстановления позволяет избежать капсулирования частиц Co в порах силикагеля.

## Литература

1. S. Vada, F. Hoff, E. Adnanes, D. Schanke and A. Holmen. //Topics in Catalysis. 1995. v. 2. p.155.
2. J. G. Goodwin Jr., Preprints ACDiv. Petr. Chem. 1991. v.36. p.156.
3. L. Guzzi, T. Hoffer, Z. Zsoldos etc. //J. Phys. Chem. 1991. v.95. p.802.
4. Gary Jacobs, Tapan K. Das, Yongging Zhang, Jinlin Li, Guillaume Racoillet, Burtron H. Davis. //Appl. Catal. A: General. 2002. v. 203. p. 263.
5. Петров Ю.И. Физика малых частиц. М: Наука. 1982. 358с.

## ЖИДКОФАЗНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ТОЛУОЛА НА МЕЗОПОРИСТЫХ РУТЕНИЙ-ТИТАН-СИЛИКАТАХ

О.А. Пахманова, Е.А. Трусова, Е.М. Харьков

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева, РАН

Ленинский проспект, 29, Москва, Россия,

E-mail: [olga\\_pakhmanova@front.ru](mailto:olga_pakhmanova@front.ru)

Известно, что диаметр пор катализатора регулирует поступление молекул внутрь, поэтому существенным недостатком мезопористых катализаторов являются жесткие ограничения по размерам реагирующих молекул. Поэтому для расширения круга реакций, проводимых на титан-силикатах, очень важным является создание мезопористых каталитических систем. Ранее [1-3] мы сообщали о способе получения мезопористого титан-силикатного ксерогеля со стабилизированной структурой методом щелочного гидролиза в водно-органических средах.

В настоящем сообщении жидкофазное гидрирование толуола при комнатной температуре и атмосферном давлении было выбрано в качестве модельной реакции для каталитического тестирования мезопористых рутений-титан-силикатов  $Ru_xTi_{0,03}Si_{0,97}O_{2+\delta}$  ( $Si/Ti=32$ ), полученных модификацией ксерогелей ( $100^\circ C$ ) или прокаленных титан-силикатов ( $500^\circ C$ ). Рутений (1-2 вес.%) вводили из водных растворов  $RuCl_3$ , содержавших в качестве темплейтов ( $T_m$ )  $N,N$ -диметилоктиламин или тетраэтиламмонийгидроксид при мольном отношении  $T_m/RuCl_3$ , равном 1 или 2. При анализе структуры катализаторов и продуктов реакции использовали следующие методы: Фурье-ИК-спектроскопию, порометрию, рентгеновскую дифракцию (РФА), сканирующую электронную микроскопию (СЭМ) и хроматомасс-спектрометрию.

Полученные катализаторы представляли собой высокодисперсные мезопористые ( $50-100\text{\AA}$ ) слабоокристаллизованные (30%) порошки, специфичность структуры которых обусловлена наличием асимметричной силанольной группировки  $-O-Si(OH)-O-Ti-O-$  ( $960-970\text{ см}^{-1}$ ). Они имели слоистую структуру [4] и состояли из сферических микрогранул ( $0,3-0,4\text{ мкм}$ ) с БЭТ-поверхностью, равной  $130\text{ м}^2/\text{г}$ .

По данным хроматомасс-спектрометрии, метилциклогексан являлся единственным продуктом гидрирования толуола. Анализ влияния условий синтеза, термообработки и характера  $T_m$  на строение и каталитическую активность  $Ru_xTi_{0,03}Si_{0,97}O_{2+\delta}$  показал, что,

во-первых, содержание рутения не является главным фактором, определяющим каталитическую активность. Во-вторых, установлено, что использование Тм, содержащего ОН-группу, приводит к формированию более активных в гидрировании Ru-содержащих центров, чем те, которые формируются при участии Тм, содержащего только углеводородные лиганды. В-третьих, повышение температуры обработки ксерогеля со 100 до 500°C перед его модификацией рутением приводит к формированию более каталитически активной в гидрировании поверхности.

Показано, что на активность Ru-содержащих центров в большой степени определяющее влияние оказывает регулярность структуры силиката. Вероятно, что они формируются вокруг ионов титана, изоморфно встроенных в SiO<sub>2</sub>. Наиболее активный катализатор (18 ч<sup>-1</sup>) был получен на основе Ti<sub>0,03</sub>Si<sub>0,97</sub>O<sub>2</sub>, прокаленного при температуре 500°C, который, по данным РФА, имел более высокую степень кристалличности. По данным Фурье-ИК-спектроскопии, в этом случае рутений не встраивается в структуру SiO<sub>2</sub>, но создает на поверхности собственную надструктуру, о чем свидетельствует размытый рефлекс в области 3400 см<sup>-1</sup>.

### Литература

1. E.A. Trusova, Yu.M. Korolev, E.V. Slivinsky, Scientific Program Invitation of Russian-American Seminar "Advances in the Understanding and Application of Catalysts" Moscow, Russia, May 28-30, 2003, p.32.
2. E.A. Trusova, G.N. Bondarenko, O.A. Pakhmanova, A.B. Rebrov, E.V. Slivinsky. Synthesis of Mesoporous Ti- and Fe-Silicates - In The 7th International Conference on Nanostructured Materials (NANO 2004) Wiesbaden, Germany. June 20-24, 2004. P. 248.
3. E.A. Trusova, G.N. Bondarenko, O.A. Pakhmanova, E.V. Slivinsky. Synthesis and Characteristics of Mesoporous Metall-Modified Titanium Silicates - Microporous and Mesoporous Materials. In press.
4. E.A. Трусова, О.А. Пахманова, Е.С. Оболонкова, А.Н. Озерин. Морфология высокодисперсных нанопористых порошков металл-силикатов и композитов на их основе - 3-ий международный научный семинар "Наноструктурные материалы - 2004: Беларусь-Россия", г. Минск, Беларусь. 12-15 октября 2004 г. Стр. 231.

## ПРИГОТОВЛЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ РАЗЛОЖЕНИЯ МЕТАНА

Рыжова Н.Д., Цырульников П.Г., Дашук Т.А., Афонсенко Т.Н.,  
Слептерев А.А.

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН

E-mail: [ninaryzhova@mail.ru](mailto:ninaryzhova@mail.ru)

Одним из способов относительно недорогого получения водорода является реакция каталитического разложения метана на углерод и водород. При этом на катализаторе отлагается большое количество углерода, который необходимо периодически удалять, регенерируя активность катализатора. В настоящее время нет достаточно стойких катализаторов, которые могли бы выдерживать многократные циклы закоксовывания и регенерации. Известно, что одни из наиболее активных катализаторов разложения метана, содержащие в качестве активного компонента Ni, не выдерживают многократного процесса регенерации [1]. При регенерации катализатор распыляется. Это происходит потому, что при образовании углерода часть активного компонента входит в состав углеродных образований и при регенерации теряется.[2]. Поэтому нужно получить катализатор, активный компонент которого был бы прочно связан с поверхностью и при закоксовывании не входил бы в состав углеродных отложений. Как показано в работе [3], катализаторами данного процесса может быть магнитная фракция золы, полученная сжиганием каменного угля на ТЭЦ. Эти образцы содержат до 70% Fe, проявляют неплохую каталитическую активность 5,5 г/г kat в реакции разложения метана и могут выдерживать до 20 циклов. У магнитной фракции золы есть существенный недостаток – это невозможность точного воспроизведения состава катализатора и, следовательно, его свойств. Целью нашего исследования было синтезировать катализаторы разложения метана с определённым составом и воспроизводимыми свойствами, которые проявляли бы высокую каталитическую активность и могли выдерживать многократную регенерацию.

Для этого были приготовлены и исследованы катализаторы разложения метана на основе переходных металлов – железа, никеля и марганца, а также катализаторы, содержащие в своем составе два компонента одновременно. Катализаторы разложения метана приготовлены следующими способами.

1. Катализаторы, приготовленные пропиткой гранулированной  $\gamma$ -окси алюминия (фракция 0,2-0,4 мм).
2. Катализаторы, приготовленные методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС).
3. Катализаторы, полученные золь-гель методом.
4. Катализаторы, приготовленные методом соосаждения.

Изучена зависимость каталитической активности от содержания активного компонента, способа приготовления образцов и методики предварительной обработки. Изучены физико-химические свойства полученных катализаторов (рентгенофазовый анализ, текстура, состояние активного компонента). Показано, что катализаторы, полученные золь-гель методом и методом СВС, наиболее эффективны в реакции разложения метана.

### Литература

1. S.Takenaka, K.Otsuka. // Chem. Lett. (2001) 218-219
2. В.Б.Фенелонов //Пористый углерод, Новосибирск, 1995 г
3. А.И. Оружейников, О.Н.Семенова, В.А.Лихолобов // Сборник тезисов I Всероссийской конференции «Химия для автомобильного транспорта», Новосибирск, 2004,282.

# КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ЭНЕРГИИ СВЯЗИ И ЧАСТОТ КОЛЕБАНИЙ АТОМОВ H<sub>адс</sub> НА ГРАНИ Pt(111) МЕТОДОМ DFT

Саметова А. А., Цыбиктаров В. Д., Тапилин В. М., Городецкий В. В.

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

[sametova@catalysis.nsk.su](mailto:sametova@catalysis.nsk.su)

В настоящее время наблюдается значительный прогресс в описании природы химической связи водорода с металлами платиновой группы, что обусловлено успешным применением современных теоретических и экспериментальных методов исследования поверхности металлов. Среди теоретических методов, теория функционала плотности (DFT) для расчета электронной плотности поверхности металла и ее применение в катализе по многим причинам становится все более предпочтительной [1].

**Цель** настоящей работы состоит в расчете электронной структуры чистой и покрытой водородом поверхности грани Pt(111) методом DFT, и вычислении на этой основе равновесных расстояний, энергии адсорбции, валентных колебаний адсорбированных атомов водорода в зависимости от координационного окружения атомами металла.

Поверхность грани Pt(111) моделировали тремя слоями платины в виде «слэба», приведенного на рис. 1. Расчеты проводили с помощью программы ADF2003-BAND, которая позволяет рассчитывать методом DFT (Density Functional Theory) электронную структуру периодических систем. Программа строит блоховские функции из центрированных на атомах орбиталей. Нами в качестве базисных функций были использованы орбитали свободных атомов платины и водорода, вычисленные с помощью программы Хермана-Скиллмана, к которым добавлялся набор слэйтеровских орбиталей.

Адсорбированный атом водорода может находиться в четырех состояниях: 3-х связанном (hcp), 3-х связанном (fcc), 2-х связанном (bridge) и 1-связанном (on-top), рис. 1. Рассчитанная частота симметричных валентных колебаний, перпендикулярных поверхности, сильно зависит от числа атомов металла, с которыми координирован атом водорода. Частота колебаний ( $\nu_{\text{sym}}$ ) значительно возрастает с уменьшением числа связей в адсорбционном центре. Для 3-х связанного состояния, которое характерно для грани (111),  $\nu_{\text{sym}}$  находится в широкой области 550-1250 см<sup>-1</sup>. Для мостикового

состояния  $\nu_{\text{sym}}$  попадает в более высокочастотную область 1030-1330  $\text{cm}^{-1}$ . Для сравнения, частота валентных колебаний молекулярного водорода в газовой фазе составляет величину 4396.6  $\text{cm}^{-1}$ .

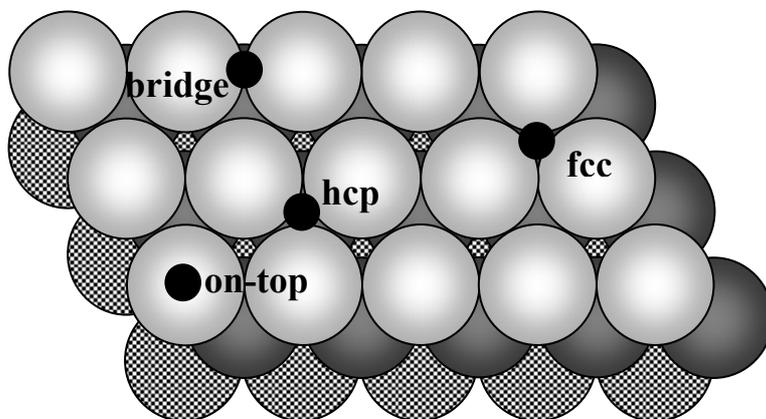


Рис. 1. Координация атомов водорода  $\text{H}_{\text{адс}}$  (•) на грани Pt(111)

В расчетах заполнение поверхности грани Pt(111) атомами водорода принимали монослойным. Рассчитанные величины энергии адсорбции (с учетом энергии нулевых колебаний), равновесные расстояния и частоты валентных колебаний атомов водорода для различных мест адсорбции представлены в Таблице 1:

Таблица 1

Координация	$E_{\text{адс}}$ , эВ/атом	$r_0$ , Å	$\nu$ , $\text{cm}^{-1}$
on-top	- 0.98	1.6	2022
bridge	-1.36	1.15	1318
hcp	-1.50	1.0	1022
fcc	-1.52	1.0	1290
fcc*	-1.02	-1.1	716

Видно, что наиболее энергетически выгодными являются 3-х связанные формы адсорбции атома  $\text{H}_{\text{адс}}$  в fcc и hcp-структурах; невыгодными – в структуре on-top. Расчеты показывают, что атом водорода может проникать в приповерхностный слой грани Pt(111), занимая октаэдрическое адсорбционное место fcc\*. Рассчитанные частоты колебаний в 3-х и 2-х связанных формах согласуются с экспериментом.

## Литература

[1] A.A. Gokhale, S. Kandoi, J.P. Greeley, M. Mavrikakis, J.A. Dumesic, Chem. Eng. Sci, 59 (2004) 4679.

*Работа поддержана грантами РФФИ № 05-03-32971 и NWO № 047-015-002.*

## МОДЕЛИРОВАНИЕ «БЕССТЕНОЧНОГО» ГАЗОДИНАМИЧЕСКОГО РЕАКТОРА С ЛАЗЕРНЫМ ВВОДОМ ЭНЕРГИИ

Скляр О.П.<sup>1</sup>, Черных И.Г.<sup>2</sup>, Снытников В.Н.<sup>1</sup>

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

*e-mail:* [Sklyar\\_o@gorodok.net](mailto:Sklyar_o@gorodok.net), [snyt@catalysis.nsk.su](mailto:snyt@catalysis.nsk.su)

<sup>2</sup>Институт вычислительной математики и математической геофизики СО РАН,

Новосибирск, *e-mail:* [chernih@mail.ru](mailto:chernih@mail.ru)

Дегидроконденсация  $C_1 - C_2$  углеводородов в составе природного газа является одним из важных современных направлений развития химических технологий.

С целью исследования активации легких углеводородов без влияния гетерогенных реакций на твердой поверхности был создан «бесстеночный» газодинамический реактор. В этом реакторе вводимая плотность мощности лазерного излучения могла достигать  $10^4 \text{ Вт/см}^2$ . Изоляция реагирующего потока от стенок реактора осуществлялась слоем более холодного газа, в котором лазерное излучение отсутствовало.

Физико-химические процессы при гомогенном пиролизе метана в «бесстеночном» реакторе изучены с помощью математического моделирования. В рамках предложенной модели получены распределение плотности, температуры, давления и скорости газового потока, а также изменение концентраций веществ в ходе реакций. В качестве начальных данных в задаче используется мощность излучения, расход и состав газовой смеси на входном сечении по отношению к потоку газообразного реагента и излучению, а также давление на выходе реактора.

Моделирование производилось с учетом геометрии реактора в виде прямого усеченного конуса. Движение газа считалось стационарным и одномерным. Предполагалось, что лазерное излучение распределено равномерно в поперечном сечении и поглощается теплонесущим агентом, входящим в состав газовой смеси. В качестве такого агента, в частности, выступал этилен. Поток тепла на стенку реактора определялся теплопроводностью. В уравнении для температуры учитывались тепловые эффекты химических реакций.

В литературе обсуждается несколько схем реакций  $C_1 - C_2$  углеводородов. Применительно к нашим условиям были проанализированы и отобраны 3 схемы: схема Касселя, схема пиролиза  $C_1 - C_2$  углеводородов из 111 прямых и обратных реакций, схема пиролиза  $C_1$  и других углеводородов из 80 прямых и обратных реакций. Показано, что схема Касселя наиболее адекватно описывает пиролиз метана в температурном диапазоне 1000–1500 К. Найдены режимы работы реактора, в которых реакционная зона смещается от входящего сечения к выходу. Результаты численных расчетов были сопоставлены с экспериментальными данными.

## СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМ ZnO/MgO И ИХ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

Слободянюк И.О., Диденко О.З.

Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского НАН Украины  
Украина, 03039, Киев, пр. Науки, 31.

*E-mail:* [anikira@yandex.ru](mailto:anikira@yandex.ru)

Фундаментальной проблемой в катализе являются связанные с наночастицами размерные эффекты. По сравнению с массивными твердыми телами в наночастицах изменяются параметры кристаллической решетки, атомная динамика, тепловые, магнитные, оптические, адсорбционные, электрохимические и каталитические свойства. Именно изменение структуры поверхности и электронных свойств, в первую очередь, определяют особенности взаимодействия реагентов с поверхностью активного компонента, природу и реакционную способность адсорбированных частиц и, в конечном итоге, активность и селективность наносистем в гетерогенном катализе.

Необходимым условием высокой активности катализатора является большая удельная поверхность активного компонента в нем. Для выполнения этого условия чаще всего активный компонент наносят на пористый носитель. Для изучения каталитических свойств наноразмерных частиц нами были синтезированы катализаторы, содержащие наноразмерные частицы активного компонента оксида цинка, нанесенные на поверхность пористой матрицы оксида магния. Существенным недостатком традиционного метода приготовления катализаторов пропиткой носителя раствором соли активного компонента является отсутствие возможности контроля и варьирования размера синтезированных наночастиц при условии сохранения химического состава катализатора. Нами предложен способ приготовления катализаторов одинакового химического состава (1 % Zn) с разным размером наночастиц ZnO. Метод основан на осаждении коллоидных наночастиц ZnO на носитель MgO. Коллоидные наночастицы ZnO были получены смешением изопропанольных растворов ацетата цинка и гидроксида натрия. Скорость роста и размер наночастиц ZnO зависят от растворителя, концентрации реагентов, температуры проведения реакции. Варьируя продолжительность роста коллоидных частичек и их осаждения на носитель, возможно получение систем ZnO/MgO постоянного химического состава с разным размером частичек активного компонента. Методом осаждения были получены образцы, содержащие наночастицы ZnO диаметром  $(7-10) \pm 0.2$  нм.

Размеры частиц ZnO, нанесенных на MgO, были оценены с помощью метода диффузного отражения. Наноразмерные характеристики катализаторов установлены исходя из величины «голубого смещения» в электронных спектрах диффузного отражения.

Каталитическую активность синтезированных образцов исследовали в реакции окисления монооксида углерода, которая является модельной для изучения закономерностей гетерогенного катализа. Катализаторы тестировали в интервале температур 200-620 °С в газовой смеси состава: 2% CO, 20% O<sub>2</sub>, 78% He. Скорость потока газовой смеси – 100 мл/мин. Анализ исходных веществ и продуктов реакции (CO, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>) производили при помощи хроматографа ЛХМ-80 с детектором по теплопроводности.

Для сравнения также были исследованы каталитические свойства катализаторов, приготовленных методом пропитки. В пропиточных катализаторах размер частиц активного компонента определяется его концентрацией. При изменении концентрации цинка от 1 до 10 % размер частиц ZnO находился в интервале (8-11) ± 0.2 нм. Установлено, что катализаторы, приготовленные осаждением предварительно сформированных наночастиц ZnO являются более активными по сравнению с пропиточными образцами, которые содержат 1 и даже 5 % Zn.

Таким образом, увеличение размера наночастиц ZnO приводит к уменьшению их активности, независимо от способа приготовления катализатора и его состава. При этом для катализаторов, содержащих наночастицы ZnO, размер которых меньше 8 нм (область проявления квантово-размерных эффектов), именно размер наночастиц активного компонента, а не его концентрация, является фактором, определяющим изменение реакционной способности катализатора.

## ГИДРОКСИЛИРОВАНИЕ И ОКСИГЕНИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ, СОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОПОЛИСОЕДИНЕНИЯ

Смирнова М.Ю.<sup>1\*</sup>, Кириллова Н.В.<sup>1</sup>, Кузнецова Н.И.<sup>1</sup>, Лихолобов В.А.<sup>2</sup>

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

Факс: +7 3832 33 16 06 E-mail: [smirnova@catalysis.nsk.su](mailto:smirnova@catalysis.nsk.su)

<sup>2</sup> Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, Омск

Перекись водорода является универсальным, удобным в обращении и экологически безвредным реагентом для гидроксилирования и оксигенирования органических соединений [1-2]. Реакции проходят в присутствии катализаторов, содержащих ионы переходных металлов. К настоящему моменту известны системы, позволяющие генерировать перекись водорода *in situ* из смеси газов  $O_2/H_2$  [3-5]. Катализаторы, позволяющие использовать в качестве окислителя смесь  $O_2/H_2$ , должны выполнять двойственную функцию: восстановление молекул кислорода до перекисного соединения и разложение перекисного соединения с образованием активных частиц, окисляющих органический субстрат. В предлагаемой системе в качестве бифункционального катализатора для жидкофазного окисления ароматических соединений использовался  $Pt/SiO_2$  + растворенное в ацетонитриле ГПС (гетерополисоединение). ГПС являются редокс активными за счет содержащихся в их составе ионов переходных металлов (например, Mo и V), что позволяет широко их использовать в реакциях окисления по радикальному механизму.

В литературе до сих пор остается открытым вопрос о сходстве механизмов окисления перекисью водорода и смесью  $O_2/H_2$  [6]. В представленной работе сравнивались каталитические свойства различных ГПС в окислении перекисью водорода и смесью  $O_2/H_2$  бензола, толуола и фенола.

На основании экспериментальных данных был сделан вывод об идентичной природе интермедиатов. Предполагается, что в реакциях обоих типов активными интермедиатами являются связанные с ГПС  $\cdot OH$  радикалы, которые образуются при попеременном окислении-восстановлении ионов  $Fe^{II}/Fe^{III}$ ,  $V^{IV}/V^V$  или  $Mo^V/Mo^VI$ . Данные частицы не только участвуют в окислении субстрата, но и в разложении перекиси водорода, о чем свидетельствует падение скорости разложения перекиси в присутствии субстратов. Однако, возможность цепного радикального окисления в

данном случае следует исключить, поскольку в присутствии соединений, интенсивно разлагающих перекись ( $\text{Pt/SiO}_2$ , ТБА- $\text{CoPW}_{11}$ ), перекись разлагалась, не давая продуктов окисления. Для реакций двух типов реакционная активность субстратов изменялась в ряду бензол < толуол < фенол, идентичными (за некоторым исключением) были состав продуктов и относительная активность ГПС. Состав продуктов представлен в таблице 1.

Таблица 1

Состав продуктов окисления при окислении субстратов перекисью водорода и смесью  $\text{O}_2/\text{H}_2$

ок-гель	$\text{H}_2\text{O}_2$	$\text{O}_2/\text{H}_2$
субстрат	продукты окисления	
бензол	фенол, бензохинон	фенол, гидрохинон
толуол	бензальдегид, бензиловый спирт, крезолы (о-, м-, п-), 2-метилбензохинон	бензальдегид, бензиловый спирт, крезолы (о-, м-, п-)
фенол	гидрохинон, бензохинон	гидрохинон, пирокатехин

Часть наблюдаемых различий в поведении систем связана с различными окислительно-восстановительными свойствами среды в присутствии перекиси водорода и смеси  $\text{O}_2/\text{H}_2$ : наличие сильного восстановителя  $\text{H}_2/\text{Pt}$  делает восстановленное состояние ГПС преобладающим уже при комнатной температуре, что позволяет проводить процесс при температурах, близких к комнатной, тогда как для реакций с перекисью водорода требуется повышенная температура. Помимо этого в продуктах окисления перекисью водорода не было хинонов, которые в восстановительной среде превращались в гидрохиноны.

Некоторые особенности реакций со смесью  $\text{O}_2/\text{H}_2$ , такие как: отсутствие в продуктах окисления фенола перекисью водорода пирокатехина, аномально высокая активность Fe-содержащего ГПС в окислении фенола смесью  $\text{O}_2/\text{H}_2$  пока не находят объяснения и могут быть связаны с особенностями адсорбции и активации субстратов на платине.

*Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект №03-03-32787) и Фонда содействия отечественной науке.*

## Литература

1. A.E.Shilov, G.B.Shui'pin, *Chem. Rev.*, 1997, **97**, 2879.
2. R.Noyori, M.Aoki, K.Sato, *Chem. Commun.*, 2003, p.1977.
3. R.Neumann, M.de la Vega, *J. Molec. Catal.*, 1993, v.84, p.93.
4. K.Nomiya, Y.Nemoto, T.Hasegawa, S.Matsuoka, *J. Molec. Catal. A: Chemical*, 2000, v.152, p.55.
5. K.Nomiya, K.Hashino, Y.Nemoto, M.Watanabe, *J. Molec. Catal. A: Chemical*, 2001, v.176, p.79.
6. Joseph E. Remias, Thomas A. Pavlovsky, Ayusman Sen, *J. Molec. Catal. A: Chemical*, 2003, v.203, p.179-192.

## ВЛИЯНИЕ УФ ОБЛУЧЕНИЯ НА РЕАКЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО СИНТЕЗА УГЛЕВОДОВ ИЗ ФОРМАЛЬДЕГИДА

Снытникова О.А.<sup>1</sup>, Центалович Ю.П.<sup>1</sup>, Симонов А.<sup>2</sup>, Пестунова О.П.<sup>2</sup>,  
Пармон В.Н.<sup>2</sup>

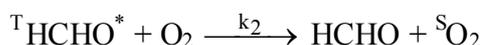
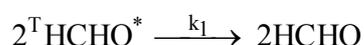
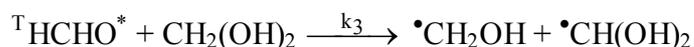
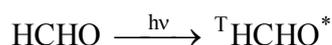
<sup>1</sup>МТЦ СО РАН, Новосибирск, 630090, ул. Институтская, 3а,

[koa@tomo.nsc.ru](mailto:koa@tomo.nsc.ru)

<sup>2</sup>ИК СО РАН, Новосибирск, 630090, пр. Академика Лаврентьева, 5

Реакции каталитического синтеза углеводов из формальдегида в водных растворах, известные под общим названием реакции Бутлерова, привлекают внимание исследователей на протяжении многих лет. Как правило, конденсация формальдегида в водных растворах происходит в щелочной среде в присутствии неорганических катализаторов. При этом необходимым условием реакции является наличие исходной «затравки» углеводов. В данной работе было проведено исследование влияния УФ облучения на первичные стадии реакции Бутлерова, с целью показать, что под действием УФ облучения в водных растворах формальдегида образуются более сложные альдегиды и сахара, которые могут выступать в качестве «затравки» для реакции Бутлерова.

В настоящей работе получены убедительные доказательства того, что под действием УФ облучения химическая конденсация формальдегида в более сложные альдегиды и моносахариды может происходить даже в кислой среде в отсутствие катализаторов и исходной «затравки», т.е. в условиях, при которых обычная формозная реакция не протекает. На начальной стадии облучения фотолиз происходит через формирование триплетного формальдегида (Схема), реакции которого приводят к появлению и накоплению фотоактивных продуктов.



**Схема.** Первичные реакции, протекающие при фотолизе водного раствора формальдегида.

$$k_1/\varepsilon_{380} = (1.3 \pm 0.2) \times 10^6 \text{ см/с}$$

$$k_2 = (6.1 \pm 0.8) \times 10^9 \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$$

$$k_3 < 10^4 \text{ М}^{-1}\text{с}^{-1}$$

При дальнейшем облучении большая часть света поглощается этими продуктами, и, по-видимому, формирование сложных моносахаридов (ликсоза, эритроза, эритролоза) обусловлено именно вторичными фотохимическими процессами.

*Работа выполнена при финансовой поддержке по программе президиума РАН «Происхождение и эволюция биосферы» (подпрограмма 2), гранта СО РАН № 148, гранта НШ № 2298.2003.03*

# ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СТРУКТУРЫ ПЕРИФЕРИИ ЛИГАНДА НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ КОБАЛЬТОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ПОРФИРАЗИНА

**Соколова В.В.<sup>а</sup>, Шикова Т.Г.<sup>а</sup>, Борисов А.В.<sup>а</sup>, Корженевский А.Б.<sup>б</sup>,  
Шапошников Г.П.<sup>а</sup>, Майзлиш В.Е.<sup>а</sup>, Койфман О.И.<sup>б</sup>**

<sup>а</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет,

<sup>б</sup>Институт химии растворов РАН, Иваново, Россия,

[kobuko@isuct.ru](mailto:kobuko@isuct.ru)

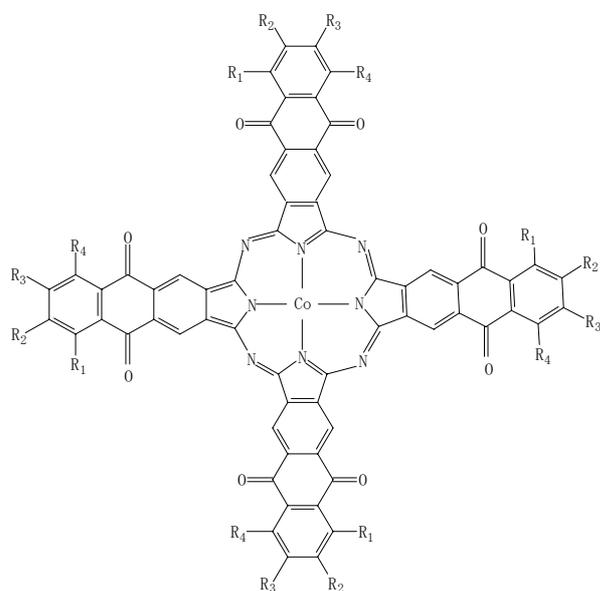
Исследование влияния строения молекулы макроциклического лиганда на каталитические свойства кобальтовых комплексов тетрааренопорфиразинов в реакции окисления серосодержащих соединений кислородом воздуха, лежащей в основе промышленной технологии сероочистки углеводородного сырья, привлекает внимание исследователей [1–3] как эффективный путь управления активностью и селективностью катализаторов такого типа. Однако, теоретические аспекты такой взаимосвязи изучены в недостаточной степени.

В рамках данной работы было исследовано влияние структурной модификации периферии лиганда порфиразиновых комплексов кобальта (I – III) на их каталитическую активность в модельной реакции окисления цистеина молекулярным кислородом.

Исследованные соединения (рис.) были получены из соответствующих 2,3-дикарбоновых кислот темплатным синтезом в присутствии солей кобальта [4]. Растворимость этих соединений в водно-щелочных средах, обусловленная присутствием гидрофильных групп, позволила изучить их свойства в условиях гомогенного катализа.

Учитывая результаты ранее про-

веденных исследований по каталитическому окислению цистеина в присутствии  $PcCo$ , были выбраны условия проведения реакции: pH реакционной смеси 12, концентрация



**Рис.** Структурные формулы исследованных кобальтовых комплексов тетра-2,3-антрахинонопорфиразинов: I –  $R_2=R_3=H$ ,  $R_1=R_4=OH$ ; II –  $R_1=R_3=R_4=H$ ,  $R_2=OH$ ; III –  $R_1=R_4=OH$ ,  $R_3=H$ ,  $R_2=SO_3H$

цистеина 1%<sub>мас.</sub> Исследования проводили в замкнутой системе, при температурах 25 и 40 °С, скорость реакции измеряли волюмометрически (точность измерений ± 0,05 мл).

Нами установлено, что все исследованные металлокомплексы проявляют высокую каталитическую активность в данной реакции, более чем вдвое превышающую таковую тетрасульфоталлоцианина кобальта. Скорость реакции хорошо описывается кинетическим уравнением первого порядка как по субстрату, так и по катализатору:

$$V = k_V \times C_{\text{цис}} \times C_{\text{кат}} \times C_{\text{O}_2} \text{ или } V = k_{\text{эфф}} \times C_{\text{цис}}$$

Соединение	Температура, °С	$C_{\text{кат}} \times 10^5$ , моль/л	$k_{\text{эфф}}$ , час <sup>-1</sup>	Порядок реакции по катализатору	$k_V \times 10^{-3}$ л <sup>2</sup> /(с·моль <sup>2</sup> )
I	25	3,689	12,049	1,032	88
		6,967	23,210		
8,607		28,835			
II	40	0,820	3,931	1,019	131
		2,459	11,166		
III	40	6,148	30,744	0,929	117
		1,730	5,171		
II	25	3,461	8,769	1,007	77
		7,354	22,107		
III	25	1,730	8,384	1,207	59
		3,461	16,001		
III	40	7,354	32,143	0,973	84
		1,571	2,682		
III	25	3,770	7,574	1,207	59
		6,912	16,097		
III	40	1,257	4,030	0,973	84
		2,199	7,147		
III	40	3,455	10,763	0,973	84

Эффективные и истинные константы скорости окисления цистеина, представленные в таблице показывают, что каталитическая активность металлокомплексов снижается в ряду I > II > III.

Такая закономерность может быть интерпретирована как результат снижения электронной плотности на атоме металла за

счет уменьшения числа электронодонорных ОН-групп с 8-ми до 4-х при переходе I → II и введения 4-х электроноакцепторных сульфогрупп при переходе II → III. С другой стороны, отмеченное снижение каталитической активности может являться следствием увеличения склонности комплексов к ассоциации в отмеченном ряду.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта РФФИ 03-03-96472.*

## Литература

1. Корженевский А.Б., Шикова Т.Г., Койфман О.И., Быкова В.В. Ж.общей химии, 2003, Т.73, вып.8, С.1390 – 1393.
2. Майзлиш В.Е., Шапошников Г.П. / В кн. Успехи химии порфиринов, Т. 4, С. 327 – 355.
3. Бородкин В.Ф., Майзлиш В.Е., Фомин В.А., Мазгаров А.М. Изв. Вузов. Химия и хим. технология, 1979, Т. 22, № 4, С. 413 – 416.
4. Борисов А.В., Майзлиш В.Е., Шапошников Г.П. Тезисы докладов IX Международной конференции “Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах”, Плес, 28 июня–2 июля 2004г., С. 319.

## ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И ТЕМПЕРАТУРЫ ВОССТАНОВЛЕНИЯ Cu-Zn-Si КАТАЛИЗАТОРОВ НА ВЕЛИЧИНУ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ МЕДИ И ЕЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

**Сотенко М.В.<sup>а</sup>, Баронская Н.А., Минюкова Т.П., Решетенко Т.В.,  
Хасин А.А., Батырев Э. Д.<sup>б</sup>**

<sup>а</sup> Новосибирский государственный университет, ул. Пирогова, 2, Новосибирск, 630090

<sup>б</sup> University of Amsterdam, Nw. Achtergracht, 166, Amsterdam 1018 WV, The Netherlands

*Институт катализа им. Г.К. Борескова, пр. Академика Лаврентьева, 5,*

*Новосибирск, 630090, E-mail: [sotenko@gorodok.net](mailto:sotenko@gorodok.net)*

Каталитические свойства медьсодержащих катализаторов, активных в широком ряду реакций гидрирования и дегидрирования, зависят от природы оксида предшественника и условий активации. Известно, например, что в реакции синтеза метанола наибольшую активность проявляют оксидные каталитические системы Cu-Zn-Al на основе твердого раствора ионов меди и алюминия в оксиде цинка, однако, эти катализаторы недостаточно термостабильны. Как более термоустойчивые были предложены Cu-Zn-Si катализаторы. В настоящей работе проанализирована взаимосвязь каталитической активности частиц металлической меди в реакции синтеза метанола и природы оксида предшественника для системы Cu-Zn-Si. Ранее было показано, что в этой системе катионы меди могут входить в состав двух различных фаз – силиката меди (хризоколлы  $\text{Cu}_8(\text{OH})_{12} \cdot (\text{Si}_4\text{O}_{10})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , где  $n=0,4,8$ ) и слоистого силиката цинка (цинксилита  $\text{Zn}_x(\text{Zn}_{3-x}\square_x)(\text{OH})_2 \cdot (\text{Si}_4\text{O}_{10}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ), причем, в структуре ЦС катионы меди могут замещать катионы цинка  $\text{Zn}_{3-x}$  в октаэдрических положениях в слое, а также находиться в межслоевом пространстве в окружении молекул воды.

Были исследованы катализаторы с различным соотношением Zn/Si в образце при постоянном содержании меди. Зависимость удельной поверхности меди Cu-Zn-Si катализаторов от количества введенного цинка (рис. 1) показывает, что частицы меди, полученные восстановлением хризоколлы, не подвержены спеканию при температурах до 435°C. В то время как образцы с большим содержанием Zn (то есть с преобладанием меди в межслое ЦС) характеризуются низкой термостабильностью, и удельная поверхность металлической меди многократно уменьшается при прогреве до 435°C.

Влияние содержания цинка на среднюю по образцу удельную активность металлической меди (в расчете на единицу поверхности металла) представлено на рис. 2. Видно, что зависимость активности при 380°C (прошло восстановление хризоколлы и катионов меди из межслоя) от содержания цинка хорошо аппроксимируется прямой пропорциональной зависимостью. Можно ожидать, что доля меди, исходно стабилизированной в межслоевом пространстве ЦС, также пропорциональна содержанию цинка. Исходя из этого, можно предположить, что активность катализатора определяется частицами меди, полученными восстановлением ЦС при 380°C, в то время как частицы меди, полученные восстановлением хризоколлы, не активны в синтезе метанола.

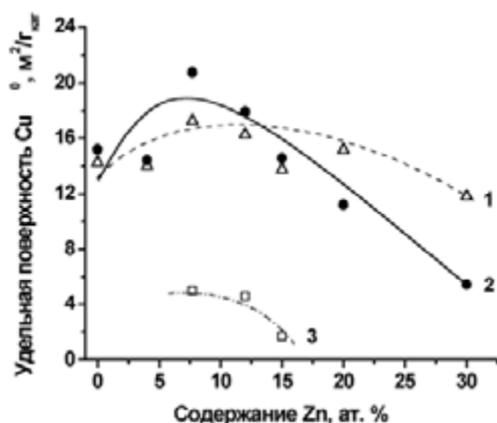


Рис. 1. Зависимость удельной поверхности меди Cu-Zn-Si катализаторов от содержания цинка и температуры активации : 1 – 380°C, 2 – 435°C, 3 – 625°C.

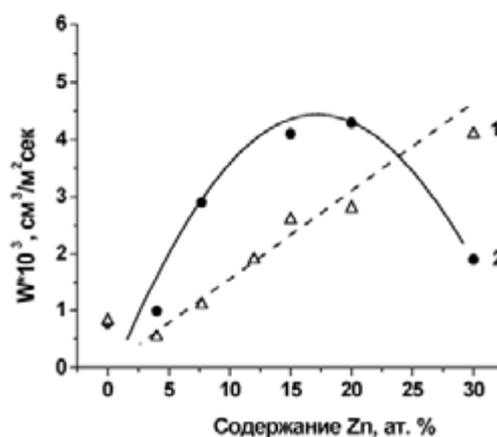


Рис. 2. Зависимость удельной скорости синтеза метанола от количества цинка при температуре восстановления: 1 - 380°C и 2 - 435°C.

Анализ данных, полученных для образцов после восстановления при 435°C, показывает, что удельная каталитическая активность частиц меди двукратно возрастает после восстановления меди из октаэдрических позиций слоя ЦС. Однако при большом содержании цинка, активные частицы меди не термостабильны и спекаются, а активность катализаторов падает.

Полученные данные свидетельствуют о принципиальной роли структуры оксида предшественника в каталитических свойствах медьсодержащих катализаторов гидрирования. В рамках использованного метода приготовления, состав катализатора управляет фазовым составом оксида предшественника и, соответственно, его каталитическими свойствами.

Авторы благодарны М.П. Демешкиной за приготовление катализаторов.

*Работа выполнена при поддержке гранта NWO 047.015.004.*

## КАТАЛИЗ ЗАРОЖДЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ ДИСИЛИКАТА ЛИТИЯ В ЛИТИЕВОСИЛИКАТНОЙ СИСТЕМЕ

Г.А.Сычева

Институт химии силикатов им.И.В. Гребенщикова РАН,  
Одоевского 24/2, Санкт-Петербург, 199155 Россия

*e-mail: [sycheva\\_galina@mail.ru](mailto:sycheva_galina@mail.ru)*

Одним из важнейших открытий в физико-химии и технологии стекла в 60-х годах двадцатого века явилось создание нового класса материалов – ситаллов, обладающих оптимальным сочетанием полезных свойств, которые получают путем направленной катализированной кристаллизации стекла. Для технологии ситаллов характерным является гетерогенное (катализированное) зарождение [1,2]. Гетерогенность зарождения кристаллов в стеклах характеризуется тем, что кристаллизация идет на специально вводимых примесях, так называемых катализаторах, отвечающих следующим требованиям. Катализатор должен иметь неограниченную растворимость в стекле при высоких температурах (температуры варки и выработки) и ограниченную растворимость при низких температурах (вблизи температур размягчения и ниже). Катализатор должен обладать низкой энергией активации при образовании центров кристаллизации из расплава в области пониженных температур. Ионы или атомы катализатора должны иметь повышенную скорость диффузии при низких температурах по сравнению с основными компонентами стекла. Граница зародыша кристалл-стекло должна иметь низкую поверхностную энергию, чтобы обеспечивать смачивание кристалла стеклом. Параметры кристаллической решетки катализатора и выделяющейся кристаллической фазы должны быть близки и не отличаться более, чем на 10-15%. Большинство исследователей считает, что наиболее важным фактором в определении эффективности гетерогенного образования зародышей (центров кристаллизации) является тесная корреляция между параметрами кристаллической решетки катализатора и выделяющейся кристаллической фазы. Эти требования применимы лишь для определенного класса катализаторов, используемых для кристаллизации стекла. Представление о катализаторе, который при определенных условиях сам образует зародыши будущих кристаллических зерен главной фазы, справедливо относительно катализаторов в так называемых фоточувствительных

стеклах. Под действием рентгеновского излучения примесь фоточувствительного металла приводит к фоточувствительности стекол, обусловленной образованием кристалликов фоточувствительного металла. При облучении стекол образуются фотоэлектроны, которые восстанавливают ионы серебра  $Ag^+ + e^- \rightarrow Ag^0$  (1). Атомы  $Ag^0$  объединяются в частицы серебра, катализирующие зарождение кристаллов диоксида лития метасиликата лития. Методом проявления получены кривые зародившихся в единице объема кристаллов и подсчитаны скорости гомогенного и гетерогенного (на наноразмерных частицах серебра) зарождения кристаллов основной неметаллической фазы дисиликата лития в стеклах  $x Li_2O (1-x)SiO_2$ .

В таблице 1. Приведены сравнительные характеристики гомогенного и гетерогенного зарождения кристаллов дисиликата лития при температуре максимума скорости зарождения. Из таблицы видно, что положение максимума стационарной скорости зарождения кристаллов дисиликата лития в случае гомогенного и гетерогенного зарождения остается без изменения. Стационарная скорость при гетерогенном зарождении при температуре максимума увеличивается для стекол I и II (глубина 0,5 мм) в 400 и 900 раз соответственно.

**Таблица.** Параметры гомогенного и гетерогенного зарождения кристаллов.

Стекло	$T_m, ^\circ C$	$I_{cr}(T_m),$ $мм^{-3} \cdot мин^{-1}$	$T_m^*, ^\circ C$	$I_{cr}^*(T_m^*),$ $мм^{-3} \cdot мин^{-1}$	Глубина d, мм	$\frac{I_{cr}^*(T_m^*)}{I_{cr}(T_m)}$
33.5 $Li_2O$	460	150	460	60270	0.535	400
26.0 $Li_2O$	470	90	470	88179	0.500	900

$I_{cr}(T_m)$  - стационарная скорость зарождения в исходном стекле без облучения;

$T_m$  - температура максимума скорости гомогенного зарождения кристаллов;

$I_{cr}^*(T_m^*)$  - стационарная скорость зарождения в стекле с примесями и с облучением на указанной глубине слоя d;

$T_m^*$  - температура максимума скорости гетерогенного зарождения.

### Литература

1. Г.Г. Бойко, Г.А.Сычева, Л.Г.Валюк. Влияние условий синтеза на кинетику кристаллизации фоточувствительного литиевосиликатного стекла // Физика и химия стекла. 1995. Т. 21. N 1. С. 65-74.
2. Г.А.Сычева. Кинетика зарождения метасиликата лития в литиево-силикатном фоточувствительном стекле // Физика и химия стекла. 1999. Т.25. N 6. С.664-678.

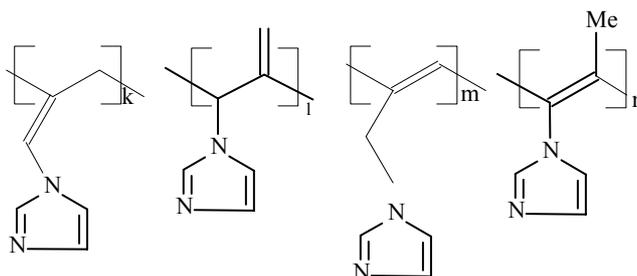
## МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИ- N- АЛЛЕНИЛИМИДАЗОЛА

**Татарина И.В., Морозова Л.В., Маркова М.В., Михалева А.И.,  
Трофимов Б.А.**

Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского СО РАН,  
664033 Иркутск, ул. Фаворского, 1, *E-mail*: [morozova@irioch.irk.ru](mailto:morozova@irioch.irk.ru)

Химия N-алленилазолов интенсивно развивается, что обусловлено, в частности, перспективами синтеза на их основе реакционноспособных полимеров, обладающих биологической активностью, электропроводностью, парамагнетизмом и способностью к образованию с солями металлов комплексов – потенциальных катализаторов органических реакций [1-5].

Новые полимеры такого типа синтезированы нами полимеризацией N-алленилимидазола (АИ):



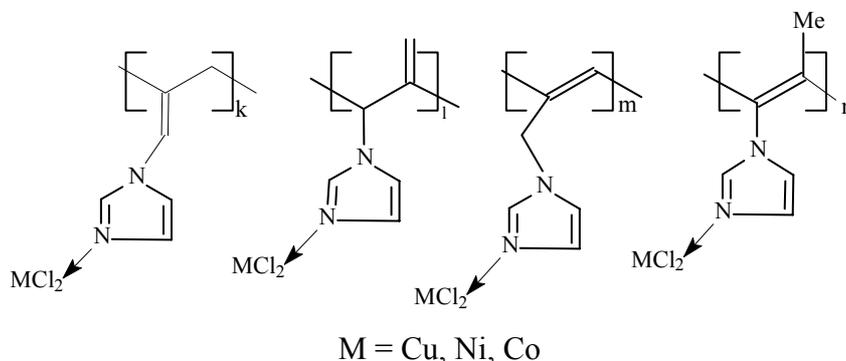
Установлено, что N-алленилимидазол – высокоактивный мономер, легко полимеризующийся в присутствии динитрила азобисизомасляной кислоты (1 мас.%), а также в условиях термического инициирования, как по 1,2-, так и по 2,3-положениям алленильной группы.

Процесс протекает с образованием растворимых полифункциональных макромолекул с полисопряженными (поливиниленовыми) блоками в основной и экзометиленовыми группами в боковой цепи. Выход полимеров достигает 97%, молекулярная масса не превышает 3000.

Структура полученных полимеров подтверждена ИК- и  $^1\text{H}$  ЯМР-спектрами.

Металлсодержащие полимерные комплексы получены смешиванием спиртовых растворов гомополимера АИ с хлоридами металлов (Cu, Co, Ni). Соотношение компонентов в образующихся комплексах варьировалось до эквимольных количеств.

Строение полученных комплексов установлено при проведении сравнительного анализа свободных и координационно-связанных полимеров АИ методами ИК- и ЭПР-спектроскопии.



Локализация связи атома металла по пиридиновому атому азота приводит к изменению электронной структуры и коротковолновым сдвигам (на 5-20 см<sup>-1</sup>) полос валентных колебаний имидазольного кольца (1351, 1397, 1437, 1492, см<sup>-1</sup>) в ИК-спектрах полученных комплексов.

Все металлполимерные комплексы поли-АИ парамагнитны. Спектры ЭПР фиксируют симметричные синглеты. В комплексах с CuCl<sub>2</sub>, полученных при соотношении соль-полимер 1:1 и 4:1 концентрация спинов составляет 4×10<sup>19</sup> и 1.8×10<sup>20</sup> сп/г, ΔH - 287 –120 Э, соответственно.

Синтезированные металлокомплексы, в отличие от исходных сополимеров и аналогичных комплексов мономерного АИ, не растворимы в органических растворителях и воде, что обеспечивает возможность их использования для гетерогенного катализа органических реакций.

## Литература

1. Тарасова О.А., Шмидт Е.Ю., Клыба Л.В., Синеговская Л.М., Михалева А.И., Кривдин Л.Б., Трофимов Б.А. // Журн. орган. химии. 1998. Т.34. № 5. С. 730.
2. Морозова Л.В., Маркова М.В., Тарасова О.А., Михалева А.И., Трофимов Б.А. // Высокомолек. соед. Б. 1998. Т. 40. № 10. С. 1687.
3. Морозова Л.В., Татарина И.В., Маркова М.В., Тарасова О.А., Михалева А.И., Трофимов Б.А. // Высокомолек. соед. Б. 2003. Т. 45. № 12. С. 2108.
4. Байкалова Л.В., Тарасова О.А., Зырянова И.А., Афонин А.В., Синеговская Л.М., Трофимов Б.А. // Журн. общей химии. 2002. Т. 72. № 8. С. 1378.
2. Sato M., Inaki Y., Kondo R., Takemoto K. // J. Polymer Sci., Polymer. Chem. Ed. 1977. V. 15. № 11. P. 2059.

## ВЛИЯНИЕ РЕКОНСТРУКЦИИ ПОВЕРХНОСТИ НА КИНЕТИКУ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СО НА Pd(110)

**Титков А.И., Саланов А.Н., Кошечев С.В., Боронин А.И.**

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

E-mail: [titkov@catalysis.ru](mailto:titkov@catalysis.ru)

Повышенный интерес к детальному исследованию механизмов адсорбции  $O_2$ , CO, NO,  $H_2$  и  $CH_4$ , реакций окисления CO,  $CH_4$  и восстановления NO на монокристаллах палладия вызван тем, что палладий является активным компонентом катализаторов для нейтрализации выхлопных газов автотранспорта, полного сжигания метана в газовых турбинах и других важных процессов [1,2]. Известно, что хемосорбция CO и  $O_2$  индуцируют реконструкцию поверхности Pd(110) [3–5]. Целью данной работы являлось установление механизмов реконструкции поверхности Pd(110), индуцированных протеканием каталитической реакции окисления CO, а также выяснение роли реконструкции поверхности в кинетике реакции окисления CO.

Методами РФЭС и ТДС было установлено, что по мере увеличения давления кислорода и температуры на Pd(110) последовательно формируется ряд реконструктивных и оксидных фаз. При низких давлениях  $O_2$  ( $\leq 10^{-5}$  Па) и  $T \leq 550$  К в ходе адсорбции  $O_2$  поверхность реконструируется и формируются цепные структуры – O-Pd-O-. При увеличении давления до 10 Па кислород внедряется через слой реконструктивных структур в приповерхностные слои металла на глубину более 5-20 Å. По мере растворения кислорода происходит дальнейшая реконструкция поверхностных слоев и формируется поверхностный оксид сложной структуры. При увеличении температуры ( $T \geq 550$  К) постепенно образуются кластеры объемного оксида PdO в объеме металла.

Было проведено экспериментальное и теоретическое исследование реакции окисления CO кислородом на Pd(110) в широком интервале давлений кислорода ( $1 \times 10^{-6}$  – 10 Па) и соотношении реагентов  $P_{O_2}/P_{CO}=1-100$  при температурах 300–700 К методами масс-спектрометрии, РФЭС и математического моделирования. Обнаружено, что как при низких ( $\sim 1 \times 10^{-6}$  Па), так и высоких ( $\sim 1-10$  Па) давлениях реагентов в зависимостях скорости реакции окисления CO от температуры наблюдается гистерезис – несовпадение скорости реакции при нагреве и охлаждении образца.

Наблюдаемые особенности в экспериментальных зависимостях скорости окисления CO на Pd(110) от температуры связаны с процессами реконструкции поверхности палладия, вызванной хемосорбцией CO, O<sub>2</sub> и протеканием реакции окисления CO. В потоке CO+O<sub>2</sub> при низких температурах (~350 K) CO адсорбируется значительно быстрее, чем O<sub>2</sub>, в результате поверхность полностью покрывается CO<sub>адс</sub>. Хемосорбированные молекулы CO<sub>адс</sub> вызывают реконструкцию поверхностного слоя Pd(110), в результате которой формируется реконструктивная структура типа missing row (1x2). На реконструированной поверхности (1x2) адсорбированные молекулы CO<sub>адс</sub> занимают мостиковые адсорбционные места в “долинах” и на “гребнях” поверхности. По мере увеличения температуры при нагреве образца сначала десорбируются менее прочно связанные с поверхностью молекулы CO<sub>адс</sub>, адсорбированные на гребнях структуры (1x2), в результате освобождаются адсорбционные места и молекулы O<sub>2</sub> диссоциативно хемосорбируются, занимая трехцентровые адсорбционные места на “гребнях” (1x2) структуры. Хемосорбированные атомы кислорода реагируют с оставшимися молекулами CO<sub>адс</sub>, вследствие этого наблюдается быстрое увеличение скорости реакции. При дальнейшем увеличении температуры, более прочно связанные с поверхностью молекулы CO<sub>адс</sub> (адсорбированные в “долинах” (1x2) структуры) десорбируются или реагируют с кислородом, кислород адсорбируется на освободившихся местах, и далее внедряется в приповерхностные слои палладия. При охлаждении образца внедренный кислород диффундирует к поверхности и реагирует с CO<sub>адс</sub>. В результате наблюдается несовпадение скорости реакции при нагреве и охлаждении образца, т.е. гистерезис. Таким образом, процессы реконструкции поверхности Pd(110), индуцированные хемосорбцией CO и O<sub>2</sub>, определяют основные особенности в кинетике реакции окисления CO на Pd(110).

*Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 03-03-33177*

### **Литература**

1. Nieuwenhuys B.E.// Adv. Catal. 1999. V. 44. P. 259.
2. D. Ciuparu, M.R. Lyubovsky, E. Altman, L.D. Pfefferle, A. Datye: Catal. Rev., 44, 593 (2002).
3. H. Niehus and C. Achete, Surf. Sci. 369 (1996) 9.
4. R. Raval, S. Haq, M.A. Harrison, G. Blyholder, D.A. King, Chem. Phys. Lett, 167 (1990)391.
5. M.G. Ramsey, F.P. Leisenberger, F.P. Netzer, A.J.Roberts, R. Raval, Surf. Sci., 385(1997)207.

# ОКИСЛЕНИЕ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА НА ФРАКТАЛЬНЫХ ПЛЕНКАХ ОКСИДА МЕДИ, ПОЛУЧЕННЫХ В САМООРГАНИЗУЮЩЕЙСЯ ХИМИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ

**В. В. Удовиченко**

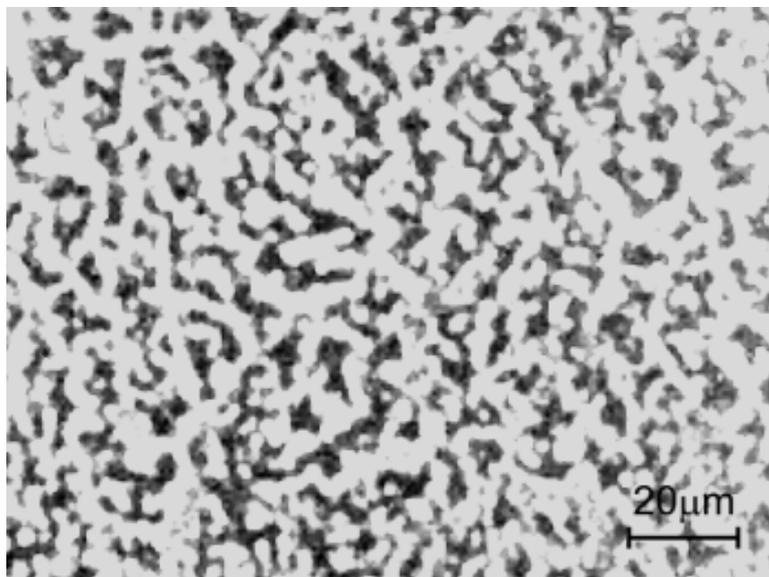
Институт физической химии им. Л.В. Писаржевского, г. Киев, Украина.

*E-mail:* [udavch@ukr.net](mailto:udavch@ukr.net)

Геометрия поверхности, наряду с ее химическим составом, является важным фактором, определяющим скорость и механизм протекающих на ней химических процессов. Многие реальные поверхности представляют собой иерархию самоподобных масштабно-инвариантных структур, различные свойства которых связаны с линейным масштабным соотношением вида  $I \sim M^D$ , где показатель степени – фрактальная размерность – является количественной величиной, характеризующей их геометрию. Эта величина является существенным фактором, влияющим на гетерогенные процессы, в частности, адсорбцию и диффузию реагентов по поверхности. Данная работа посвящена экспериментальному изучению гетерогенной химической реакции окисления монооксида углерода на серии образцов с постоянным химическим составом, но различными фрактальными свойствами.

Пленки сульфида меди с фрактальной структурой были получены в системе аскорбиновая кислота – комплекс меди – сульфид натрия. Координационное соединение меди (II) с полидентатным лигандом – производным 8-меркаптохинолина является катализатором нелинейной химической реакции окисления аскорбиновой кислоты кислородом воздуха, что при проведении ее в пространственно-распределенной системе приводит к образованию стационарных мозаичных структур, под влиянием которых происходит зарождение и рост частиц сульфида меди за счет медленной реакции между комплексом меди и гидросульфид-ионами. Изменение начальных условий позволяет получить пленки с различной морфологией, в том числе с фрактальной (кластерной) структурой, характеризующейся значениями фрактальной размерности от 1,7 до 1,85. Количественные фрактальные характеристики этих пленок были рассчитаны на основе данных оптической и атомно-силовой (AFM) микроскопии.

Нагревание фрактальных пленок сульфида меди, полученных на кремниевой подложке, до 350°C на воздухе приводит к постепенному превращению сульфида меди в оксид CuO с сохранением кластерной структуры, типичный вид которой представлен на рис. 1:



**Рис.1.** Пленка оксида меди с фрактальной структурой.

Адсорбция монооксида углерода на этих пленках при 150–350°C сопровождается частичным его окислением, причем количество образующегося CO<sub>2</sub> зависит от температуры и фрактальной размерности пленок. В качестве меры активности образцов принимали соотношение интенсивностей полос поглощения CO<sub>2</sub>/CO в ИК спектрах их поверхности. При проведении реакции на ряде образцов с фрактальной размерностью, изменяющейся от 1,71 до 2,0 (что соответствует однородному двумерному покрытию) было установлено, что наибольшими значениями конверсии характеризуются пленки оксида меди со средними значениями размерности.

## ДЕГИДРИРОВАНИЕ СМЕСИ ЛЕГКИХ АЛКАНОВ В УСЛОВИЯХ НЕСТАЦИОНАРНОСТИ

**Утелбаева А.Б., Сарсекова А.Т., Кадирбеков К.А., Конуспаев С.Р.**

ДГП Институт химических наук им. А.Б.Бектурова РГП ЦХТИ МОН  
г. Алматы, Республика Казахстан. E-mail: [kkairati@mail.ru](mailto:kkairati@mail.ru)

Процессы дегидрирования легких алканов в присутствии некоторых катализаторов проходят в областях, близких к равновесной. В этих случаях, чтобы сдвинуть равновесие в сторону образования алкенов, процесс проводят при пониженном давлении. Эффективное воздействие, как и понижение давления, оказывают на процесс дегидрирования алканов присутствие инертных разбавителей (таких, как N<sub>2</sub>, He, H<sub>2</sub>O [1-3]). Разбавление дегидрируемого алкана водяным паром, а также водородом является важным технологическим приемом /4/.

В настоящей работе изучено дегидрирование смеси легких алканов C<sub>1</sub>–C<sub>4</sub> на восстановленных катализаторах Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Rh/ природный цеолит при наличии в системе водорода и водяного пара. Опыты проводили на установке проточного типа со стационарным слоем катализатора при атмосферном давлении. Катализаторы готовили методом пропитки по влагоемкости фиксированных по размеру гранул гамма-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и модифицированного природного цеолита Шанканайского месторождения (Казахстан) водным раствором соли родия. В качестве исходного сырья использовали смесь легких алканов в виде попутного нефтяного газа. Скорость подачи исходной смеси составляли 50, 140, 250, 350, 640, 900 и 2000 ч<sup>-1</sup>. Объемное соотношение исходного сырья к водороду варьировали в пределах 1–20 : 1, а водяному пару 1: 1-10. Контроль за составами исходной смеси и контактного газа осуществляли хроматографическим методом. Содержание олефинов в контактном газе дополнительно определяли по бромной воде на газоанализаторе.

Таблица 1. Дегидрирование смеси легких алканов на Rh / γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Условия опыта			∑ выход олефинов, %				
V(исх.сырья) ч <sup>-1</sup>	Исх.сырье: :H <sub>2</sub>	Исх.сырье: :H <sub>2</sub> O	400°C	450°C	500°C	550°C	600°C
140			1,0	1,1	1,2	5,2	4,2
140	4:1		1,3	1,6	2,4	2,3	0,7
140		1:5	14,3	15,6	16,3	18,1	12,6
140	4:1	1:5	12,4	18,7	18,9	19,4	16,5

В таблицах 1 и 2 представлены данные дегидрирования смеси легких алканов в олефины на катализаторах Rh /  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> и Rh / природный цеолит при подачи исходной смеси со скоростью 140 ч<sup>-1</sup> в изученных интервалах температуры. Из таблицы 1 следует, что при дегидрировании исходной смеси легких алканов в отсутствие водорода на Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> суммарный выход олефинов в интервале температур 400–500°C незначительны.

Рост температуры до 600 °С приводят к незначительному увеличению содержания олефинов в контактном газе. Наибольший выход олефинов – 5,2 %, наблюдается при 550°C. При дегидрировании смеси легких алканов в присутствии водорода выход олефинов уменьшается и составляют 0,7 – 2,4 %. Чтобы достигнуть условия неравновесности и нестационарности на поверхности катализатора, последующие опыты по дегидрированию исходной смеси проводили с ведением в систему водяного пара. Оказалось, что наличие воды при отсутствии тока водорода ведет к увеличению выхода олефинов до 18,1 %. Выходы олефинов при дегидрировании смеси легких алканов в одновременном присутствии водорода и паров воды также увеличивается до 19,4 %, чем при проведении процесса в отсутствие паров воды. Аналогичные закономерности наблюдаются при дегидрировании смеси легких алканов на катализаторе Rh/ природный цеолит (табл.2). РФЭ-спектры катализаторов снятые после дегидрирования смеси легких алканов в присутствии воды демонстрируют об изменении соотношения окисленно-восстановленных формах родия. Согласно [5], каталитическая активность нанесенных родиевых контактов зависит от соотношения окисленных и восстановленных форм металла. Следовательно, на поверхности носителя имеется металл, его окисленная форма и подложка, т.е. Me, Me<sup>+</sup> и носитель. В связи с этим, можно допустить, что рассматриваемая система представляет микроэлектрод второго рода с присущим ему определенным электродным потенциалом. Значение потенциала достаточно для притяжения реагирующих молекул.

Видимо, вода, не участвуя в реакции дегидрирования, принимает активное участие в адсорбции, образует пространственно-упорядоченные адсорбционные структуры, приводящие к достижению нестационарности поверхности катализатора и неравновесности реакции.

Таблица 2. Дегидрирование смеси легких алканов на Rh /природный цеолит

Условия опыта			Σ выход олефинов, %				
V(исх.сырья) ч <sup>-1</sup>	Исх.сырье: :H <sub>2</sub>	Исх.сырье: :H <sub>2</sub> O	400°C	450°C	500°C	550°C	600°C
140			0,9	1,5	5,0	0,9	0,3
140	4:1		3,8	3,6	1,4	1,4	1,1
140		1:5	12,8	15,6	18,0	11,8	11,8
140	4:1	1:5	11,2	12,7	14,4	17,5	10,4

**Литература**

1. Shuikin N.J., Timofeeva E.A., Smirnov V.S.// Jn. "Proceedings of the third international congress on catalysis". North-Holland, Amsterdam. 1965. P. 495.
2. А.С. 677194. СССР. Способ приготовления алюмохромового катализатора / Котельников Г.Р., Патанов В.А., Шитиков И.А., Сироткин Б.В., Михайлов Р.К., Пелятников Г.В., Троицкий А.П., Мытников А.В. Оpubл. 10.04.2001.
3. Liu Jinxiang., Gao Xinging., Zhang Tao., Lin Liwu. Thermoanalytical studies of carbon deposition on Pt-/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Pt-Sn-K/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts for dehydrogenation of butane in the presence of hydrogen //Thermochim. Acta. 1991. V.179. P.9-16.
4. Пахомов Н.А. Проблемы обратимой и необратимой дезактивации нанесенных биметаллических катализатора дегидрирования низших олефинов // Кинетика и катализ. 2001. Т. 42. №3. С.372-382.
5. Жанабаев Б.Ж. Гидрирование бензола и его производных в жидкой фазе на металлах 8 группы. Докт. Дисс. М. МГУ им. Ломоносова, 1990, С. 322.

## СИНТЕЗ СМЕШАННЫХ ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАСПЛАВА НИТРАТА АММОНИЯ

**Фёдорова А.А.<sup>1</sup>, Морозов И.В.<sup>1</sup>, Ишмаев Н.М.<sup>1</sup>, Любушкин Р.А.<sup>2</sup>,  
Бурдейная Т.Н.<sup>2</sup>, Третьяков В.Ф.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Москва, МГУ им. М.В. Ломоносова, Химический факультет

<sup>2</sup>Москва, Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН  
[fedorova@inorg.chem.msu.ru](mailto:fedorova@inorg.chem.msu.ru); [morozov@inorg.chem.msu.ru](mailto:morozov@inorg.chem.msu.ru); [romelio@ips.ac.ru](mailto:romelio@ips.ac.ru)

Оксиды со структурой шпинели обладают высокой каталитической активностью в реакции окисления СО благодаря их уникальным свойствам: лёгкости перестройки структуры, наличию в ней дефектов, а также электронному обмену («перескоку» электронов) между соседними ионами. Ещё одно преимущество шпинелей заключается в том, что многие из них проявляют большую термическую стабильность в условиях окислительного процесса по сравнению с другими оксидными катализаторами [1]. Однако шпинели имеют низкую устойчивость к парам воды, для повышения которой их обычно наносят на носители, что также увеличивает стойкость катализаторов к спеканию [2].

В данной работе образцы со структурой шпинели  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  и  $\text{Cu}_2\text{Co}_2\text{Mn}_3\text{O}_x$ , а также образцы  $\text{Cu}_2\text{Co}_2\text{Mn}_3\text{O}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (с содержанием  $\text{Cu}_2\text{Co}_2\text{Mn}_3\text{O}_x$  1-20 вес. %) получены с помощью нового метода синтеза с использованием расплава нитрата аммония, а также для сравнения образец  $\text{Cu}_2\text{Co}_2\text{Mn}_3\text{O}_x$  получен простым разложением смеси нитратов без применения  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Все синтезированные образцы изучены методами рентгенофазового анализа, электронной микроскопии, локального рентгеноспектрального анализа (ЛРСА) и проведено измерение их удельной поверхности. Методом ЛРСА установлено однородное распределение металлов во всех образцах, причем их поверхностное и объемное содержание практически совпадают. Методом электронной микроскопии показано, что образцы  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  и  $\text{Cu}_2\text{Co}_2\text{Mn}_3\text{O}_x$  имеют сходную морфологию. Они состоят из частично спекшихся частиц с размерами 10-20 нм. В то же время в образце  $\text{Cu}_2\text{Co}_2\text{Mn}_3\text{O}_x$ , полученном без применения  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , наряду с мелкими частицами присутствуют отдельные кристаллы с размерами до 0.5 мкм. Следует отметить, что величина удельной поверхности этого образца ( $12.5 \text{ м}^2/\text{г}$ ) более чем в 2 раза ниже поверхности образца такого же состава, полученного с использованием расплава нитрата аммония ( $27.8 \text{ м}^2/\text{г}$ ). На микрофотографии образца  $\text{Cu}_2\text{Co}_2\text{Mn}_3\text{O}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (с содержанием  $\text{Cu}_2\text{Co}_2\text{Mn}_3\text{O}_x$  20 вес. %) видны частицы исходного  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  с размерами 20 – 80 мкм.

Полученные катализаторы испытаны в реакции окисления СО (скорость газового потока  $10000 \text{ ч}^{-1}$ , состав газовой смеси 4 об. % СО, 2 об. %  $\text{O}_2$ ). Измерения проведены при нагревании (цикл 1), охлаждении (цикл 2) и повторном нагревании (цикл 3). Почти для всех образцов кривые, полученные для разных циклов измерений, практически совпадают. Найдено, что каталитическая активность шпинелей изменяется в следующем ряду:  $\text{CuCoMnO}_x$  (78) >  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$  (110) >  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$  (138). В скобках приведены температуры 50 %-ой конверсии СО ( $T_{50\%}$ ). Таким образом, наибольшую активность проявляет образец тройной шпинели. Каталитическая активность образцов  $\text{CuCoMnO}_x$ , нанесённых на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , почти линейно возрастает при увеличении содержания  $\text{CuCoMnO}_x$  от 1 до 20 вес. % ( $T_{50\%}$  изменяется от 185 до 70 °С, соответственно). Интересно, что каталитическая активность самого активного из нанесённых образцов (с содержанием  $\text{CuCoMnO}_x$  20 вес. %) сильно возрастает после первого цикла измерений и во втором, и третьем циклах, в его присутствии окисление СО наблюдается уже при комнатной температуре (конверсия 15 %), а  $T_{50\%}$  уменьшается от 130 до 70 °С. Проведено сравнение образцов, полученных разными методами. Показано, что образец  $\text{CuCoMnO}_x$ , полученный совместным разложением нитратов переходных металлов в расплаве нитрата аммония, проявляет большую каталитическую активность ( $T_{50\%} = 90 \text{ °С}$ ) по сравнению с образцом того же состава, полученным простым разложением смеси нитратов переходных металлов ( $T_{50\%} = 140 \text{ °С}$ ). Все протестированные катализаторы показали высокую термическую стабильность в условиях работы в исследованном температурном интервале (до 550 °С).

В настоящее время нами проводятся исследования образцов на основе  $\text{ZrO}_2$  с целью их сравнения с образцами, нанесёнными на  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . В литературе, в основном, описаны двойные системы  $\text{MO}_x\text{-ZrO}_2$  ( $\text{M} = 3d\text{-металл}$ ). Однако большой интерес представляют также тройные системы с одновременным участием двух оксидов 3d-металлов и  $\text{ZrO}_2$ , в которых возможно образование шпинелеподобных структур.

*Работа выполнена при частичной финансовой поддержке РФФИ, грант № 04-03-32734-а.*

### **Литература**

1. Т.Г. Алхазов, Л.Я. Марголис. Глубокое каталитическое окисление органических веществ. М.: Химия. 1985. 186 с.
2. Н.М. Попова. Катализаторы очистки газовых выбросов промышленных производств. М.: Химия. 1991. 175 с.

# ПРОГРАММНЫЙ ПАКЕТ СЧЕМРАК ДЛЯ РЕШЕНИЯ ПРЯМЫХ ЗАДАЧ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МНОГОПРОЦЕССОРНЫХ ЭВМ

**Черных И.Г.<sup>1</sup>, Снытников В.Н.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Институт вычислительной математики и математической геофизики СО РАН

г. Новосибирск

*e-mail:* [chernih@mail.ru](mailto:chernih@mail.ru)

<sup>2</sup>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН г. Новосибирск

*e-mail:* [snyt@catalysis.ru](mailto:snyt@catalysis.ru)

Для решения прямых задач химической кинетики совместно с физико-химической газовой динамикой предложен программный пакет, который, главным образом, предназначен для работы в связке персональный компьютер – многопроцессорная ЭВМ. Необходимость создания такого пакета обусловлена наличием большого количества химических реакций в задачах численного моделирования многофазных реакционных потоков. Количество уравнений в системах ОДУ, описывающих такие задачи, достигает сотен и даже тысяч.

Разработанный для такого класса задач пакет ChemPAK состоит из: расширяемой базы данных химических реакций с возможностью сетевого доступа и возможностью обмена данными с другими, часто используемыми базами данных (GriMech, NIST); интерфейса ввода химических реакций (Химического Транслятора) с автоматическим контролем ошибок; расширяемого банка однопроцессорных и многопроцессорных вычислительных модулей. Химический Транслятор предоставляет возможность прямого обмена (без использования дополнительного программного обеспечения) вычислительными данными с многопроцессорными вычислительными модулями. Схема программного пакета представлена на рисунке 1.

Примером использования пакета на персональной ЭВМ и в связке с многопроцессорным компьютером является задача исследования пиролиза природного газа в газодинамическом реакторе с лазерным вводом энергии. Химическая кинетика пиролиза природного газа в таком реакторе описывается более чем 200 обыкновенными дифференциальными уравнениями. В работе обсуждаются результаты численного моделирования данной задачи совместно с уравнениями газовой динамики и поглощения лазерной энергии. Также приводятся результаты использования

программного пакета в проводимых исследованиях гравитационной физико-химической газовой динамики.

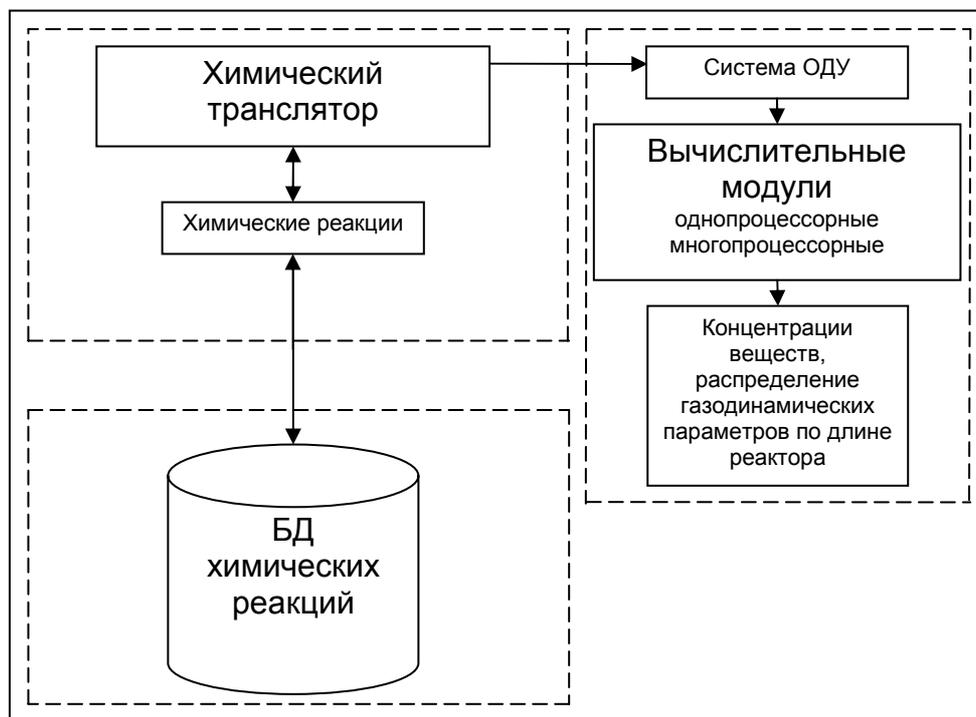


Рис. 1 Схема программного пакета ChemPak

Программный продукт может быть использован для учебных целей.

Автор выражает благодарность Вшивкову В.А. за внимание к работе, а также академику Пармону В.Н. за обсуждение полученных результатов.

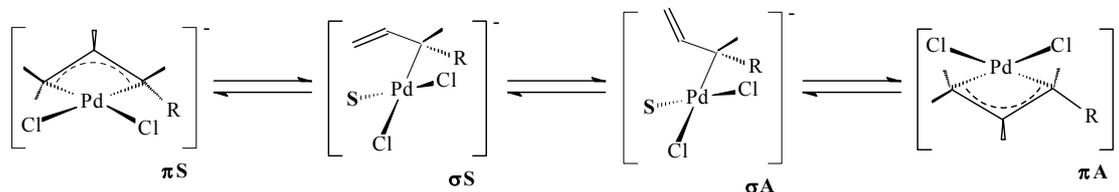
*Работа поддержана интеграционным проектом СО РАН, №148*

## ВЛИЯНИЕ СОЛЬВАТНОГО ЛИГАНДА НА МЕХАНИЗМ СИН/АНТИ ИЗОМЕРИЗАЦИИ В ЗАМЕЩЕННЫХ $\eta^3$ -АЛЛИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСАХ ПАЛЛАДИЯ

Шамсиев Р.С., Белов А.П.

Московская государственная академия тонкой химической технологии (МИТХТ)  
им. М.В. Ломоносова  
[shamsiev@pisem.net](mailto:shamsiev@pisem.net)

Влияние сольватного лиганда – молекулы воды или метанола – на процесс син/анти изомеризации изучено методом функционала плотности с применением псевдопотенциала SBK. В качестве исходных объектов выбраны комплексы палладия состава  $[\text{Pd}(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_4\text{R})\text{Cl}_2]^-$ , где  $\text{R} = \text{CH}_2\text{OH}, \text{CH}_2\text{Cl}$ . Эти комплексы являются реальными продуктами окисления 1,3-бутадиена в растворах  $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ . По результатам расчетов установлено, что в метаноле *син/анти* изомеризация является двустадийным процессом (стадия  $\sigma\text{A} \rightarrow \pi\text{A}$  протекает безбарьерно, схема 1), тогда как в водной среде процесс включает три стадии (схема 1). Кроме того, в метаноле реакция протекает с большими активационными барьерами ( $\Delta G^\ddagger_{298}$  составляет для хлорпроизводных аллильных комплексов  $23.1 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$ , а для гидроксипроизводных равна  $28.5 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$ ) и, следовательно, с меньшими скоростями по сравнению с *син/анти* изомеризацией аллильных комплексов в воде ( $\Delta G^\ddagger_{298}$  для хлорпроизводных равна  $19.5 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$  и  $23.8 \text{ ккал}\cdot\text{моль}^{-1}$  для гидроксипроизводных). Термодинамическая предпочтительность *син*-изомеров по сравнению с *анти*-изомерами более выражена в метаноле, что приводит к исчезающе малой концентрации *анти*-изомеров в равновесной смеси.



**Схема 1.** Стадии *син/анти* изомеризации в аллильных комплексах палладия

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРОВСКИТОВ НА ОСНОВЕ СТРОНЦИЕВОГО КОБАЛЬТИТА

Шевченко Е.А., <sup>1</sup>Подъячева О.Ю., <sup>2</sup>Немудрый А.П.

Новосибирский государственный университет

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

<sup>2</sup>Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН

[pod@catalysis.nsk.ru](mailto:pod@catalysis.nsk.ru)

Основным промышленным способом производства синтез-газа является каталитическая паровая конверсия метана. Вследствие эндотермичности данной реакции, процесс требует больших энергозатрат и, как следствие, громоздкого и дорогостоящего оборудования. В настоящее время в качестве альтернативы данному способу предлагается парциальное окисление метана атмосферным кислородом в каталитических мембранных реакторах с кислородпроницаемой мембраной для выделения кислорода из воздуха. Согласно литературным данным, перспективными материалами для использования в качестве кислородпроницаемых мембран являются сложно-замещенные перовскиты, обладающие смешанной проводимостью [1-3]. Целью данной работы является синтез и исследование нестехиометричных перовскитов составов  $\text{SrCoO}_z$ ,  $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_z$  и  $\text{SrCo}_{0.6}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_z$  для использования в качестве кислородпроницаемых мембран.

В работе был синтезирован и изучен ряд нестехиометричных перовскитов составов  $\text{SrCoO}_z$ ,  $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_z$  и  $\text{SrCo}_{0.6}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_z$ . Образцы были приготовлены керамическим способом. Кислород-дефицитные материалы получали путем закалки или медленного охлаждения после высокотемпературной обработки. Синтезированные кислород-дефицитные образцы подвергали химическому или электрохимическому окислению с целью увеличения содержания кислорода [4]. Фазовый состав материалов исследовали методом РФА, содержание кислорода определяли методом йодометрического титрования.

Показано, что различные способы охлаждения и окисления образцов позволяют варьировать их кислородную нестехиометрию в широких пределах. Так, для  $\text{SrCoO}_z$  значение  $z$  изменялось от 2.49 до 2.85, для  $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_z$  от 2.47 до 2.89, и для  $\text{SrCo}_{0.6}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_z$  от 2.59 до 2.96. Найдено, что в случае  $\text{SrCoO}_z$  и  $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_z$  систем увеличение содержания кислорода в образцах сопровождается изменением их структуры:

от орторомбической структуры браунмиллерита в случае минимального содержания кислорода до кубической структуры перовскита при максимальном значении кислорода, рис. 1. В свою очередь, обнаружено, что введение Nb в Sr-Co-Fe-O<sub>z</sub> систему позволяет сохранить исходную перовскитную структуру во всем диапазоне изменения кислородной нестехиометрии, при этом увеличение содержания кислорода приводило к уменьшению параметра ячейки от 3.931 Å до 3.874 Å, рис.2.

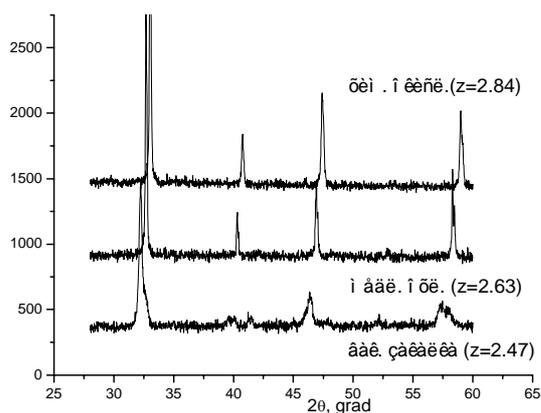


Рис. 1. Рентгенограммы SrCo<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>z</sub>.

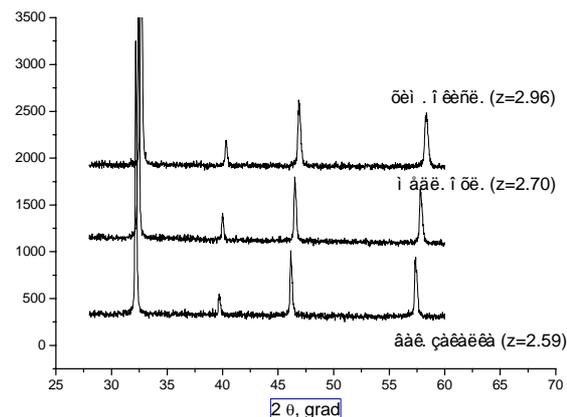


Рис. 2. Рентгенограммы SrCo<sub>0.6</sub>Fe<sub>0.2</sub>Nb<sub>0.2</sub>O<sub>z</sub>.

Таким образом, в ходе работы было показано, что введение ниобия в замещенный стронциевый кобальтит приводит к стабилизации кубической перовскитной структуры в широком диапазоне изменения кислородной нестехиометрии, что позволяет предположить, что данный материал будет демонстрировать стабильность при эксплуатации в качестве кислородпроницаемой мембраны в окислительной и восстановительной атмосферах.

*Работа поддержана грантом NWO-РФФИ “Разработка кислородпроницаемых мембран для превращения метана в синтез-газ” (2003-2006).*

### Литературы

1. S. Pei, M.S. Kleefisch, T.P. Kobylinski// Catal. Lett. 30 (1995) 201-212.
2. U. Balachandran, J.T. Dusek, R.L. Mieville// Appl. Catal. 133 (1995) 19-29.
3. A.F. Sammells, M. Schwarts, R.A. Mackay// Catal. Today 56 (2000) 325-328.
4. A. Nemudry, A. Rogatchev, I. Gainutdinov// J. Solid State Electrochem. 5 (2001) 450-458.

## ЛОКАЛЬНАЯ СТРУКТУРА ПСЕВДОБЕМИТОВ

**Шефер К.И., Зюзин Д.А., Мороз Э.М., Иванова А.С., Кулько Е.В.**

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

Новосибирск

E-mail: [emoroz@catalysis.nsk.su](mailto:emoroz@catalysis.nsk.su)

Псевдобемит и байерит – гидроксиды алюминия, использующиеся для получения важнейших в катализе оксидов. Структура и свойства получаемых оксидов зависят от структуры исходного гидроксида. Структура байерита хорошо изучена и определена как монокристалльным, так и порошковым методами рентгеноструктурного анализа. Структура псевдобемитов традиционно считается подобной структуре бемита с той лишь разницей, что в межслоевое пространство включается дополнительное количество воды и изменяется параметр  $b$  в орторомбической ячейке. Псевдобемиты, в отличие от окристаллизованного бемита, обычно имеют большую площадь поверхности, малый размер кристаллитов и широкие размытые дифракционные пики, что затрудняет их исследование обычными рентгеноструктурными методами. Целью данной работы было изучение локальной структуры псевдобемитов методом радиального распределения электронной плотности (РРЭП), основываясь на его чувствительности к локальной структуре веществ.

С целью выявления различий в структурах окристаллизованного бемита и псевдобемитов, в работе использовались модельные кривые РРЭП и были построены парциальные функции для различных пар атомов этих гидроксидов (рис. 1).

Для получения наиболее полной информации о различиях в структуре окристаллизованного бемита и псевдобемита, в работе рассматриваются структуры бемитов, синтезированных различными способами и различающихся своими структурными характеристиками и содержанием воды (таблица).

**Характеристики исследованных гидроксидов**

№ образца	Способ приготовления	$d_{020}$ , Å	Размер частиц, Å		$S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	ППК, %	Моль H <sub>2</sub> O на 1 моль Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
			020	120			
1	Гидротермальный синтез продукта ЦТА	6,100	105	130	128	16,0	1,1
2	Осаждение аммиаком из растворов нитрата алюминия	6,611	25	35	450	20,2	1,4
3	Гидролиз триизопропилата алюминия Al(i-Pr-O-) <sub>3</sub>	-	-	23	265	23,1	1,7

В отличие от имеющегося в литературе мнения о влиянии на параметр ячейки  $b$  и положение дифракционного пика 0.2.0 дополнительных молекул воды в структуре псевдобемитов по сравнению с хорошо окристаллизованным бемитом, рассмотрены другие причины изменения положения, ширины и интенсивности этого пика: изменение фактора LPG и упорядоченности наложения слоев в структуре вдоль оси  $b$ .

Предложены две модели изменения структуры бемита при включении в нее дополнительных молекул воды (рис. 2). Первая модель предполагает равномерное растяжение всех элементов ячейки из-за вхождения молекул воды в межслоевое

пространство. Вторая – растяжение ячейки только за счет увеличения межслоевого расстояния с сохранением структуры слоев. Сравнение экспериментальных кривых РРЭП с расчетными показало, что происходит не только увеличение межслоевого пространства между слоями, но и изменение локальной структуры в самом слое из-за образования новых связей между молекулами воды и ионами слоя. Эти изменения тем больше, чем больше молекул воды входят в межслоевое пространство. На экспериментальных кривых (рис. 3) наибольшие изменения наблюдаются в месте расположения  $Al^{3+}-OH^1$  связей ( $r = 4-5.6\text{Å}$ ).

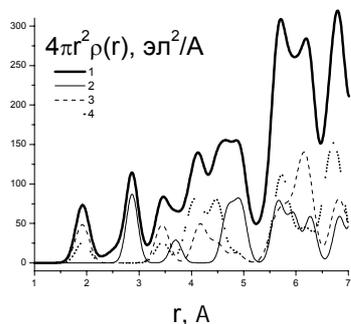


Рис. 1.

Общая КРР окристаллизованного бемита (1) и парциальные кривые, показывающие вклад расстояний  $Al^{3+}-Al^{3+}$  (2),  $Al^{3+}-O^{2-}$  (3) и  $Al^{3+}-OH^-$  (4) группы в общую кривую.

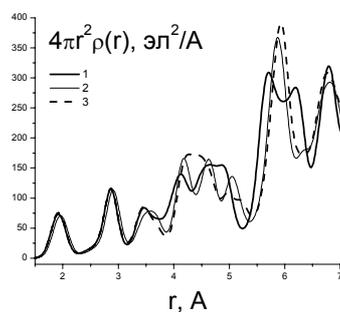


Рис. 2.

КРР для модельного бемита со стандартным параметром  $b$  (1), для первой (2) и для второй (3) предложенных моделей псевдобемита с увеличенным параметром  $b=13$ .

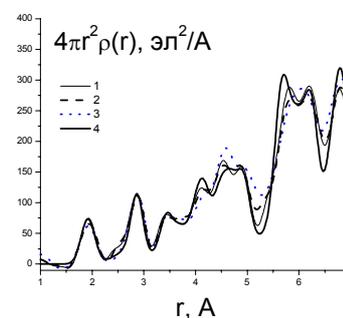


Рис. 3.

КРР окристаллизованного бемита (1) и КРР изученных гидроксидов: 2 – мелкокристаллический бемит; 3 – псевдобемит 2; 4 – псевдобемит 3.

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ РЕАКЦИИ РАЗЛОЖЕНИЯ МЕТАНА

Шляпин Д. А., Цырульников П. Г., Лихолобов В. А.

Институт проблем переработки углеводородов СО РАН, г.Омск (Россия)

*E-mail: dash@incat.okno.ru*

Процесс разложения метана рассматривается как один из базовых процессов водородной энергетики. В связи с этим в последнее время возросло количество исследований в данной области. В качестве катализаторов для реакции разложения метана на углерод и водород используют никель, медь, железо и другие металлы, стабилизированные в различных матрицах [1-4]. Безусловно, важным является выяснение термодинамических аспектов данного процесса, так как при использовании даже наиболее активного катализатора количество полученного водорода ограничивается максимально возможной в данных условиях степенью превращения. Методом Темкина-Шварцмана рассчитаны термодинамические характеристики реакции разложения метана ( $\Delta G$ , степень превращения  $X$ ) для различных температур при исходном давлении метана 1 атм и 20 атм. На рис. 1 представлена зависимость от температуры разности  $\Delta X$  равновесных степеней превращения при этих давлениях.

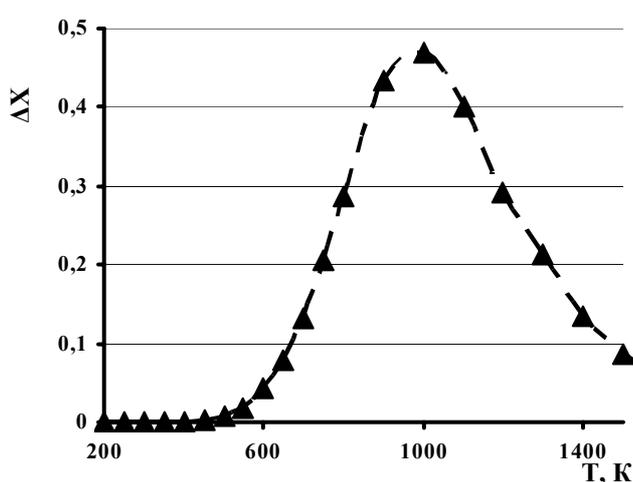


Рис. 1. Зависимость от температуры разности степеней превращения метана при давлениях 1 атм и 20 атм

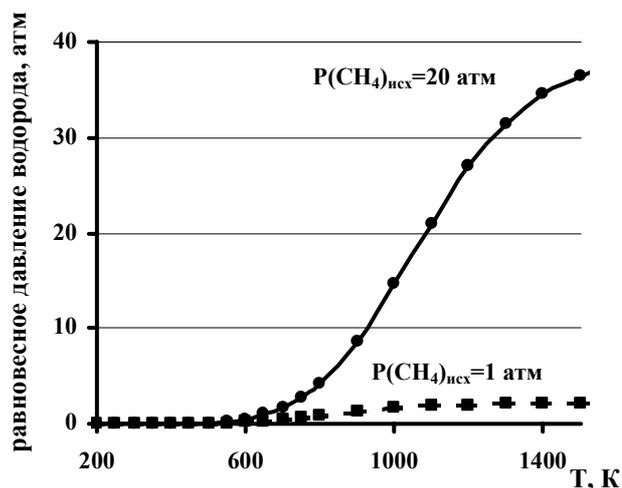


Рис. 2. Зависимость парциального давления водорода в равновесной смеси от температуры

Как видно, зависимость имеет вид кривой с максимумом при температуре около 1000 К. Таким образом, в случае старта реакции при исходном давлении метана 20 атм, что близко к давлению в магистральных газопроводах, и при температуре 900-1000 К можно достигнуть равновесной степени превращения 36%. Последующий сброс давления до 1 атм приведет к увеличению равновесной степени превращения до 83%. Рассмотрим данные на рис. 2., на котором представлена зависимость парциального давления водорода в равновесной смеси от температуры при исходном давлении метана 1 атм и 20 атм. Пусть первоначально имеется 20 моль метана. Как видно из представленных данных, при температуре 1000 К и общем давлении 20 атм равновесное давление водорода составляет около 15 атм (14,6 атм), что соответствует равновесной степени превращения 36%. Отсюда следует, что образовалось 14,6 моль  $H_2$ . При сбросе давления до величины 1 атм равновесная степень превращения вырастает до 83%. Количество образовавшегося в системе водорода составит  $20 \cdot 0,83 \cdot 2 = 33,2$  моль. Таким образом, за счет сброса давления мы дополнительно получаем  $33,2 - 14,6 = 18,6$  моль водорода из 20 моль метана.

Полученные данные могут послужить основой для более производительной, нестационарной (импульсной по давлению) технологии получения водорода из метана.

### Литература

1. V. A. Likholobov, V. B. Fenelonov, L. G. Okkel, L. B. Avdeeva // *React. Kinet. Catal. Lett.*, 54, 1995, 381
2. L. B. Avdeeva, T. V. Reshetenko, Z. R. Ismagilov, V. A. Likholobov // *Appl. Catal. A: General*, 228, 2002, 53
3. Y. Zhang, K. J. Smith // *Catal. Lett.*, 95, 2004, 7
4. J. R. Rostrup-Nielsen // *J. Catal.*, 85, 1984, 31

# ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК ЦЕРИЯ НА ФОРМИРОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА И ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ДИОКСИДА ТИТАНА

Шутилов А.А.<sup>\*</sup>, Зенковец Г.А.<sup>\*\*</sup>, Цыбуля С.В.<sup>\*\*</sup>,  
Гаврилов В.Ю.<sup>\*\*</sup>, Крюкова Г.Н.<sup>\*\*</sup>

<sup>\*</sup>Новосибирский государственный технический университет, Россия, 630092,  
Новосибирск, проспект К. Маркса 20.

<sup>\*\*</sup>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Россия, 630090, Новосибирск,  
просп. Академика Лаврентьева, 5. E-mail - [Zenk@catalysis.nsk.su](mailto:Zenk@catalysis.nsk.su)

## Введение

Диоксид титана широко используется как адсорбент, носитель для катализаторов [1,2], и как катализатор в процессах кислотно-основного катализа [3] и фотокаталитического окисления [4]. Существенным недостатком этих носителей и катализаторов является их низкая термостабильность. Разработка новых термостабильных носителей на основе диоксида титана (анатаза) является актуальной задачей. Эта задача может быть решена путем допирования диоксида титана добавками различных элементов.

Целью данной работы является изучение влияния добавок церия на формирование фазового состава и пористой структуры диоксида титана.

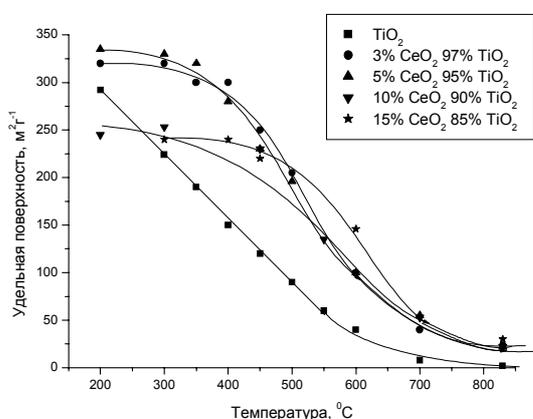
## Методы приготовления и исследования

Образцы диоксида титана, допированные церием в количестве 3-15% вес.  $\text{CeO}_2$ , приготовлены пропиткой ксерогеля  $\text{TiO}_2$  (анатаза) раствором азотнокислого церия с последующей сушкой и термообработкой на воздухе при 300-850<sup>0</sup>С в течение 4 час. Рентгенофазовый анализ проводили на дифрактометре URD-63. Электронно-микроскопические исследования проводили на микроскопе JEM-2010 с разрешением 0,14 нм. Пористую структуру исследовали методом низкотемпературной адсорбции азота на приборе DigiSorb-2600.

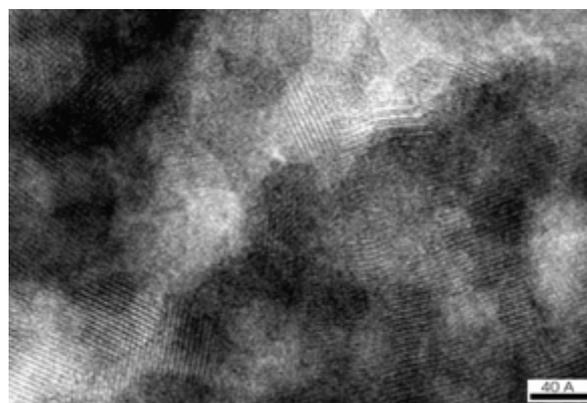
## Результаты и обсуждение

Из рисунка 1 видно, что с ростом температуры происходит достаточно резкое снижение поверхности  $\text{TiO}_2$ . При введении в  $\text{TiO}_2$  церия характер зависимости поверхности от температуры изменяется: удельная поверхность остается примерно постоянной вплоть до 400<sup>0</sup>С, а затем снижается при дальнейшем увеличении температуры.

Как показывает сравнение размеров частиц Ce-Ti-O образцов, полученных из адсорбционных данных и данных электронной микроскопии, с размером областей ОКР частиц анатаза спекание частиц анатаза при температуре ниже 400<sup>0</sup>С не происходит.



**Рисунок 1.** Влияние температуры прокаливания на удельную поверхность TiO<sub>2</sub> и Ce-Ti-O образцов.



**Рисунок 2.** Электронно-микроскопический снимок образца состава 15% CeO<sub>2</sub> - 85% TiO<sub>2</sub>, прокаленного при температуре 600<sup>0</sup>С.

Увеличение температуры прокаливания выше 400<sup>0</sup>С приводит к некогерентному спеканию частиц анатаза с образованием между ними межблочных границ, в которых стабилизируется церий, поскольку структура анатаза в области границы сильно разупорядочена (рисунок 2).

Это приводит к снижению удельной поверхности и изменению пористой структуры. Однако в широком интервале температур прокаливания удельная поверхность TiO<sub>2</sub>, допированного церием, сохраняется до более высокой температуры по сравнению с чистым диоксидом титана. Допирование диоксида титана церием приводит и к увеличению температуры фазового перехода анатаза в рутил: фаза анатаза сохраняется вплоть до температуры 900<sup>0</sup>С.

## Заключение

Показано, что допирование диоксида титана добавками церия при термообработке приводит к стабилизации более высокой удельной поверхности и более высокой температуре полиморфного превращения анатаза в рутил.

## Литература

1. Стайлз Э.Б. Носители и нанесенные катализаторы. - М: Химия.-1991.- 230с
2. Buska G., Lietti L., Ramis G., Berti F. // Applied catalysis B., 1998, V.18, №1-2, p.1.
3. Зенковец Г.А., Володин А.М., Бедило А.А., Бургина Е.Б., Алькаева Е.М.// Кинетика и катализ,1997, Т.38, №5, с.732.
4. Vorontsov A.V., Savinov E.N., Barannik G.B., Troitsky V.N., Parmon V.N. // Catal. Today, 1997, V.39, №3, p.207.

## СОСТАВ, МОРФОЛОГИЯ И МИНЕРАЛЬНЫЕ ВКЛЮЧЕНИЯ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ЧАСТИЦ ЛЕТУЧИХ ЗОЛ

**Юмашев В.В.<sup>1</sup>, Титков А.И.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Институт химии и химической технологии СО РАН, Красноярск (Россия)

<sup>2</sup>Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск (Россия)

*E-mail адрес:* [lionvovan@mail.ru](mailto:lionvovan@mail.ru)

Изучение свойств углеродсодержащих частиц летучих зол представляет интерес как с целью повышения степени их сгорания, так и возможности их использования в качестве минерально-углеродных адсорбентов и носителей катализаторов. При этом в обоих случаях определяющими могут оказаться свойства минеральных включений.

В данной работе были исследованы несгоревшие углеродсодержащие частицы, выделенные из летучих зол, полученных от сжигания углей (зольность – 23.00%) Тугнуйского разреза Олонь-Шибирского месторождения, и углей (зольность–39.05 %) Экибастузкого бассейна.

Выделение углеродсодержащих частиц из летучих зол производилось по многостадийной схеме, включающей сухую магнитную сепарацию, гранулометрическую классификацию и разделение в системе гексан-вода методами пенной сепарации и флотации с предварительной обработкой гексаном. Установлено, что наиболее эффективному разделению в системе гексан-вода подвергаются углеродсодержащие частицы с размерами менее 200 мкм. Узкие фракции с содержанием углерода 64÷84 масс.% имеют насыпную плотность 0,22÷0,32 г/см<sup>3</sup> и удельную поверхность до 160 м<sup>2</sup>/г.

Методами химического анализа, SEM и оптической микроскопии исследованы состав и текстура глобул узких фракций углеродсодержащих частиц. Показано, что с увеличением содержания оксидов железа содержание углерода монотонно снижается. Углеродсодержащие частицы с содержанием золы 23 масс. % в исходном угле имеют более совершенную шарообразную форму по сравнению с частицами из углей с зольностью 39 масс. %. Пористая структура частиц представлена открытыми и закрытыми порами (рис. 1,а), которые частично заполнены микросферами минеральной части размером 0.2–10 мкм (рис. 1,б–г). При этом с увеличением степени окисления углеродной частицы увеличиваются как количество, так и размер микросфер минеральной части (рис. 1,б–г). Углеродсодержащие частицы отличаются

различной пористой структурой (рис.1, б-г ), причинами чего могут являться: химический, фазово-минералогический состав, характер распределения минеральных включений в углеродной матрице и условия формирования углеродсодержащей частицы в процессе горения угля. Известно, что макропористая структура углеродсодержащих частиц формируется в процессах выхода летучих соединений и горения углеродной составляющей.

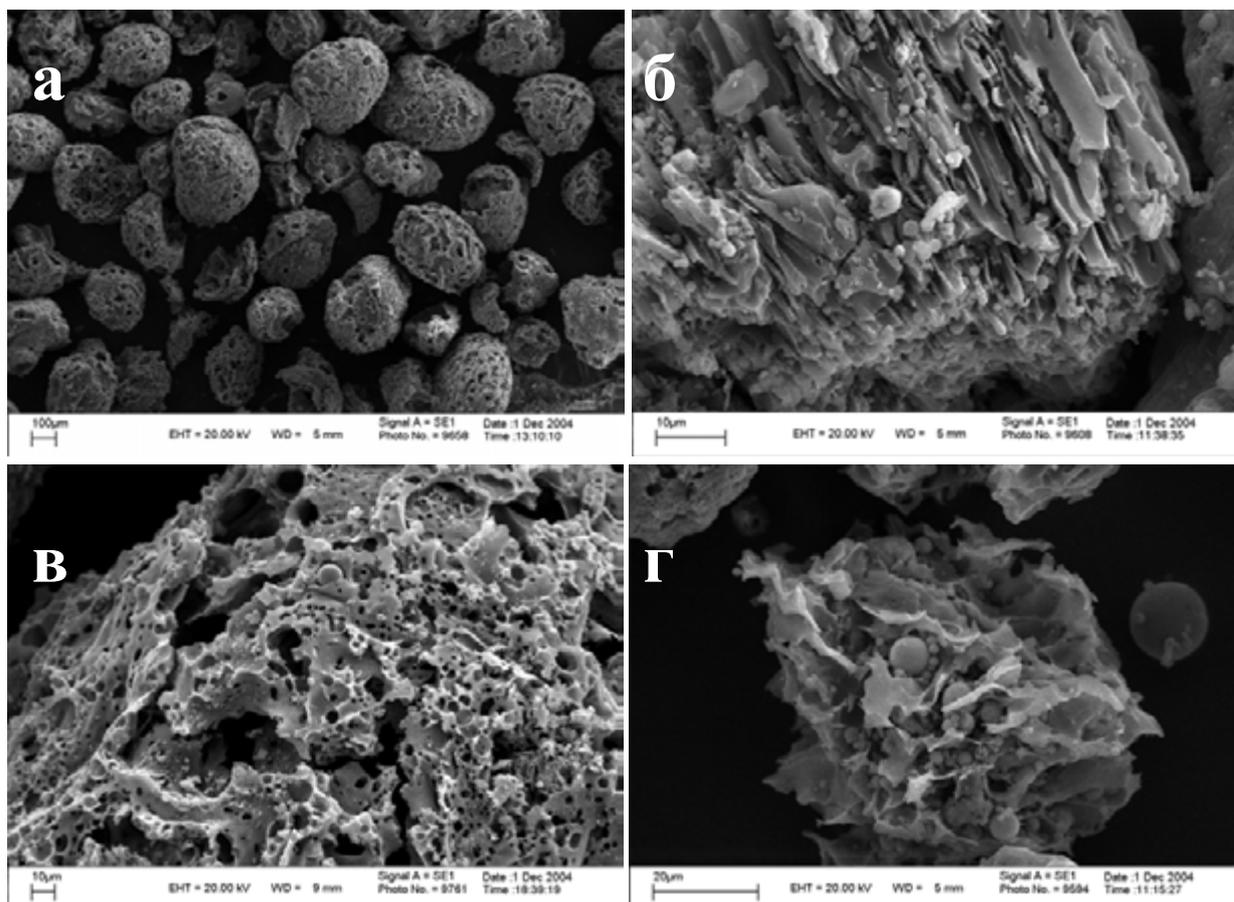


Рис.1. SEM–снимки углеродсодержащих частиц фракции 0,40-0,20 мм:

а – общий вид углеродсодержащих частиц;

б-г – фрагменты поверхности углеродсодержащих частиц с различной степенью окисленности

Авторы выражают особую благодарность Аншиц Н.Н., Тимошенко Л.И., Самойлову В.Г. за помощь в получении образцов и обсуждении результатов.

*Работа выполнена при финансовой поддержке Гранта РФФИ №04-03-33187-а, ККФН № 12F0059С и Междисциплинарного интеграционного проекта СО РАН № 89.*

## СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ БИНАРНЫХ ОКСИДОВ ЦЕРИЯ И ЦИРКОНИЯ

Ясенева П.М., Павлова С.Н., Садыков В.А., Мороз Э.М., Бургина Е.Б.

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

[polyasn@yandex.ru](mailto:polyasn@yandex.ru)

В последнее время смешанные твердые растворы церия и циркония используют как важные составляющие катализаторов реакций паровой конверсии СО и метанола, парциального окисления, паровой и углекислотной конверсии метана. Высокие активность и стабильность катализаторов на основе  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  в реакциях конверсии углеводородов обусловлены уникальными окислительно-восстановительными свойствами смешанных оксидов, а также зависят от их фазового состава, удельной поверхности, термостабильности. Имеющиеся в литературе данные о влиянии метода приготовления на характеристики  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  достаточно противоречивы, поэтому проведение систематических исследований зависимости физико-химических свойств  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  от метода и параметров синтеза является актуальной задачей.

Целью данной работы является получение смешанных оксидов состава  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) различными методами и изучение влияния метода приготовления и соотношения компонентов на структурные, текстурные и окислительные характеристики системы.

Твердые растворы  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  приготовлены золь-гель методом, методом обратных микроэмульсий и методом соосаждения с последующими отмывкой, сушкой и прокаливанием при  $600-900^0$  С. В качестве исходных реагентов использованы  $ZrO(NO_3)_2$ ,  $ZrOCl_2$ ,  $Zr(OC_4H_9)_4$  и  $Ce(NO_3)_2$ . Осадки предшественников образца с  $x=0,16$  подвергали гидротермальной обработке при различных температуре и давлении.

Показано, что тип кристаллической структуры смешанных растворов  $Ce_xZr_{1-x}O_2$  зависит главным образом от соотношения Ce/Zr, тогда как удельная поверхность определяется параметрами синтеза. Согласно данным РФА, КР и EXAFS образцы с  $x=0,16$  имеют тетрагональную структуру. Гидротермальная обработка при  $200^0$  образца, полученного золь-гель методом, приводит к образованию твердого раствора тетрагональной структуры уже через 8 часов, тогда как при более низких температурах даже через 72 часа наблюдается только аморфная фаза. Наибольшие значения удельной

поверхности достигаются для образцов, полученных методом обратных микроэмульсий ( $\sim 130 \text{ м}^2/\text{г}$ ) или путем гидротермальной обработки ( $\sim 170 \text{ м}^2/\text{г}$ ).

Согласно данным РФА все образцы, полученные золь-гель методом с  $0.75 \geq x \geq 0.25$  и прокаленные при  $900^\circ\text{C}$  содержат кубическую флюоритоподобную фазу  $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ . При  $x=0.25$  образец является смесью кубической фазы и тетрагонального  $\text{ZrO}_2$ . При  $x \geq 0.5$  преобладающей является кубическая фаза  $\text{Ce}_{0.75}\text{Zr}_{0.25}\text{O}_2$ . РФА дает информацию только о катионной подрешетке, тогда как Рамановская спектроскопия чувствительна к колебаниям кислородной подрешетки и дает более точную информацию о симметрии элементарной ячейки. КР спектр образца с  $x=0.75$  содержит только одну линию  $470 \text{ см}^{-1}$ , спектры всех остальных образцов содержат дополнительные линии, идентифицирующие присутствие тетрагональной фазы. Шесть линий в спектрах образцов  $\text{Ce}_{0.16}\text{Zr}_{0.84}\text{O}_2$  и  $\text{Ce}_{0.25}\text{Zr}_{0.75}\text{O}_2$  соответствуют термодинамически стабильной тетрагональной фазе  $t''$ . Линии  $310$  and  $535 \text{ см}^{-1}$  образца  $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$  можно отнести к тетрагональной симметрии  $t''$  (рис.).

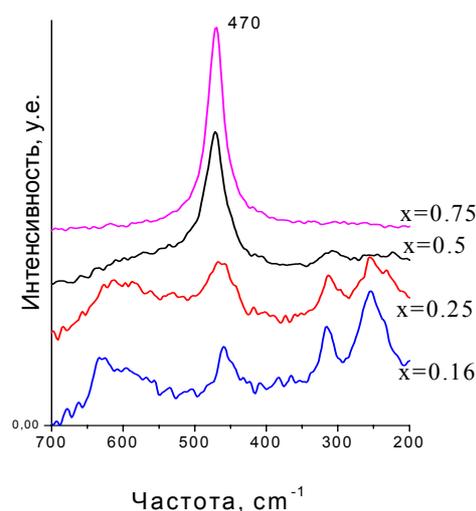


Рис. Спектры КР систем  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$

По данным ТПВ с увеличением содержания Се основной максимум поглощения водорода заметно смещается в область низких температур. Для образцов с содержанием Се  $x=0.5$  и  $0.75$  наблюдаются два максимума поглощения водорода, как и для  $\text{CeO}_2$ , однако низкотемпературный пик, обычно относящийся к удалению поверхностного кислорода, становится основным, и процентное содержание поглощенного водорода при низких температурах превышает 50%. Можно предположить, что разупорядоченность структуры твердого раствора способствует увеличению реакционной способности кислорода решетки. В результате, взаимодействие поверхностного и значительной части решеточного кислорода с водородом может происходить одновременно при низких температурах.

Таким образом, установлены методы и параметры синтеза, позволяющие получать высокодисперсные системы  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  с заданной кристаллической структурой.

*Работа поддержана интеграционным проектом 8.23 Президиума СО РАН.*

# ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВНОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ЧЕТЫРЁХХЛОРИСТОГО ТИТАНА И АЛЮМИНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

**Фитерер Е.П., Харжавин И.С., Чумакова А.Н.**

Томский политехнический университет, г. Томск, пр. Ленина, 30

*E-mail:* [FITERER@yandex.ru](mailto:FITERER@yandex.ru)

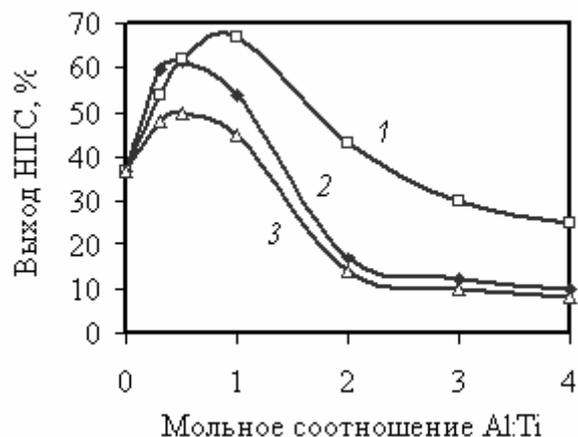
Известно, что каталитические системы на основе тетрахлорида титана и алюминийорганических соединений могут быть использованы в процессах получения нефтеполимерных смол (НПС) [1, 2]. Целью данной работы является изучение активности каталитических систем  $TiCl_4-Al(C_2H_5)_3$ ,  $TiCl_4-Al(C_2H_5)_2Cl$  и  $TiCl_4-Al(изо-C_4H_9)_3$  при полимеризации непредельных углеводородов жидких продуктов пиролиза (ЖПП) являющихся кубовыми остатками колонны К-27 установки ЭП-300.

Состав ЖПП определяли с помощью газожидкостной хроматографии. Из результатов представленных в таблице видно, что один из образцов названный нами стирол–инденовой фракцией (СИФ) содержит преимущественно алкенилароматические углеводороды, другой образце содержит значительное количество дициклопентадиена, названный соответственно дициклопентадиеновой фракцией (ДЦПДФ).

**Таблица** Индивидуальный состав фракций, %

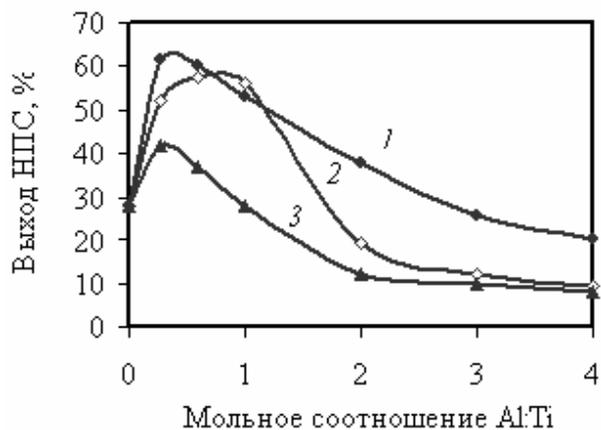
Компоненты	СИФ	ДЦПДФ
Бензол	1,9	2,30
Толуол	10,5	8,3
Этилбензол	3,8	1,7
<i>m</i> -, <i>n</i> -Ксилолы	10,9	6,2
Мезитилен	2,4	1,8
Стирол	17,8	9,8
$\alpha$ -Метилстирол	2,8	1,9
Дициклопентадиен	19,3	46,7
Винилтолуолы	2,8	0,8
Индан	0,7	---
Инден	2,3	0,5
Неароматические $C_6 + C_8$	14,1	13,6
Неидентифиц. ароматические	6,9	2,9
Неидентифицированные	3,8	3,5
Всего	100	100

Полимеризацию ЖПП с использованием вышеперечисленных каталитических систем проводили в течении 180 мин при температуре 80 °С. Мольное соотношение  $Al : Ti$  варьировали от 0.3 : 1.0 до 4.0 : 1.0. Результаты исследований представлены в виде графиков на рис. 1, 2.



**Рис. 1.** Выход НПС<sub>ДППДФ</sub> в зависимости от мольного соотношения Al:Ti.

Катализатор 1-  $TiCl_4-Al(C_2H_5)_2Cl$ ,  
2-  $TiCl_4-Al(C_2H_5)_3$ , 3-  $TiCl_4-Al(изо-C_4H_9)_3$ .



**Рис. 2.** Выход НПС<sub>СИФ</sub> в зависимости от мольного соотношения Al:Ti.

Катализатор 1-  $TiCl_4 - Al(C_2H_5)_2Cl$ ,  
2-  $TiCl_4 - Al(C_2H_5)_3$ , 3-  $TiCl_4 - Al(изо-C_4H_9)_3$ .

Из графиков видно, что активность каталитических систем убывает в ряду  $TiCl_4-Al(C_2H_5)_2Cl > TiCl_4-Al(C_2H_5)_3 > TiCl_4-Al(изо-C_4H_9)_3$ . Оптимальный выход НПС достигается в интервале мольных соотношений Al : Ti от 0.3 : 1.0 до 1 : 1 моль. При увеличении в системе Al по отношению к Ti выход НПС снижается.

### Литература

1. Фитерер Е. П., Бондалетов В. Г., Бондалетова Л. И. //Изв. ВУЗов, Химия и химическая технология. 2004. Т.47. вып.1. С.127-130.
2. Фитерер Е. П., Бондалетов В. Г., Новиков С. С., Приходько С. И. //Изв. ВУЗов, Химия и химическая технология. 2004. Т.47. вып.10. С.101-105.

# **ANNOTATIONS**

## **HYDROGEN ENERGY AND FUEL CELLS (L-1)**

**V.A. Sobyenin, P.V. Snytnikov**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia

[\*pvsnyt@catalysis.nsk.su\*](mailto:pvsnyt@catalysis.nsk.su)

Fuel cells development has seen remarkable progress in the past decade because of an increasing need to improve energy efficiency as well as to address concerns about the environmental consequences of using fossil fuel for producing electricity and for propulsion of vehicles.

In this report it is summarized basic conceptions of fuel cells constructions, it is analyzed results and new tendency in investigations and design fuel processors for generating hydrogen from hydrocarbon fuels, the development of new reforming catalysts.

## **MICROREACTORS IN CHEMISTRY AND CATALYSIS. SYNTHESIS OF MICROSTRUCTURED CATALYSTS FOR HYDROGEN ENERGY PROCESSES (L-2)**

**Ismagilov Z.R.**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia

[\*zri@catalysis.nsk.su\*](mailto:zri@catalysis.nsk.su)

The first part of the lecture gives an overview of the applications of microstructured reactors in chemistry and catalysis. Microstructured reactors have unique properties. They are characterized by a sub-millimeter range of the diameter of reaction channels, resulting in a very high surface to volume ratio – up to  $50000 \text{ m}^2/\text{m}^3$ . The heat transfer coefficients are higher by an order compared to traditional heat exchangers. Hence, reactions can be performed under controlled conditions for short well-defined residence times. Due to benefits of microreactors, such as process intensification, safety, broader reaction conditions and faster process development, they are attractive for applications in many fields of chemistry and catalysis. The second part of the lecture is devoted to preparation methods of microstructured catalysts for processes of hydrogen production, developed in the Laboratory of Environmental Catalysis in cooperation with partners.

## **FTIR SPECTROSCOPY. THE CHARACTERIZATION OF CATALYSTS SURFACE AND STUDY OF CATALYTIC REACTION MECHANISM (L-3)**

**Danilova I.G., Paukshtis E.A.**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia

[danig@catalysis.nsk.su](mailto:danig@catalysis.nsk.su)

Infrared spectroscopy is very effective method for characterization of catalysts surface and study of catalytic reaction dynamics. This report is focused on following items:

- the identification of supports and catalysts surface function groups,
- the measurements of acidity and basicity of supports and catalysts,
- the establishing of the nature of active sites on catalysts surface,
- the investigation of the structure of adsorbed species of reagents on the catalysts surface and dynamics of its transformation *in situ*.

## **MODERN TENDENCIES IN THE FIELD OF THE DEVELOPMENT OF SCIENTIFIC BASES FOR PREPARATION OF CATALYSTS (L-5)**

**N.A. Pakhomov**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia

[pakhomov@catalysis.nsk.su](mailto:pakhomov@catalysis.nsk.su)

The lecture considers the history of developing of scientific bases for preparation of catalysts and the range of problems and tasks which can be solved by this branch of science, gives the modern formulation of scientific bases of preparation and shows its connection with the basic chemical and physical disciplines.

The estimation of new directions and trends of the development of traditional methods of preparation for the last 10 - 15 years is carried out. The lecture outlines theoretical and experimental bases of synthesis of porous materials on a sol-gel method using alcoxide. Principles of synthesis of complex oxides and supported metal catalysts within the scope of sol - gel method are analyzed. Some new techniques of deposition of active component on supports are considered.

Classification of new, nonconventional methods of preparation of catalysts has been made and the possibility to formulate and develop the scientific bases of these methods has been estimated.

## DESIGN OF HETEROGENEOUS CATALYSTS TEXTURE (L-6)

**V.B. Fenelonov**

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

*[fenelon@catalysis.ru](mailto:fenelon@catalysis.ru)*

The scientific basis for the preparation of heterogeneous catalysts can be divided to two separate fields. The first is management of the specific catalytic activity, it is the field of molecular chemistry. The second manages textural characteristics (specific surface area, porosity, distributions over size and over space, etc). It is the field of physical chemistry of surface and capillary phenomena, molecular physics, colloidal chemistry and different section of geometry (including differential geometry, fractals, percolation, topology, etc.), supramolecular chemistry of J.-M. Lahn, etc.

The fundamental laws and rules for the second field are illustrated by the examples of the typical mechanisms of the processes which control the distribution and dispersion components of supported catalysts; textural properties of deposited catalysts, etc.

## CATALYSTS BASED ON MESOPOROUS METAL SILICATES: SYNTHESIS AND PHYSICO-CHEMICAL PROPERTIES (L-7)

**E.A. Trusova, V.V. Lunin<sup>1</sup>**

A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis RAS,

Moscow, Leninsky prospect, 29, Russia

E-mail: [trusova@ips.ac.ru](mailto:trusova@ips.ac.ru)

<sup>1</sup>Moscow Lomonosov State University,

Moscow, Leninskie Gory, Russia

Synthesis of weakly crystallizable mesoporous Ti, Zr, Fe, and Ge silicates (Si/metal=10-30) by based hydrolysis in water-organic media is reported. Their structure and morphology has been studied by FT-IR, XRD, porosimetry, granulometry and SEM methods. Catalytic testing of the silicates has been carried out in toluene hydrogenation, hexane isomerization and polymerization of ethylene and isoprene producing organo-inorganic composites.

## **POST-SYNTHESIS MODIFICATION OF HZSM-5 WITH DOUBLE-CHARGED CATIONS: MOLECULAR DESIGN AND UNEXPECTED STABILIZATION FORMS OF $M^{2+}$ IN THE ZEOLITE CHANNELS (L-8)**

**Oleg P. Krivoruchko, Tatiana V. Larina**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia

[\*opkriv@catalysis.nsk.su\*](mailto:opkriv@catalysis.nsk.su)

The lecture reviews the known methods of modification of the HZSM-5 type zeolites (first of all, different versions of ion exchange) and presents our recently developed method of post-synthesis modification, which includes molecular design of double-charged cations via the stage of hydrolytic polycondensation in the zeolite channels. The latter permits three types of stabilization of  $M^{2+}$  ions in the zeolite channels: first, in the ion-exchange positions as isolated  $M^{2+}_{Oh}$  with an octahedral oxygen coordination; second, in the unusual tetrahedral coordination resulting from the interaction with extra-framework  $Al^{3+}$  ions and further formation of one-dimensional analogs  $M^{2+}Al_2O_4$ ; and as one-dimensional oxide  $M^{2+}$  clusters. We compared informativeness of a number of physical and physicochemical methods on studying the localization of double-charged cations in the modified  $M^{2+}$ ZSM-5 zeolites.

## **THE USE OF MODEL CURVES OF WIDE ANGLE X-RAY SCATTERING (WAXS) AS THE METHOD GIVEN COMPLETE CHARACTERISATION OF PHASE COMPOSITION AND STUDY OF LOCAL STRUCTURE (L-9)**

**E.M. Moroz**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia

[\*emoroz@catalysis.nsk.su\*](mailto:emoroz@catalysis.nsk.su)

The method to determine a phase composition and a local structure of highly disperse materials was considered, which based on the comparison of theoretical and experimental wide angle x-ray scattering (WAXS) curves. The model curves are calculated with using of certain structural data for perfect crystals. The experimental curves are calculated from the curves for the X-ray scattering intensity obtained for a wide range of angles and exposed to Fourier transformation.

## **COMPUTER SIMULATION OF FLOWSHEETS (L-10)**

**S.I. Reshetnikov**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia

*reshet@catalysis.nsk.su*

For optimization of existing catalytic processes and development of new ones in the Boreskov Institute of the Catalysis computer program - FLOCAS (Flowsheet Calculation System) is developed. This engineering software included the following equipment modules: heat exchangers, reactors, separators and so on. With FLOCAS it can create rigorous flowsheet topology of a plant and calculate a heat and material balances. Through the completely interactive interface it has the ability to easily change process variables.

## **TRANSIENT KINETIC METHODS FOR HETEROGENEOUS CATALYSIS (L-11)**

**E.M. Sadovskaya**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia

*sadovsk@catalysis.nsk.su*

The lecture is devoted to various methodical aspects of transient kinetic experiments (transient response technique, SSITKA, TAP) and their mathematical modeling. Comparative analysis of the potentialities of these techniques to elucidate the reaction mechanism is performed. The research results for several catalytic reactions (ortho-xylene oxidation to phthalic anhydride over vanadia catalysts, ethylene epoxidation over silver, selective NO reduction with methane over Co-ZSM-5) obtained with these techniques are also presented.

## **SIMULATION OF CATALYTIC PROCESSES OVER SUPPORTED NANOPARTICLES (L-12)**

**Vladimir I. Elokhin**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia

*[elokhin@catalysis.ru](mailto:elokhin@catalysis.ru)*

This lecture is focused on theoretical studies (simulation) of the catalytic reaction kinetics on the active supported nanoparticles. The goal of the presentation is to describe the main achievements of the corresponding theoretical works. The following subjects will be covered in the lecture: i) Specifics of catalytic reactions on nm particles; ii) Possible approaches to simulations; iii) Brief overview of some results.

## **CATALYSIS FOR FINE CHEMISTRY: CHALLENGES AND OPPORTUNITIES (L-13)**

**Oxana A. Kholdeeva**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia

*[khold@catalysis.nsk.su](mailto:khold@catalysis.nsk.su)*

The role of catalysis for the production of fine chemicals is reviewed. The following topics are discussed: characteristics of manufacture of fine chemicals, the requirements to fine chemicals processes, opportunities opened by catalysis, critical factors for the application of catalysts and tools which are available to the catalytic chemist. Examples of successful application of heterogeneous, homogeneous and enzymatic catalysts are given.

## **BIOCATALYSTS AND REACTORS FOR HETEROGENEOUS BIOTECH PROCESSES (L-14)**

**Galina A. Kovalenko**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, 630090 Novosibirsk, Russia

[\*galina@catalysis.nsk.su\*](mailto:galina@catalysis.nsk.su)

This report is dedicated to following items:

- review of biocatalytical processes in industry,
- approaches and peculiarities of development of high stable biocatalysts via immobilization of enzyme-active substances (enzymes, cell membranes, whole microorganisms) on inorganic porous supports,
- kinetics and macrokinetics of heterogeneous biocatalytical processes,
- novel high productive vortex reactor for heterogeneous biocatalysis and biotechnology.

## **SYNTHESIS OF PRIMARY ORGANIC COMPOUNDS ON PROTOPLANET STAGES OF EVOLUTION (L-15)**

**V. Snytnikov (1,2)**

(1) Novosibirsk State University, (2) Boreskov Institute of Catalysis,  
Novosibirsk, Russia, [\*snyt@catalysis.nsk.su\*](mailto:snyt@catalysis.nsk.su)

One of the key problems of Origin of Life is where, when and under which conditions the primary organic substance, a source of all living organisms, has emerged. As it has been found, regions of intensive synthesis of organic compounds occur in the rotating circumstellar medium in protoplanetary cloud. One of these regions became a source of primary organic matter for the proto-Earth and the place of its origin in the Universe. This is **Astro catalysis** hypothesis for the Origin of Life problem.

## **CHALLENGES AND PRIORITIES OF OIL REFINING INDUSTRY OF RUSSIA, NEW CATALYTIC TECHNOLOGIES FOR PRODUCTION OF HIGH QUALITY MOTOR FUELS (L-16)**

**O.V. Klimov, G.V. Echevsky**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia

*klm@catalysis.nsk.su*

An analysis of situation in oil and gas processing industry in Russia is given. It is pointed out that this market is generally oriented on selling of raw materials as well as semi-products abroad. At the time, oil processing on Russian refineries including secondary processes allows to produce only 16% of gasoline from one ton of raw oil on average. Another problem is a poor situation in domestic catalysts production industry. Due to that imported catalysts in oil refining industry amount to 70-90% what may be a base for economical blockage of Russia. New catalytic processes of oil processing are presented and possible directions for improving of the situation in Russian oil-refining industry by applying the new native technologies are considered. This could make a background for changeover of Russian business life from selling of raw materials to market of high quality products.

## **DESIGN OF HETEROGENEOUS CATALYSTS FOR SELECTIVE OXIDATION OF ORGANIC COMPOUNDS TO CARBOXYLIC ACID (L-17)**

**Andrushkevich T.V.**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia

*andrushk@catalysis.nsk.su*

The mechanism of acrolein oxidation into acrylic acid, formaldehyde oxidation into formic acid and 3-pyridinecarboxaldehyde and  $\beta$ -picoline oxidation into nicotinic acid on oxide catalysts was studied. The acids are formed by similar mechanism involving consecutive transformation of molecularly bonded surface compounds of original molecule into carboxylic compounds and then into carboxylates with participation of lattice oxygen. The direct precursors of the acid are surface saltlike compounds - carboxylates, its dissociation is the rate-limiting step in carboxylic acid formation. Weakly V-bonded carboxylates dissociate without decomposition of carbohydrogen skeleton, ensuring selective current of the reaction.

On the basis of mechanism, the principles of designing catalysts for selective oxidation of organic compounds to carboxylic acid are formulated. The criterion is bond strength of surface intermediates and oxygen.

On the whole, effective catalysts for oxidation of organic compounds to carboxylic acid represent multicomponent oxide system of transitional elements having set of acid L-centers, binding intermediates in weakly species, and strong bound oxygen with adsorption heat 50-60 kcal/mol.

## **CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE DATABASES FOR CATALYSIS SPECIALISTS (L-19)**

**I.V. Zibareva<sup>1</sup>, N.V. Krukovskaya<sup>2</sup>, L.S. Filatova<sup>1</sup>**

<sup>1</sup>N.N. Vorozhtsov Institute of Organic Chemistry SB RAS, Novosibirsk, Russia

<sup>2</sup>N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry RAS, Moscow, Russia

*[nvkrkov@ioc.ac.ru](mailto:nvkrukov@ioc.ac.ru)*

The presentation illustrates the type and location of catalysis information in the CAS databases. Catalyst selection and indexing policies for the CA/CAPLUS, REGISTRY and CASREACT files are demonstrated. In CA/CAPLUS catalysts are indexed if there is emphasis on the catalyst or catalytic phase, or new or novel information about the catalyst. In CASREACT catalysts are indexed every time a reaction using catalysts is indexed. CAS adding-value indexing includes section assignment; keyword and subject indexing; substance indexing; substance roles. For best retrieval, subject search strategies should include appropriate controlled terms along with author terminology. For the same aim, search strategies for catalysts with specific structures should include CAS RNs for all appropriate structures and, optional, subject terms for compound classes. The CAS role CAT can be used to focus substance searches on catalyst studies and to enhance subject search retrieval. Available in CA/CAPLUS, thesaurus CA LEXICON organizes CAS controlled terminology and helps to build better search strategies and improve search precision. Some concrete possibilities are demonstrated via bibliometric analysis of the Boreskov Institute of Catalysis publications.

## DESIGN OF HETEROGENEOUS CATALYSTS FOR PROCESSES OF INDUSTRIAL WASTEWATER TREATMENT (L-20)

**N. Dobrynkin**

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

[dbn@catalysis.nsk.su](mailto:dbn@catalysis.nsk.su)

The present work is focused at the development of the methodology of solid catalysts design for processes of catalytic wet air oxidation (CWAO) of organic and inorganic substances in a water phase. As a rule, these compounds are present in multicomponent technological solutions and waste water of the industrial enterprises. In majority of practical cases, such substances are heteroatomic:

- Nitrogen-containing compounds (starting from simple molecules – ammonia, acetonitrile up to aromatic – like pyridine and phenylamine),
- Oxygen-containing (alcohols, acids and ethers of a various structure),
- Chloride- containing (carbone tetrachloride, dichloroethane, chlorbenzene, etc.),
- Sulfur-containing compounds (inorganic sulphides, thiols, benzthiazolsulphides and others).

The main directions of design of catalysts are formulated and considered. These principles are based on specific requirements for the selection of catalysts of practical application stated in work as well as on the peculiarities of the oxidation mechanisms of variety of molecules in water solutions. There are two aims to be intensively pursued in developing CWAO catalysts: to boost catalytic activity by creation of new chemical compositions and to increase the catalyst stability by application of new synthetic materials. Carbon catalysts (Ru/C, Pt/C, Pd/C) are preferred over others (Ru/TiO<sub>2</sub>, Ru/CeO<sub>2</sub>, MnO<sub>2</sub>/CeO<sub>2</sub>, CoO/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CuO-ZnO-CoO ) due to possibility of use of carbon both as an adsorbent and the catalyst simultaneously. Of particular interest is the development of CWAO catalysts for hard-to-oxidize compounds such as acetic acid, phenol and aniline, which are not biodegradable pollutants due to their high toxicity. In the Boreskov Institute of Catalysis, intensive studies are focused on metal catalysts supported on modifications of porous graphite-like materials of the Sibunit family. Sibunit is superior to conventional active carbons in the stability in aggressive and oxidative media; it behaves as adsorbent and catalyst in liquid-phase oxidation of various compounds with oxygen. The catalytic and adsorptive properties of promoted Ru-CeO<sub>2</sub>/C catalysts are considered explicitly as the examples of application of offered principles of design for creation of the catalysts for practical use in clearing of industrial wastewater.

## **NEW ADVANCED PROCESSES FOR SYNGAS GENERATION AT SHORT CONTACT TIMES (L-21)**

**Vladislav A. Sadykov**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia

[Sadykov@catalysis.nsk.su](mailto:Sadykov@catalysis.nsk.su)

Main results of the research in the area of syngas generation at short contact times on monolithic catalysts are generalized. This includes (i) design of new types of active components comprised of nanostructured metal-oxide systems; (ii) development of new types of monolithic catalysts; (iii) optimization of the process parameters for different types of hydrocarbon and oxidants; (iv) design and manufacturing of compact syngas generators.

## **CATALYST DESIGN FOR CARBON NANOTUBES AND FOR SiC WHISKERS PRODUCTION (L-22)**

**Vladimir L. Kuznetsov**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia

[kuznet@catalysis.nsk.su](mailto:kuznet@catalysis.nsk.su)

Catalyst design for carbon nanotube production is usually based on empirical approaches. An understanding of the formation mechanism of carbon deposit on metal surfaces is very crucial for the development of effective production of carbon nanotubes and filaments. The analogies with well developed catalytic processes can be used for the analysis of strategy of development of new catalyst for production new products. Here we consider the common features of the formation mechanisms of carbon deposits and silicon carbide whiskers on metal surface catalysts, namely: (1) the formation of metal particle alloy oversaturated with carbon or silicon and carbon atoms and (2) the nucleation of corresponding deposits on the metal catalyst surface. We have demonstrated that the classic nucleation theory combined with the phase diagram approach can be used for the description of different scenarios of carbon and/or SiC deposits formation and for the development of the main principles of catalyst and promoters design.

## DESIGN OF BIOCATALYSTS USING THE MOLECULAR EVOLUTION APPROACH (L-23)

**Stanislav N. Zagrebelny**

Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russia

[snz@cclib.nsu.ru](mailto:snz@cclib.nsu.ru)

The enzymes are more and more often used as catalytic agents in industry. This is because of their far more high catalytic activity, elevated specificity and mild reaction conditions.

In many cases, however, there necessity arises to adapt the enzyme to particular reaction or substrate never met by this enzyme before.

Such a problem is solved usually by the modification of the enzymes at the gene level. There are two ways of such a modification. The first is the rational one, when the point amino acid substitution(s) is (are) introduced into specific sites selected on the base of the structural data available. The alternative way is random PCR mutagenesis, when multiple random substitutions of the amino acid residues are introduces into protein molecule resulting in the modified gene libraries formation and then the proper variant having the properties needed is selected from this library.

The rational way is not always productive because of relatively low predictive power of the methods of computer modeling of protein structure – function relationships.

The second way results in satisfactory solutions much more often. The reason is that during the mutagenic treatment a huge number of variants appear and among those the probability to find proper variant is rather high. In the last decade this way has attracted many researchers to use.

The main directions of enzymes modification on this way are: improving the thermostability, increasing the stability towards organic solvents, modification of substrate specificity and stereo selectivity.

In each of these directions the impressing results have been obtained which make evident the good perspectives of this way to create the enzymes more convenient to use. And there were in many cases observed that the amino acid substitutions found could hardly to be expected from computer modeling. So, in addition to achieving some practical results – improving the enzymes for particular reaction and reaction conditions– we can accumulate the information to enhance our knowledge on the structure – function relationships in proteins.

## **STRATEGY OF INTELLECTUAL PROPERTY APPLICATION IN COMMERCIAL ACTIVITY (Praktikum)**

**L.S. Poleshchuk**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia

[\*poleshchuk@catalysis.nsk.su\*](mailto:poleshchuk@catalysis.nsk.su)

Goals and objectives which can be achieved by patenting, relation of useful model and patent for an invention, relations of author of patent and patentee are discussed. Practical recommendations on preparation for patent specification and claims for invention with connection to strategy of intellectual property application are presented.

## **COMPUTER COURSE “PROCESSES IN A FIXED CATALYST BED” (Praktikum)**

**Vernikovskaya N.V., Malozemov Yu.V., Pokrovskaya S.A.**

Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia

[\*vernik@catalysis.nsk.su\*](mailto:vernik@catalysis.nsk.su)

The training computer course is developed on the basis of software “Reactor”. It includes analysis of the processes occurring in different types of catalytic fixed bed reactors: adiabatic fixed bed reactor (single and multi-stage), tubular and combined ones. Computer course permits students to learn the features of the particular process performance in catalytic fixed bed reactors of different design and to understand how one or another specific process parameter influences on process characteristics.

The course software has modern and ergonomic interface, which supports both Russian and English languages. It provides users with visual presentation of results in form of various graphs and tables.

## STRUCTURAL SENSITIVITY OF REACTION OF CO OXIDATION ON SUBSTITUTED LANTHANUM MANGANITES (O-4)

**L.Ch. Batuev<sup>a,b</sup>, T.G. Kuznetsova<sup>a</sup>, V.A. Sadykov<sup>a</sup>, E.M. Moroz<sup>a</sup>,  
V.A. Rogov<sup>a</sup>, V.N. Kolomiichuk<sup>a</sup>, L.N. Kurina<sup>b</sup>**

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

<sup>b</sup> – Tomsk State University, Tomsk, Russia

[lubsanb@mail.ru](mailto:lubsanb@mail.ru)

Lanthanum manganites substituted by Ce, Fe, Bi and Sr+Bi and containing extended defects possess a great amount of weakly bounded surface oxygen (up to 70% of monolayer coverage). No correlation between this oxygen form and activity in CO oxidation have been found since part of the oxygen bounded with lanthanum cations desorbed from the surface and do not participate in the reaction. That causes the structural sensitivity of CO oxidation on the substituted lanthanum manganites.

## THERMAL STABILITY OF GOLD PARTICLES IN Au/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> AND Au/Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> MODEL CATALYSTS (O-5)

**Vovk E.I., Nartova A.V., Smirnov M.Yu., Moroz B.L, Piryayev P.A.,  
Bukhtiyarov V.I.**

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

Novosibirsk 630090, Russia

[vovk@catalysis.nsk.su](mailto:vovk@catalysis.nsk.su)

Gold catalysts demonstrate sufficiently high activity in various reactions only if they contain Au particles smaller than 5 nm in size. Hence, the performance of gold catalysts is substantially dictated by the resistance of gold nano-particles towards agglomeration, which can take place, for instance, via thermal sintering. It was found that the thermal behaviour of gold nano-particles depends strongly on the nature of the oxide support. For example, the sintering of gold particles was found to proceed easier on the surface of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> than on the surface of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Besides, the sintering ability of gold supported on alumina only slightly depends on the gaseous medium (CO, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O). On the contrary, when gold is supported on Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, the gaseous medium strongly influences the sintering. The driving force for the agglomeration of Au nano-particles is presumably related to the support reducibility.

## **XPS STUDY OF OXYGEN FORMS ON THE SURFACE OF POLYCRYSTALLINE MASSIVE GOLD FOIL (O-6)**

**A.I. Stadnichenko, A.I. Boronin**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, pr. Akademika Lavrentieva, 5,  
Novosibirsk, Russia, 630090, E-mail: [stad@catalysis.nsk.su](mailto:stad@catalysis.nsk.su)

Dispersed gold particles supported on reducible metal oxides possess striking activities in many catalytic reactions. But the mechanism of catalytic oxidation over gold is not established yet. In this work we have studied some different ways of producing of different oxygen species on the surface of the massive gold. A different oxygen adsorption states was investigated by means of XPS and TPD; their catalytic activities in oxidation of different gases was studied by mean of dynamic-XPS.

## **INVESTIGATION OF MECHANISM OF METHANE OXIDATION OVER Pt/(Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>)<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>O<sub>2-y</sub> CATALYST (O-8)**

**Ivanova Yu.A., Pinaeva L.G., Sadovskay E.M., Kuznesova T.G.,  
Sadykov V.A.**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Pr. Lavrientieva, 5,  
630090, Novosibirsk, Russia  
[ivanova@catalysis.nsk.su](mailto:ivanova@catalysis.nsk.su)

Response technique and steady state transient kinetic analysis were applied to study the reaction of methane oxidation to syngas over Pt/(Ce<sub>0.5</sub>Zr<sub>0.5</sub>)<sub>1-x</sub>La<sub>x</sub>O<sub>2-y</sub> catalyst at low contact time. In the scheme of reaction mechanism proposed a special emphasis was placed on the steps considering oxidative transformations of activated methane fragments to the reaction products.

Effect of support doping by La and Pt on the steps of oxygen activation, surface and bulk oxygen diffusivity has been evaluated. The contribution of the reaction over the support to the reaction products distribution has been taken into account as well.

## **XPS STUDY OF ELECTRONIC STATE OF RUTHENIUM IN Ru/MO<sub>x</sub> (MO<sub>x</sub> = MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>) CATALYSTS (O-10)**

**Yurii V. Larichev, Boris L. Moroz, and Valerii I. Bukhtiyarov**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Pr. Akademika Lavrentieva 5,  
630090 Novosibirsk, Russia, [larichev@catalysis.nsk.su](mailto:larichev@catalysis.nsk.su)

The systems Ru/MgO, Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ru/SiO<sub>2</sub> have been studied by XPS, TEM and XRD. The HRTEM study of ruthenium catalysts showed that they contain Ru particles of spherical shape with the mean diameter of 3-4 nm. It has been established that the negative shift of Ru 3d<sub>5/2</sub> peak as compared with bulk Ru (280.2 eV), which has been observed in the XPS spectra of Ru/MgO catalysts and explained by electron donation from basic MgO surface to Ru particles, is caused by the differential charging of supported ruthenium compared with the support surface. Taking the differential charging into account, the value BE of 3d<sub>5/2</sub> for Ru/MgO is equal to 280.5 eV, that is in fact Ru 3d peak is shifted towards the higher BE values as compared with bulk Ru. The value BE of 3d<sub>5/2</sub> for Ru/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Ru/SiO<sub>2</sub> is equal to 280.5 and 280.4 eV correspondingly. It has been demonstrated that electronic properties of dispersed Ru are independent on the type of supports. It has been supposed that support is involved in the reaction of ammonia synthesis.

## **O<sub>2</sub><sup>-</sup> RADICAL ANIONS AS SPIN PROBES FOR CHARACTERIZATION OF NANOSTRUCTURED ZIRCONIA CONTAINING CATALYSTS (O-13)**

**N.V. Mezentseva, A.F. Bedilo, V.A. Sadykov, A.M. Volodin**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, pr. Lavrentieva, 5, Novosibirsk, Russia  
[mnv@catalysis.nsk.su](mailto:mnv@catalysis.nsk.su)

O<sub>2</sub><sup>-</sup> radical anions generated by adsorption of hydrogen peroxide or NO + O<sub>2</sub> mixture have been used as spin probes for characterization of the surface of several nanostructured zirconia-containing catalysts including pillared clays by ESR. Both similarities and significant discrepancies have been observed in the relative concentrations of oxygen radical anions for catalysts with significantly different composition and surface structure. The experimental results have been explained taking into account the literature data on the nature of active sites

on studied catalysts and assuming two different mechanisms for generation of the radical anions. If liquid hydrogen peroxide is used, the radical anions are formed via an acid-base reaction with participation of terminal hydroxyl groups, whereas nitrosyl complexes are key intermediates in  $O_2^-$  generation from NO and  $O_2$ .

The obtained results show that the used approaches can be recommended to be used for characterization of the surface properties of a wide range of oxide catalysts containing zirconium cations and other high-valence cations.

## **MODELLING OF NANOSTRUCTURAL FORMATIONS IN ZIRCONIA (O-14)**

**Zyuzin D.A., Cherepanova S.V., Moroz E.M., Sadykov V.A.**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia

[\*zyuzin@catalysis.nsk.su\*](mailto:zyuzin@catalysis.nsk.su)

Zirconia samples subjected to hydrothermal treatment with following calcination in the temperature range 400-1000°C were studied. It was shown by HRTEM and Raman spectroscopy that samples calcined at 600-650°C contained only monoclinic phase of zirconia with multiple mirror twins in [100] direction while X-ray phase analysis registered diffraction peaks of both monoclinic ((111) and (11-1) reflections) and cubic ((111) reflection) phases. With full profile analysis of XRD patterns of partially disordered lamellar structures it was shown that (111) reflection of cubic phase could be represented as a peak of diffusive scattering from monoclinic zirconia particles with polysynthetic twins with thickness about 15-20Å.

## **DIELECTRIC PROPERTIES OF THE SUPPORTED METAL CATALYST BY THE EXAMPLE OF SYSTEM Pt-Re/ $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (O-15)**

**Proskura A.G., Belyi A.S.**

Institute of Hydrocarbons Processing SB RAS, Omsk, Russia

[\*sasha\\_pr@mail.ru\*](mailto:sasha_pr@mail.ru)

Method of dielectric measurements has high sensitivity and is used in various areas of a science and techniques (for example, for an estimation of quality of dielectrics in the electrotechnical industry and for measurement of humidity of various objects). Some experiments on studying the response of some known catalytic systems to a variable electric field were fulfilled to estimate sensitivity and selectivity of the method. One of advantages of this method is that it is noncontact method and it does not bring any changes in properties of researched object.

## **REVISABLE CHANGES OF STRUCTURE Cu/ZnO METHANOL SYNTHESIS CATALYST OBSERVED BY HREM AND EXAFS TECHNIQUES (O-16)**

**Vladimir V. Pelipenko, Alexander A. Khassin, Vladimir I. Zaikovskii,  
Dmitry I. Kochubey, Tamara M. Yurieva**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia

[\*pelipenk@catalysis.ru\*](mailto:pelipenk@catalysis.ru)

The catalytic activity of CuZn catalysts in the synthesis of methanol is related to metal copper species, which generate from the Cu<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O solid solution of wurtzite-like structure. Extended stacking faults of the ZnO lattice is the place for localization copper cations in Cu<sub>x</sub>Zn<sub>1-x</sub>O solid solution. The structure of copper sites could be described as the product of introducing (OH)...Cu...(OH) to the planar defects of zinc oxide structure. Hydroxyl groups stabilize the planar defects of ZnO. Reduction of samples leads to the formation of flat Cu<sup>0</sup> particles over the surface of zinc oxide. The planar defects of ZnO structure are preserved in the reduced state. During the reoxidation, copper atoms return back to the extended stacking faults of ZnO as the stripe-like clusters of flat-square coordinated copper cations.

## LOW TEMPERATURE CATALYSTS FOR SILICON CARBIDE WHISKERS' SYNTHESIS (O-21)

**I.N. Mazov, V.L. Kuznetsov**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia

*mazov@catalysis.nsk.su*

New approach for the design of the low-temperature catalysts for synthesis of SiC whiskers was developed using theoretic analysis of the nucleation step of silicon carbide on the surface of the metal particle and analysis of phase diagrams for multicomponent systems, based on transition metals (Fe, Ni, Co).

Basing on the developed approach new catalysts for synthesis of silicon carbide whiskers were created. It was shown that the growth of SiC whiskers with such bimetallic (Ni/Mn, Fe/Mn) catalysts occurs in temperature range 1050-1080 °C, which is 150-300 °C lower than for traditional monometallic catalysts.

## EFFECT OF THE NATURE OF THE ADSORBED Pt PRECURSORS ON THE STATE OF THE METAL PHASE IN Pt/C CATALYSTS (O-23)

**A. Kholodovich, P. Simonov, A. Romanenko**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia

Regularities for adsorption of  $H_2PtCl_6$  onto carbon supports as a stage of Pt/C catalysts preparation were investigated. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), eluent and element analysis were used to study the state of the adsorbed Pt compounds.

The electrochemical mechanism of the adsorption process was put forward. This mechanism combines *i*) redox transformation of  $Pt^{IV}$  to  $Pt^{II}$  chloride complexes and  $Pt^0$  particles, *ii*) formation of  $\pi$ -complexes of  $Pt^{II}$  chloride with the  $C_{\pi}$ -sites, and *iii*) ion exchange. The correlation between the state of the active component in Pt/C catalysts (dispersion, localisation on the support surface) and the state of the adsorbed Pt precursors was revealed.

## STUDYING OF THE MECHANISM OF FORMATION OF THE STRUCTURE OF ALUMINIUM HYDROXIDE IN NON-STATIONARY CONDITIONS OF SYNTHESIS (O-25)

**Aptikasheva A.G.<sup>1</sup>, Lamberov A.A.<sup>1</sup>, Egorova S.R.<sup>1</sup>, Gil'manov H.H.<sup>2</sup>,  
Levin O.V.<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>The Kazan State University, *alfina@ngs.ru*

<sup>2</sup>JSC "Nizhnekamskneftekhim", Kazan, Russia

<sup>3</sup>NZK Ltd. Plant of Catalysts, Kazan, Russia

Using XRD, DTA and low temperature adsorption of nitrogen, changes of phase structure, morphology and textural characteristics of aluminum hydroxide at separate stages of synthesis of active aluminum oxides are investigated in details. The assumption is made, that during sedimentation two forms of pseudo boehmites (Pb1 and Pb2) differ by sizes of primary particles and parameters of an elementary cell. It is established, that each form of pseudo boehmite undergoes phase transformations in various temperature intervals that argue various degree of crystallinity of Pb1 and Pb2. Thus, formation of porous system of deposits is conditioned mainly by Pb1 since the sizes of its primary particles are commensurable with a porous diameter which varies depending on conditions of separate stages.

## THE EFFECT OF ACID TREATMENT AND QUANTITY OF CLAY ON THE STRUCTURE-STRENGTH PROPERTIES OF CLAY- $\text{Al}(\text{OH})_3$ SYSTEMS (O-26)

**Belaya L.A., Doronin V.P., Sorokina T.P.**

Institute of Hydrocarbons Processing, Omsk, Russia

Different clay- $\text{Al}(\text{OH})_3$  systems was obtained and studied by different methods. Characterization techniques included X-ray diffraction, BET and laser diffraction/scattering method. The experimental results showed that various ratios clay/ $\text{Al}(\text{OH})_3$  and quantities of peptizing agent allow to obtain the system with desire structure-strength properties.

## DESIGN OF SOLID-PHASE Fe-CONTAINING CATALYTIC SYSTEMS FOR OXIDATION REACTIONS OF ORGANIC AND INORGANIC SUBSTRATES (O-27)

**Gorbatenko Yu. A., Pervova I.G., Lipunov I.N., Vishnevskaya G.P.\*,  
Pervova Z.G., Maslakova T.I., Shishmakov A.B.\*\***

Ural State Forestry Engineering University, Ekaterinburg, Russia, [biosphera@usfeu.ru](mailto:biosphera@usfeu.ru)

\*Kazan Physico-Technical Institute KazSC RAS, Kazan, Russia

\*\*Institute of Organic Synthesis UB RAS, Ekaterinburg, Russia

The directional synthesis of new monomeric and solid-phase Fe-containing catalytic agents on the basis of benzotiazolylformazans is achieved. The developed method allows to obtain coordinated compounds with different local environment and configuration of metal-chelate unit distinguished by a ratio "ligand : metal" and containing iron with a distinct degree of oxidation. Based on synthesized complexes of iron (II) and (III) the effective catalytic systems for reactions of decomposition of hydrogen peroxide aqueous solution, liquid-phase oxidation of sodium sulfide and oxidation 2,3,5-trimethyl-1,4-hydroquinone into 2,3,5-trimethyl-1,4-benzoquinone are found.

## SYNTHESIS OF N-CONTAINING CARBON NANOFIBERS FOR THE CATHODES OF PEMFC (O-28)

**Shalagina A.E., Podyacheva O.Yu., Shikina N.V., Okhlopkova L.B.,  
Lisitsyn A.S., Ushakov V.A., Zaikovskii V.I., Ismagillov Z.R.**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia

[shalagin@catalysis.nsk.su](mailto:shalagin@catalysis.nsk.su)

Carbon nanofibers (CNF) were synthesized by the decomposition of ethylene and ethylene/ammonia mixtures over metal catalysts at 550 – 675°C. Influence of reaction parameters on the properties of synthesized carbon material was studied. It was found that nitrogen content in CNF depends on synthesis conditions: composition of catalyst and gas mixture, reaction temperature and process duration. The method of platinum deposition on CNF materials synthesized was developed.

## ***IN SITU* <sup>1</sup>H MAS NMR INVESTIGATION OF THE MECHANISM OF H/D EXCHANGE IN PROPANE ON ZEOLITE H-ZSM-5 (O-30)**

**Arzumanov S.S., Reshetnikov S.I., Stepanov A.G.**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia

*arzumanov@catalysis.ru*

The kinetics of hydrogen exchange between Brønsted acid sites of zeolite H-ZSM-5 and variously deuterated propane (propane-*d*<sub>8</sub>, propane-1,1,1,3,3,3-*d*<sub>6</sub>, propane-2,2-*d*<sub>2</sub>) were monitored *in situ* by <sup>1</sup>H MAS NMR spectroscopy within the temperature range of 503-553 K. Variation of isotope protium concentration in the methyl CD<sub>3-i</sub>H<sub>i</sub> and the methylene CD<sub>2-j</sub>H<sub>j</sub> groups of propane in dependence of the reaction time was analyzed with the aim of clarifying the mechanism of the exchange. The data obtained showed that the main route of H/D exchange in propane is the direct exchange of acidic hydroxyl groups of the zeolite with methyl group and methylene group via pentacoordinated carbonium ion transition state. The participation of the steps with trivalent carbenium ions is possible during exchange between propane and zeolites but the rates of these steps are significantly smaller than the rate of the main route via pentacoordinated carbonium ions.

## **OPTIMIZATION OF CATALYTIC PROPERTIES OF BIFUNCTIONAL CATALYSTS IN REACTIONS OF HYDROCARBON CONVERSION (O-35)**

**Tolmacheva E.A., Proskura A.G., Belyi A.S.**

Institute of Hydrocarbons Processing SB RAS, Omsk, Russia

[\*Lena2000@usa.com\*](mailto:Lena2000@usa.com)

The modifying effect of Zr, Ti, F was studied for optimization of reforming catalyst composition in order to improve the catalytic properties and increase the sulphur stability and the moisture resistance. It is found that activity and stability of catalyst modifying by Zr are higher than catalyst containing the titanium. The optimal reforming catalyst composition is Pt – 0.3% wt., Re – 0.3% wt., Zr – 0.3% wt., F – 0.1% wt., SO<sub>4</sub><sup>-</sup> – 1% wt.

## THE NATURE OF HYSTERESIS, SELF-OSCILLATIONS AND SURFACE WAVES IN NO + CO AND CO + O<sub>2</sub> REACTIONS ON Pd(110) (O-39)

**Matveev A.V., Gorodetskii V.V.**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia

*matveev@catalysis.nsk.su*

XPS-experiments carried out on a palladium foil showed that in conditions:  $P(\text{O}_2)=10^{-2}$  mbar,  $P(\text{CO})\sim 10^{-6}$  mbar ( $P(\text{O}_2)/P(\text{CO})\sim 10^4$ ),  $T=525$  K, close to conditions of self-oscillation regime on Pd(110), *oxide formation does not occur*. TPR results unequivocally demonstrate the high reactivity of the O<sub>ads</sub> form compared with “subsurface” O<sub>subs</sub> form. The mechanism of reaction in self-oscillation regime was offered. Monte-Carlo calculations let found a large variety of surface structures on the surface: rings, spiral waves, strips, chaos. Practically synchronous occurrence of narrow CO<sub>2</sub> peak and N<sub>2</sub> peak on studying coadsorption of NO and CO on Pd(110) (so-called “surface explosion”) is characteristic for reaction model, according to which the limiting step in NO<sub>ads</sub>+CO<sub>ads</sub> reaction is NO dissociation required vacant sites on the surface. Based on results of angular distribution study of formation of products in CO+<sup>15</sup>NO+<sup>18</sup>O<sub>2</sub> reaction, the model of active site on the Pd(110) surface has been proposed.

## INVESTIGATION OF THE ROLE OF PREADSORBED OXYGEN IN DECOMPOSITION OF NITRIC OXIDES ON Pd(110) BY TPR AND MOLECULAR BEAM TECHNIQUE (O-40)

**Sametova A.A., Matveev A.V., Gorodetskii V.V.**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia

*sametova@catalysis.nsk.su*

The adsorption and decomposition of NO and N<sub>2</sub>O on the surface of Pd(110) plane have been investigated using molecular beam adsorption and reaction and TPR. NO decomposes into N<sub>2</sub> and O<sub>ads</sub>. Initial rate of decomposition increases in the temperature range between 300 and 550 K. Increasing of amount of preadsorbed oxygen leads to growth of dissociation stability of NO. This effect is associated with blocking of free sites on the surface.

## PECULIARITIES OF CO INTERACTION WITH PLATINUM ATOM AND ITS CLUSTER OF VARIOUS CONFIGURATIONS (O-41)

Yevhen Yu. Kalishyn, Marina M. Goncharenko

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

*z\_kalishin@yahoo.com*

The calculation of potential energy profile in systems  $Pt \cdots CO$  and  $Pt_n \cdots CO$  was performed in frame of density functional theory formalism taking into account gradient corrections (B3LYP) and non-local correlations (LYP). It was shown that bonding is reached only after triplet-singlet transition. It is unusual for interaction of  $CO$  with surface of platinum crystal. Difference between mechanisms of bonding  $CO$  and clusters of  $Pt$  and adsorption of  $CO$  on platinum crystal allows to extend our theoretical studies regarding features of interaction between  $CO$  and the  $(Pt)_n$  clusters for determination of the value of  $n$ . The value of  $n$  can give the  $(Pt)_n$  cluster and interaction between  $CO$  and this  $(Pt)_n$  cluster is not differ from the mechanism of adsorption of  $CO$  on the surface of platinum crystal.

## MODELING OF KINETIC SYSTEMS WITH DISTRIBUTED PARAMETERS: NON-IDEAL ADSORBED OVERLAYER OF CATALYST (O-42)

**Mamash E.A.**

Tuvinian Institute for Explorations of Natural Resources SB RAS, Kyzyl, Russia

*[m\\_elen@rambler.ru](mailto:m_elen@rambler.ru)*

Taking into account a non-ideality of the adsorbed overlayer kinetic models of reaction+diffusion systems have been constructed. The coverage dependence on microscopic parameters (energy of lateral interactions) was defined by transfer-matrix method. As examples of non-ideal models, mono- and bimolecular Eley-Ridil's mechanisms with one intermediate have been studied both in one- and two-dimensional cases. It was shown that such analytical models favorably differ from widely used imitating modeling by presence of numerical and qualitative approaches of their analysis.

## KINETICS AND NATURE OF AUTOCATALYTIC CHARACTER OF THE FORMOSE REACTION (O-43)

**Simonov A.N., Matvienko L.G., Pestunova O.P., Parmon V.N.**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia

E-mail: [san@catalysis.ru](mailto:san@catalysis.ru)

The influence of initiator nature on the kinetics of formaldehyde consumption and the composition of Formose reaction products was investigated in continuous flow and batch reactors. It was revealed that kinetics and the composition of carbohydrate products of investigated reaction in the continuous flow reactor do not depend on the nature of initiator. The correlation of initiating activity in batch reactor and the rate of endiol formation for different carbohydrates was found. Endiol complexes of glucose and sorbose were isolated in the solid state and their higher initiating activity in comparison with pure glucose and sorbose was shown.

It was discovered that in the presence of calcium hydroxide, higher monosaccharides, besides the formation of an endiol complex, decompose into minor carbohydrates C<sub>2</sub> and C<sub>3</sub>, which in turn are condensed into a broad composition of different monosaccharides from C<sub>4</sub> to C<sub>6</sub>.

According to the obtained experimental data, we suggest the following mechanism of the Formose reaction. A monosaccharide in the presence of calcium hydroxide forms the endiol complex, which is able to decompose into lower carbohydrates C<sub>2</sub> and C<sub>3</sub>. Glycol and glyceraldehydes as well as dihydroxyacetone by means of the aldol condensation with formaldehyde and with each other form a wide composition of formose reaction products.

## GAS PHASE OXIDATION OF CYCLOPENTENE AND CYCLOHEXENE BY NITROUS OXIDE (O-44)

**E.V. Starokon, K.A. Dubkov, V.N. Parmon, G.I. Panov**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia

*starokon@catalysis.nsk.su*

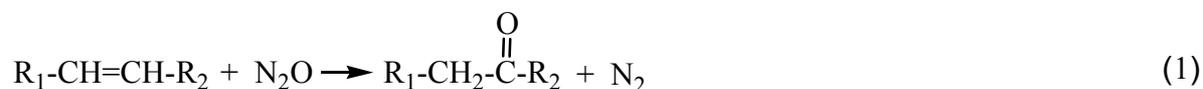
Nitrous oxide (N<sub>2</sub>O) is known to perform non-catalytic liquid-phase oxidations of alkenes to carbonyl compounds. This work shows that oxidation of cyclopentene and cyclohexene can be successfully conducted in the gas phase, too. The gas phase oxidation is a second order reaction proceeding at 325-450°C under 3-16 bar pressure with the activation energy 26 kcal/mol. Involvement of catalysis would be desirable to perform these promising reactions under milder conditions.

# CARBOXIDATION OF LINEAR ALKENES AND POLYMERS BY NITROUS OXIDE (O-45)

**S.V. Semikolenov, K.A. Dubkov, L.G. Echevskaya, M.A. Matsko,  
D.E. Babushkin, E.V. Starokon, E.B. Burgina, V.A. Zakharov, G.I. Panov**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Pr. Akad. Lavrentieva 5,  
Novosibirsk 630090, Russia;  
*sersem@catalysis.nsk.su*

Nitrous oxide (N<sub>2</sub>O) is known to perform non-catalytic liquid phase oxidation of alkenes to carbonyl compounds with high selectivity [1].



The reaction proceeds via non-radical mechanism of 1,3-dipolar cycloaddition of N<sub>2</sub>O to C=C bond. By analogy with «epoxidation», this reaction was called «carboxidation».

In the first part of the present work, we investigated carboxidation of 1-butene and 2-butene in the temperature range of 180-250 °C. Both reactions have similar kinetic parameters, but a selectivity depends on double C=C bond location in the alkene molecule.

In the second part the carboxidation was used to introduce carbonyl groups into unsaturated polymers, i.e., polyethylene (PE) and *cis*-1,4-polybutadiene rubber (BR). According to the NMR and IR data, carboxidation decreases the concentration of C=C bonds, forming an equivalent amount of C=O groups in polymers. Conversion of C=C bonds ( $X_{C=C}$ ) can be varied in a broad range. In the case of PE (molecular weight  $M_n = 960$ , 12 terminal C=C bonds per 1000 C atoms),  $X_{C=C}$  ranged from 50 to 100%, which corresponds to the introduction of 0.7–1.5 wt. % oxygen. In the case of BR ( $M_n = 128000$ , 250 internal C=C bonds per 1000 C atoms),  $X_{C=C}$  ranged from 0.7 to 34.3%, which corresponds to the oxygen content 0.2–9.2 wt. %.

The GPC study showed that the introduction of a small oxygen amount, in spite of cleavages, affects the molecular weight only slightly and can be used for modification of rubber to improve its adhesive properties. A deeper carboxidation leads to a manifold decrease in the molecular weight. This allows obtaining the liquid rubbers with specified content of carbonyl groups, controllable molecular weight and a narrow molecular-weight distribution ( $M_w/M_n \sim 2.0$ ). In our case, a set of polymer samples with  $M_n$  decreasing from 128000 to 2700 was obtained. At oxygen content exceeding 1.6 wt. %, such materials are viscous liquids.

References:

E.V. Starokon, K.A. Dubkov, D.E. Babushkin, V.N. Parmon, G.I. Panov, *Adv. Synth. Catal.* 2004, 346, 268-274

## THE DIENE SYNTHESIS REACTION IN SOLUTIONS OF Mo-V-PHOSPHORIC HETEROPOLY ACIDS (O-46)

**M.V. Simonova<sup>a</sup>, E.G. Zhizhina <sup>a</sup>, V.V. Russkih<sup>b</sup>, K.I. Matveev<sup>a</sup>**

<sup>a</sup>Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Russia, 630090 Novosibirsk, pr. Akademika Lavrentieva, 5, E-mail: [smv@catalysis.nsk.su](mailto:smv@catalysis.nsk.su)

<sup>b</sup>Novosibirsk Institute of Organic Chemistry SB RAS, Russia, 630090 Novosibirsk, pr. Akademika Lavrentieva, 9

It was established that solutions of Mo-V-phosphoric heteropoly acids can be used as bifunctional catalysts in syntheses of 1,4- naphthoquinone, 9,10- anthraquinone and 2-methyl-1,4-naphthoquinone. The reactions oxidation and diene synthesis were carried out by one technological stage. It became possible because Mo-V- phosphoric heteropolyacid is strong acid and reversible oxidant.

## HALOGEN-CONTAINING PROMOTER FOR PARTIAL ETHYLENEGLYCOL OXIDATION (O-48)

**V.S. Shmotin<sup>a</sup>, A.S. Knyazev<sup>a</sup>, O.V. Vodyankina<sup>a</sup>, A.N. Salanov<sup>b</sup>,  
A.I. Boronin<sup>b</sup>, L.N. Kurina<sup>a</sup>**

<sup>a</sup>Tomsk State University, Tomsk, Russia, [simpler@ngs.ru](mailto:simpler@ngs.ru)

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

In the present work the addition of I-containing promoter into the reaction mixture in the process of partial ethylene glycol oxidation has been investigated. Both the oxygen/glycol molar ratio and temperature influence upon the activity and selectivity has been analyzed. It is shown that the addition of I-containing promoter leads to the increase of selectivity by 10 – 15%, and simultaneous decrease of the yield of the products of deep oxidation. It has been proposed, according to physical-chemical data, that iodine adsorption changes the electronic state of silver surface.

## THE COMPARISON OF COPPER AND SILVER CATALYTIC PROPERTIES IN THE ETHYLENE GLYCOL PARTIAL OXIDATION PROCESS (O-49)

**A.S. Knyazev, V.S. Shmotin, A.A. Magaeva\*, A.I. Boronin\*\*, A.N. Salanov\*\*,  
G.V. Odegova\*\*, E.S. Stoyanov\*\*, O.V. Vodyankina, L.N. Kurina**

Tomsk State University, Tomsk, Russia

\*Tomsk Scientific Center SB RAS, Tomsk, Russia

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

E-mail: [kas854@mail.ru](mailto:kas854@mail.ru)

Copper and silver catalysts were investigated in the ethylene glycol partial oxidation process. It is shown, that introduction of phosphorus to the both catalysts allows to increase the glyoxal yield by 15 – 20 % mas. The mechanism of the active surface formation of the P-content catalysts has been studied by means of XPS, TPD, IR and SEM. It is shown that the metal clusters located nearby the P-content surface participate in the ethylene glycol oxidation into glyoxal.

## DEHYDRATION AND DEHYDROGENATION OF BUTANOLS ON SODIUM-COPPER-ZIRCONIUM PHOSPHATES (NASICON) (O-50)

**A. Pylinina, L. Rigakova**

Russian Peoples Friendship University, Moscow, Russia

[pylinina@list.ru](mailto:pylinina@list.ru)

The catalytic activity of sodium-copper-zirconium phosphates of the Nasicon family in reaction of butanol-2, butanol-1 and iso-butanol conversion was studied. The catalysts had the composition  $\text{Na}_{1-2x}\text{Cu}_x\text{Zr}_2(\text{PO}_4)_3$ , where  $x=0,15; 0,25; 0,35$ . Among Cu-containing catalysts, the highest activity was observed for the sample with  $x=0,35$  in transformation of butanol-2.

**STEREOSPECIFIC PROPYLENE POLYMERIZATION BY  
METALLOCENE CATALYSTS ACTIVATED WITH COMBINED  
COCATALYST MAO/TIBA (O-51)**

**Faingold E.E., Chukanova O.M. \*, Ryabenko A.G. \*, Ushakov E.N. \*,  
Bravaya N.M.**

Moscow-Regional Branch of M.V. Lomonosov Moscow State University,  
Moscow, Russia

\*Institute of Problems of Chemical Physics Russian Academy of Sciences,  
142432 Chernogolovka, Moscow Region,  
e-mail: *fevgeny@mail.ru*

Effective combined cocatalyst MAO/TIBA for activation of metallocene complexes in propylene polymerization has been proposed and analyzed in propylene polymerization with two stereospecific zirconocenes. Catalytic intermediates formed under interaction of  $\text{Ph}_2\text{CCpFluZrCl}_2$  and  $\text{Me}_2\text{Si}(2\text{-Me},4\text{-PhInd})_2\text{ZrCl}_2$  with polymethylalumoxane (MAO) have been analyzed by spectroscopic methods (UV-vis. and  $^1\text{H}$  NMR). The consecutive formation of modified MAO, tetraisobutylaluminoxane (TIBAO) and mixture of TIBAO and isobutylaluminoxane (IBAO) have been found under interaction of MAO and trisobutylaluminum (TIBA) at varying molar ratio  $\text{Al}_{\text{TIBA}}/\text{Al}_{\text{MAO}}$  from 0 to 1.00 ( $^1\text{H}$  NMR analysis). TIBAO and IBAO were shown to be real activators in examined systems.

**NUMBER OF ACTIVE CENTERS AND PROPAGATION RATE  
CONSTANTS IN THE ETHYLENE POLYMERIZATION WITH  
CATALYSTS BASED ON 2,6-BIS(IMINO)PYRIDYL COMPLEXE  
OF IRON(II) (O-52)**

**A.A. Barabanov, G.D. Bukatov, V.A. Zakharov**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia

[\*barabanov@catalysis.nsk.su\*](mailto:barabanov@catalysis.nsk.su)

By using  $^{14}\text{C}$ O quenching method the number of active centers ( $C_p$ ) and propagation rate constants ( $K_p$ ) at ethylene polymerization with homogeneous catalyst  $\text{LFeCl}_2$  and supported catalysts  $\text{LFeCl}_2/\text{MgCl}_2$ ,  $\text{LFeCl}_2/\text{SiO}_2$  and  $\text{LFeCl}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  (L: 2,6-(2,6-(Me) $_2$ C $_6$ H $_3$ N=CMe) $_2$ C $_5$ H $_3$ N) have been determined.  $\text{Al}(\text{i-Bu})_3$  as a cocatalyst was used in these experiments. For homogeneous complex the sharp decay of polymerization rate is observed: activity decreases in 10 times for 10 min at 35 $^\circ\text{C}$ . It is found  $C_p$  value consists 41% of Fe at the initial stage of polymerization and decreases to 16% for 10 min. At the same time the propagation rate constant decreases from  $2.6 \cdot 10^4$  to  $0.82 \cdot 10^4$  L/(mol·s). For all supported catalysts the polymerization rate is stable with polymerization time (70 $^\circ\text{C}$ ). We have found the number of active centers makes only small portion (2 – 4 %) of the total Fe content in catalysts. The  $K_p$  values (70 $^\circ\text{C}$ ) are equal to  $3.2 \cdot 10^4$ ,  $3.4 \cdot 10^4$  and  $4.5 \cdot 10^4$  L/(mol·s) in the case of supports  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{SiO}_2$  and  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , respectively. The gel-permeated chromatography data on molecular weight distribution of all polymers were obtained too.

## FORMATION OF THE MICROHETEROGENEOUS ZIEGLERA-NATTA CATALYSTS IN TURBULENT FLOW (O-53)

**Zakharov V.P.<sup>1</sup>, Mingaleev B.Z.<sup>2</sup>, Berlin Al.Al.<sup>3</sup>, Monakov Yu.B.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Bashkir State University, Ufa, Russia, [ZaharovVP@mail.ru](mailto:ZaharovVP@mail.ru)

<sup>2</sup>Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences, Ufa, Russia

<sup>3</sup>Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia

Formation of the titanate catalyst in turbulent condition leads to modification of surface structure of active particles. It is accompanied by change of kinetic- reactivity of the centers of macromolecule growth, which are located on lattice defects. In this work we have shown correlation between properties of heterogeneous catalysts on the base of  $\text{TiCl}_4\text{-Al}(\text{i-C}_4\text{H}_9)_3$ , first of all, the size of active particles, and abundance of gel- fraction in cis-1,4-polyisoprene.

## SELECTIVE CATALYTIC REDUCTION $\text{NO}_x$ BY PROPANE ON Ni-Cr-OXIDE CATALYSTS (P-9)

**A. Zakirova<sup>1</sup>, L. Berezina<sup>1</sup>, A. Lermontov<sup>1</sup>, T. Mastyunina<sup>1</sup>, V. Matyshak<sup>2</sup>,  
T. Burdeynaya<sup>1</sup>, V. Tretyakov<sup>1</sup>**

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

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

e-mail: [tretjakov@ips.ac.ru](mailto:tretjakov@ips.ac.ru)

The search for new catalysts remains one of the most important problems in modern petroleum chemistry and industrial organic chemistry. Solution of this problem would enable one to find ways to improve current technological processes.

The mechanical mixing of two (or more) components is a very simple procedure for obtaining polyphase, polyfunctional systems in comparison with impregnation and others. For the mechanical mixture of commercial oxide catalysts Cu-Zn-Al and Ni-Cr, synergistic phenomenon in SCR  $\text{NO}_x$  by propane was observed.

It is found that nitrite-nitrate and acetate complexes are existed on the surface Ni-Cr catalysts. Nitrite complexes are changed into nitrate complexes with increase of temperature. Ni-Cr catalyst is able to formation significant quantity of hydrogen during interaction with

reaction mixture. The individual adsorption of oxygen was not observed. But oxygen –contain surface complexes take part in reagent complexes formation.

The transformation rate of surface complexes in reaction condition was measured. At  $T < 200^{\circ}\text{C}$  acetate complexes are formed when nitrate complexes react with hydrocarbon.

At temperatures as higher as  $250^{\circ}\text{C}$  two routes are realized. The first route is concluded in interaction between nitrate and acetate complexes with formation of reaction products. According to the second route at higher temperatures the reduction of surface is proceed. The reaction of NO decomposition is started on reduce surface. The nitrogen atoms recombined. The interaction of oxygen atoms with hydrogen lead to formation of  $\text{H}_2\text{O}$  in gas phase. The contribution of second route as more as higher reaction temperature.

## **ELECTRON TOMOGRAPHY: THE NEW TECHNIQUE TO INVESTIGATE CATALYSTS STRUCTURE IN THREE DIMENSIONS**

**(P-12)**

**Abrosimov O.G.<sup>1</sup>, Moroz E.M.<sup>1</sup>, Chuvilin A. L.<sup>2</sup>**

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

<sup>2</sup>University of Ulm, Germany

*olegabr@catalysis.nsk.su*

The method of electron tomography was adapted for investigations of heterogeneous catalysts and applied for three-dimensional reconstruction of Pt catalyst supported on sibunit, with Pt particles size of about 2 nm. It was shown that catalytic particles are located on both, outer and inner, surfaces of sibunit globules.

## **PREPARATION OF MICROPOROUS MATERIALS BASED ON LINEAR-CHAIN CARBON (P-13)**

**Aksenova T. A., Kurochkina O. Y., Shlyapin D. A.**

Institute of Hydrocarbons Processing SB RAS, Russia

In the given work influence of the nature of reagents and reaction conditions on a dehydrochlorination degree of compositions polyvinyliden chlorid-polyvinyl chlorid has been investigated. The opportunity of activation of linear-chain carbon with the use of various gasification agents (H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O) was investigated. Conditions of development of microporous structure of carbenelike carbon with achievement of high values of BET surface area (up to 1000 m<sup>2</sup> / g) and porosity (0,3-0,4 sm<sup>3</sup> / g) are found.

## **METHANE DEHYDROAROMATIZATION OVER W/ZSM-5 CATALYSTS (P-14)**

**N.V. Arbuzova, V.V. Kozlov, L.L. Korobitsyna, G.V. Echevsky <sup>1</sup>,  
Ye.G. Kodenev <sup>1</sup>, A.V. Vosmerikov**

Institute of Petroleum Chemistry SB RAS, Tomsk, Russia

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

*E-mail: kll@ipc.tsc.ru*

Methane dehydroaromatization under non-oxidative conditions has been performed over W/ZSM-5 catalysts. Different methods for the preparation of W/ZSM-5 catalysts have been used. The effect of the W concentration on the catalytic and acidity properties of the catalysts is examined. The reaction conditions of methane conversion are also discussed. Maximum values of methane conversion have been achieved over a W/ZSM-5 catalyst prepared using the W nanoparticles.

## **THERMAL DECOMPOSITION OF Pt(IV) HYDROXOCOMPLEXES: INVESTIGATION BY STA-MS (P-15)**

**Barbashova P.S., Drozdov V.A., Belskaya O.B., Likholobov V.A.**

Institute of Hydrocarbons Processing SB RAS, Omsk, Russia

[\*barbashova@list.ru\*](mailto:barbashova@list.ru)

Decomposition of hydroxocomplexes of Pt, produced by hydrothermal treatment of  $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$ , was investigated by STA-MS. The thermogravimetry under linear heating was used for kinetic studies. Thermogravimetric data (obtained at different rates of linear heating) were processed with “NETZSCH Thermokinetics” computer program. Special program module ‘model free’ allows processing of thermogravimetric curves without the information about kinetic topochemical equations. The same set of experimental data is used further for searching the topochemical equation. Kinetic parameters of all decomposition steps were calculated for all samples, the process of decomposition of raw  $\text{H}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$  is described by equation of  $n^{\text{th}}$ -order reaction.

## **COPPER-CONTAINING CATALYST OF ONE-STEP WATER GAS SHIFT REACTION (P-16)**

**Baronskaya N.A., Demeshkina M.P., Lebedeva M.V.\*, Minyukova T.P.**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia

\*Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russia

The possibility to increase the thermal stability of traditional Cu/Zn/Al oxide catalyst for WGSR by introduction of chromium ions has been studied. The samples were obtained by coprecipitation method. Catalytic measurements were performed by: (1) gradient-less method at 0.1 MPa and (2) in plug flow reactor at 2.0 MPa. The duration of uninterrupted measurements at 350<sup>0</sup>C was about 320 hours. It was demonstrated that the introduction of chromium ions in Cu/Zn/Al oxide catalyst significantly increases the thermal stability.

## **APPLICATION OF ANION-MODIFIED ALUMINA FOR OLIGOMERIZATION OF BUTANES IN SUPERCRITICAL CONDITIONS (P-17)**

**Basova I.A., Lavrenov A.V., Finevich V.P., Duplyakin V.K.**

Institute of Hydrocarbons Processing SB RAS, Omsk, Russia

[bia@incat.okno.ru](mailto:bia@incat.okno.ru)

This report presents the results of oligomerization catalyst testing in supercritical conditions. The catalytic system based on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> modified with sulphate sulfur and boron oxide was used. Process was realized under conditions accepted for catalysts on the base of silica-phosphate: temperature 150-210°C, pressure 40-70 atm. Conditions of the process for attainment typical parameters for oligomerization over a silica-phosphate catalyst such as fractional conversion butanes not less 90 % during period, yield dimmer not less 80% on total amount liquid products of process were revealed. The possibility of oxidative regeneration was shown.

## **THE STUDY OF FERRITOFORMATION PRODUCTS ON THE STAGE OF THERMAL TREATMENT OF IRON-POTASSIUM OXIDE CATALYSTS FOR DEHYDROGENATION (P-18)**

**Bikkulov R.Y.<sup>1</sup>, Akhmedyanova R.A.<sup>1</sup>, Egorova S.R.<sup>1</sup>, Ilyasov I.R.<sup>2</sup>,  
Dementyeva E.V.<sup>2</sup>, Lamberov A.A.<sup>2</sup>, Zyatdinov A. Sh.<sup>3</sup>**

<sup>1</sup>The Kazan State Technological University, Kazan, Russia

<sup>2</sup>The Kazan State University, Kazan, Russia

<sup>3</sup>«Nizhekamskneftekhim» Inc., Nizhnekamsk. Russia

Iron-potassium oxide catalysts for dehydrogenation of hydrocarbons on the stage of preparation consist of different potassium containing phases as the following: potassium carbonate, potassium monoferrate (KFeO<sub>2</sub>) and potassium polyferrates (K<sub>2</sub>O·6Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, K<sub>2</sub>O·11Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). The influence of the duration of thermal treatment on the content of these phases in catalyst has been studied. It has been revealed that the duration of calcination of the catalyst determines the phase composition of the catalyst and, consequently, influences upon catalytic properties of the catalyst.

## ELIMINATION OF NITROGEN(I) OXIDE ON ZEOLITE AND ZIRCONIUM OXIDE CATALYSTS (P-19)

**T.M. Boichuk**

L.V. Pisarzhevsky Institute of Physical Chemistry of the NAS of Ukraine  
31 Prosp. Nauky, 03028 Kyiv, Ukraine  
*boichuk\_tm@rambler.ru*

It is shown that in the presence of reducing agents – light alkanes (C<sub>3</sub>-C<sub>4</sub>) or carbon monoxide – the temperature for the elimination of nitrogen(I) oxide over iron-containing zeolite catalysts of various structural types (Y, M, pentasil) is reduced by 70-150<sup>0</sup>C. In the presence of excess oxygen (SCR process conditions) a greater conversion of N<sub>2</sub>O (90-94%) is achieved at even lower temperatures (up to 50-150<sup>0</sup>C less) with the use of hydrocarbons, and the activity of the catalysts correlates with the presence of strongly acidic **B** - centers on their surfaces.

## THE THERMODYNAMIC ANALYSIS OF SYNTHESIS GAS GENERATION FROM HYDROCARBON FUELS (P-20)

**G.V. Vernikovskii, L.N. Bobrova, I.A. Zolotarskii**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia  
*[lbobrova@catalysis.nsk.su](mailto:lbobrova@catalysis.nsk.su)*

The objective of the present work is centered on thermodynamic analysis of syngas generation from hydrocarbon fuels with a purpose of determining the operating temperatures, maximum hydrogen yield, and adiabatic temperature rise available. Methane, isooctane and gasoline with the presence of air and water are used in the thermodynamic calculations. Gasoline is simulated by a mixture of 28 organic compounds. An equilibrium product composition in the direct and indirect partial oxidation reforming process in both isothermal and adiabatic reactors is calculated by using a HYSYS software package (HyproTech. HYSYS.Process.v2.2 AEA.Technology).

It is shown that an optimal fuel/air (expressed as O<sub>2</sub>/C molar ratio) ratio is extremely important for any fuel processing. Both low inlet temperature and high operational pressure require the optimal fuel/air ratio to be increased.

## THE LOW TEMPERATURE DECOMPOSITION OF HYDROGEN SULFIDE VIA COUPLING CHEMISORPTION AND CATALYSIS: A NEW CATALYTIC REACTION (P-23)

**Voroshina O.V., Pashigreva A.V., Zakharov I.I., Startsev A.N.**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia

[voroshin@catalysis.nsk.su](mailto:voroshin@catalysis.nsk.su)

A new way of low temperature catalytic decomposition of hydrogen sulfide into hydrogen and sulfur is found. The reaction occurs at ambient temperature over sulfide catalysts under non-isothermal conditions with the nearly 100% conversion and selectivity. Thermodynamics of the reaction is considered in frame of the DFT method on the model binuclear active center  $(\text{Co}^{\text{III}}-\text{H}_0)_2\text{S}_2(\text{SH}_2)_4$ . Hydrogen sulfide decomposes in the following elementary steps: molecular adsorption  $\Rightarrow$  dissociative chemisorption  $\Rightarrow$  formation of S-S bond in the surface intermediate following the release of the first hydrogen molecule into the gas phase  $\Rightarrow$  release of the second hydrogen molecule into the gas phase  $\Rightarrow$  formation of the cyclooctasulfur in the surface reaction ( $\text{S}_2 \rightarrow 1/4\text{S}_8$ ). The obtained experimental results confirm of appropriateness of the reaction mechanism, calculated in frame of the DFT method.

## STUDY OF THE CATALYTIC PROPERTIES OF COPPER SALTS IN THE DIMERIZATION OF $\alpha$ -METHYLSTYRENE (P-24)

**N.G. Grigorieva, R.R. Galyautdinova, B.I. Kutepov, U.M.Dzhemilev**

Institute of Petrochemistry and Catalysis of the Russian Academy of Sciences,  
Ufa, Russia

E-mail: [ink@anrb.ru](mailto:ink@anrb.ru)

The  $\alpha$ -methylstyrene dimers – 4-methyl-2,4-diphenylpenten-1, 4-methyl-2,4-diphenylpenten-2 and 1,1,3-trimethyl-3-phenylindan – are known to be practically important and useful compounds.

The  $\alpha$ -methylstyrene dimerization on such Lewis acids as  $\text{CuCl}$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{CuSO}_4$  was investigated. The dimers and trimers were the main products. An effect of temperature (40 – 80 °C), catalyst amount (0.5 – 20 wt.%), type of the solvent on yield and product composition, and also catalytic activity of complexes  $\text{CuCl}_2$  with N-, O-, S-containing ligands was studied.

**FIBER GLASS MATERIALS – A NEW CLASS OF ACID CATALYSTS.  
ISOPROPANOL DEHYDRATION STUDY (P-25)**

**Glazneva T.S., Shmachkova V.P., Simonova L.G., Paukshtis E.A.**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS,  
Pr. Lavrentieva 5, 630090, Novosibirsk, Russia  
*e-mail: glazn@ngs.ru*

The aim of the present work was the characterization of acid and catalytic properties of fiber glass materials. As the methods flow-circulating set-up and FTIR spectroscopy have been used. The acid properties of fiber glass materials were investigated for the first time. It has been found that fiber glass materials have a significant number of Broensted acid sites which amount is proportional to Al content. The activity of fiber glass catalysts in isopropanol dehydration reaction was measured by means of flow-circulating installation. It has been established that specific catalytic activity of fiber glass materials at 400°C exceeds the activity of usual aluminum silicates more than on the order of magnitude. The conclusion that in reaction the sites located in volume of fiber glass materials take part has been made.

**MATHEMATICAL MODELING OF PHENYLACETYLENE  
OXIDATIVE CARBONYLATION REACTION IN THE CATALYTIC  
SYSTEM PdI<sub>2</sub> - KI - CO - O<sub>2</sub> (P-26)**

**Gorodsky S. N., Bruk L. G., Temkin O. N.**

Lomonosov State Academy of Fine Chemical Technology  
119571, Prospekt Vernadskogo 86, Moscow, Russia  
E-mail: [Gorodsky@yandex.ru](mailto:Gorodsky@yandex.ru)

A new oscillating reaction of phenylacetylene oxidative carbonylation is studied in a PdI<sub>2</sub> – KI – O<sub>2</sub> – CH<sub>3</sub>OH catalytic system. Hypothetical process mechanisms are proposed. Some of the mechanisms have been investigated with the help of the software package "STEP"

## SELECTIVE CATALYTIC OXIDATION OF METHANE TO SYNTHESIS GAS OVER SUPPORTED MIXED OXIDES (P-27)

**E.L.Gubanova, S.N.Pavlova, V.A.Sadykov, N.N.Sazonova**

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

*E-mail:* [gubanova@catalysis.nsk.su](mailto:gubanova@catalysis.nsk.su)

The reaction of selective catalytic oxidation of methane over channel of the monolithic catalyst  $\text{LaNiOx/Ce-ZrO}_2/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  with Pt and without it at short contact times was investigated. Influence of compound active component composition as well as effect of process conditions on the activity and selectivity of synthesis gas formation was studied. Based on the obtained results, the reaction is supposed to occurred not only a direct way, the reaction paths of CO and  $\text{H}_2$  formation by carbon and steam reforming cannot be excluded.

## CONVERSION OF N-HEPTANE OVER POLYFUNCTIONAL CATALYST KT-22 (P-28)

**Danilov A.V., Gazizova A.D., Zakumbaeva G.D.**

D.V. Sokolsky Institute of Organic Catalysis and Electrochemistry of the Ministry of Education and Science of the Republic of Kazakhstan, [orgcat@nursat.kz](mailto:orgcat@nursat.kz)

In this work was investigated the conversion of n-heptane over polyfunctional catalyst KT-22 by using flow reactor at temperature 300-450°C, pressure of  $\text{H}_2$  - 2MPa, space velocity -  $5 \text{ h}^{-1}$  and ratio hydrogen/ n-heptane 150-200/1. It was shown that the conversion of n-heptane has complicated mechanism. The reactions of hydrocracking, dehydrogenation, isomerization, aromatization and alkylation run simultaneously over this catalyst. Increasing process temperature and ratio hydrogen/ n-heptane significantly enhance the yield of isoalkanes. The formation of isoalkanes as a result of isomerization reaction of intermediate activated complexes formed upon hydrocracking and dehydrogenation.

## **THE PERFECTION OF CATALYST FOR THE LIGHT HYDROCARBON OLIGOMERIZATION PROCESS (P-29)**

**Dogadina N.V., Sablykova I.V**

ZAO “VNIOS NK”, Novokuibyshevsk, Russia, [vniosnk@midnet.ru](mailto:vniosnk@midnet.ru)

The authors have investigated the oligomerization catalysts with different type of binding agent. The dependence of the specific surface area, moldability, strength of the catalyst and oligomerizat composition on the method of binding agent preparation is shown. The binding agent is chosen, which is able to improve the properties of oligomerization catalyst.

## **NANOCRYSTALLINE CATALYSTS PREPARATION METHOD (P-31)**

**Dubov D.A., Snytnikov Vlad.N., Snytnikov V.N.**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia

[snyt@catalysis.nsk.su](mailto:snyt@catalysis.nsk.su)

Nanomaterials such as clusters, nanoparticles and nanopowders are very important for modern catalytic technologies. The aim of presented work was to develop the method for producing of nanopowders with mean diameters being regulated in the range from 1 to 10 nm. For this purpose the experimental device was constructed. It operates on the base of PVD (Physical Vapor Deposition) method. It allows producing nanopowders by evaporation of the material with laser radiation and recondensation of the vapor inside of the gas flow. Nanopowders of alumina and zirconia were produced with this technique. The mean particle diameter of 3 nm and narrow particle size distribution were obtained.

## **THE PREPARATION AND INVESTIGATION OF MICROPOROUS CARBON FROM BIOMASS FOR ADSORPTION OF HYDROGEN AND METHANE AND FOR OTHER APPLICATIONS (P-32)**

**P.M. Yeletsky, V.B. Fenelonov, V.A. Yakovlev**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia

*yakovlev@catalysis.ru*

New methods of preparation of microporous carbon (MC) by biomass processing in fluidized catalyst bed were investigated. The carbon-silica composites were activated by compounds of alkali elements (KOH, NaOH) under 750 – 800<sup>0</sup>C. MCs with  $A_{\text{BET}} = 2500 - 3400 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  and  $V_{\mu} = 1.2 - 1.9 \text{ ml g}^{-1}$  were prepared. Investigations of the adsorption capacity of the MCs showed the possibility of MCs' using as adsorbents of hydrogen, methane and other gases. Advantages of the fluidized bed technology in comparison with the traditional pyrolysis are shown.

## **SYNTHESIS OF TITANIUM COMPLEXES WITH N-(3-TERT-BUTYLSALICYLIDENE)ANILINES, CONTAINED CYCLOALKYL SUBSTITUENTS (P-34)**

**Jilovsky G.S.**

Novosibirsk Institute of Organic Chemistry SB RAS, Novosibirsk, Russia

*gena@nioch.nsc.ru*

Discovery and development of novel highly active catalytic systems for olefin polymerization is one of the perspective lines of investigation in organic chemistry. Recently, our co-workers reported that cycloalkyl substituents insertion to the structure of well-known complexes essentially expand temperature interval of their efficient use. For the purpose to appraise commonality of that phenomenon we had synthesized group of phenoxyimine titanium complexes with ligands contained cycloalkyl substituents.

## CHARACTERIZATION AND CATALYTIC PROPERTIES OF Pd-CeO<sub>2</sub> CATALYSTS SYNTHESIZED BY COMBUSTION METHOD (P-35)

**U.F. Zavyalova<sup>1</sup>, V.F. Tretyakov<sup>1</sup>, P.S. Barbashova<sup>2</sup>, A.N. Shmakov<sup>3</sup>,  
P.G. Tsyrunnikov<sup>2</sup>, V.V. Lunin<sup>1</sup>**

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

<sup>2</sup> Institute of Hydrocarbons Processing SB RAS, Omsk, Russia

<sup>3</sup> Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia

A series of monolithic catalysts based on ceric oxide modified by palladium was prepared using the surface combustion synthesis method. Influence of the precursor nature on the mechanism of the active phase's formation in the course of SCS was studied by the time-resolved X-ray diffraction *in situ*. Catalysts characterization was carried out by XRD, SEM and DSC-TGA methods. Catalytic activities of the prepared catalysts were assessed in carbon monoxide oxidation, deep oxidation of methane and reduction of NO<sub>x</sub> by propane.

## FORMATION OF MoVTe-OXIDE CATALYSTS IN REACTION OF PROPANE AMMOXIDATION (P-36)

**E.V. Ischenko, T.V. Andrushkevich, G.Ya. Popova, L.M. Plyasova,  
A.V. Kuznetsova**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia

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

MoVTe oxide catalysts were prepared by evaporation and spray-drying of aqueous solution of ammonium paramolybdate, vanadyl oxalate and telluric acid. Catalysts were subjected to thermal treatment in the temperature range of 400-500°C in the stream of air, He or reaction mixture. The samples were tested in the ammoxidation of propane. It was shown that the catalytic properties of MoVTe-oxide catalysts are defined by the conditions of thermal treatment. The catalysts activity and selectivity to acrylonitrile increase in order: air-calcined samples < He-calcined samples < activated in reaction mixture at 420-450°C. The different catalytic performance is assigned to different crystalline phases, in particular MoO<sub>3</sub>, V<sub>0.95</sub>Mo<sub>0.97</sub>O<sub>5</sub>, TeMo<sub>5</sub>O<sub>16</sub> and hexagonal MoVTe phase.

**EFFECT OF STRUCTURE–SIZE FACTOR ON CATALYTIC  
PROPERTIES OF COBALT–ZIRCONIUM NANOPARTICLES IN  
METHANE DEEP OXIDATION (P-38)**

**Kantserova M.R.**

L.V. Pisarzhevsky Institute of Physical Chemistry of the NAS of Ukraine,  
31 Prosp.Nauki, Kyiv, 03028, Ukraine, [mkantserova@ukr.net](mailto:mkantserova@ukr.net)

Cobalt–zirconium catalysts have been studied by X-ray phase analysis, TEM, temperature-programmed reduction with H<sub>2</sub> (TPR). The most active samples are characterized by higher dispersity of both the support ( $L = 10\text{-}15$  nm) and the active component ( $L \leq 3$ ); modification of ZrO<sub>2</sub> by yttrium oxide leads to an increase the thermal stability of the catalysts. The activity of the catalysts was found to be defined by the strength of the oxygen–catalyst bonding, as well as by their surface acidic properties.

**EFFECT OF PRESSURE ON GROUP AND FRACTIONAL  
COMPOSITION OF FISCHER-TROPSCH HYDROCARBONS (P-39)**

**I. Kobrakov<sup>1</sup>, A.Volkov<sup>1</sup>, O Eliseev<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Gubkin Russian State University of Oil and Gas, Moscow, Russia

<sup>2</sup>The N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Science,  
Moscow, Russia

Last years a lot of studies were performed devoted to alternative sources of hydrocarbons such as natural gas and coal. Synthetic liquid hydrocarbons can be produced from coal or natural gas in two steps: (1) conversion of feed into synthesis gas and (2) Fischer-Tropsch synthesis. In the last process, pressure is an important factor affecting catalyst productivity and composition of resulting hydrocarbons. We have studied effect of pressure on group and fractional composition of liquid hydrocarbons forming over Co-alumina catalyst promoted with zirconia.

**THE STUDY OF COKE FORMATION OVER THE ZEOLITES IN  
THE PROCESS OF METHANE DEHYDROAROMATIZATION (P-40)**

**Kozlov V.V., Arbuzova N.V., Barbashin Ya.Ye., Korobitsyna L.L.,  
Echevsky G.V.<sup>1</sup>, Kodenev Ye.G.<sup>1</sup>, Vosmerikov A.V.**

Institute of Petroleum Chemistry SB RAS, Tomsk, Russia, *kozlov\_vv2004@mail.ru*

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

*E-mail: kll@ipc.tsc.ru*

The coke formation over the W/ZSM-5 catalyst in the dehydroaromatization of methane to benzene in the absence of an oxidant has been investigated using thermal analysis. The effect of the conditions of methane conversion and catalysts composition on the nature of coke deposition was studied. It was concluded that the least coke amount is formed over 8.0% W/ZSM-5 at space velocity of methane 500 h<sup>-1</sup> and temperature 750 °C. The coke deposited on this catalyst is characterized by a low degree of polycondensation.

**SYNTHESIS NEW CATALYST FOR ETHYLENE POLIMERISATION  
ON THE BASIS OF  
BIS[2-(N-ARYLIMINOMETHYL)PYROLLYL]TITANIUM(IV)  
DICHLORIDE COMPLEXES (P-43)**

**Andrew I. Kochnev**

Novosibirsk State University, Novosibirsk Institute of Organic Chemistry SB RAS,  
Russia

*kochnev@nioch.nsc.ru*

Bisaryliminopyridyl iron complexes and bisaryliminoacenaphthen nickel and palladium complexes, containing cycloalkyl substituents to the imine fragment have been showed as very active catalysts with MAO in the olefin polymerization. We had synthesized bis[2-(N-aryliminomethyl)pyrolyl]titanium (IV) dichloride complexes, that could be active catalysts with MAO in the olefin polymerization.

## **FORMATION AND STUDY OF REINFORCED NICKEL CATALYSTS FOR STEAM REFORMING (P-44)**

**Kuzin N.A., Kirillov V.A., Danilova M.M., Sabirova Z.A., Rudina N.A.,  
Saputina N.F.**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia

*[sabirova@catalysis.nsk.su](mailto:sabirova@catalysis.nsk.su)*

Peculiarities of formation of composite steam reforming catalysts and their catalytic properties were studied. The catalysts reinforced with a steel gauze were prepared by sintering metal nickel powders and a commercial catalyst sample (either GIAP-3 or NIAP-18) and adding chromium oxide. Mercury porosimetry, electron microscopy and X-ray electron probe analysis were used to elucidate that the composite catalyst has a corpuscle structure formed by a nickel matrix whose large pores are filled supported catalyst particles. In the reaction of methane steam reforming, the value of activity per volume unit of the as-prepared catalyst was two times lower than that of the commercial samples. It is shown the possibility of using the reinforced catalysts in a catalytic heat integrated reactor providing both endothermal steam reforming and exothermal hydrogen oxidation.

## **THE INVESTIGATION OF TRYPSIN INHIBITOR ACTIVITY DURING THE SOAKETION OF SOYBEAN AND SOYREFUSE (P-45)**

**Lamberova M.E., Bataschov E.S., Lamberova A.A.**

Data are given on the study of activity of trypsin inhibitor in soybean and soyrefuse. During soybean and soyrefuse are soaked, this inhibitor partially diffuse into the different solutions: 0,5% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; water; 0,1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. In addition, the peptide are prepared and inactivated of trypsin.

## CATALYTIC CONVERSION OF ETHANOL TO GASOLINE (P-46)

**Lermontov A.S., Mastyunina T.N., Burdeynaya T.N., Tretjakov V.F.**

Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis RAS, Moscow, Russia

[tretjakov@ips.ac.ru](mailto:tretjakov@ips.ac.ru)

Nowadays within world petroleum resources depletion the alternative sources of traditional motor fuels production attract interests from science and industry. One of the possible sources is ethanol which can be obtained from biomass by traditional ecologically friendly processes. H-ZSM-5 zeolite catalysts were examined in ethanol conversion to liquid hydrocarbons. It was found that ethanol conversion is near to complete under atmospheric pressure and 300-400 °C. The selectivity to liquid product similar to gasoline was 10-50%.

## MICROREACTORS WITH STACKED PLATES: FEATURES OF THE METHANOL STEAM REFORMING (P-47)

**L.L. Makarshin, A.G. Gribovskiy, D.V. Andreev,  
O.I. Nikolaeva and V.N. Parmon**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Lavrentieva 5, Novosibirsk, Russia

E-mail: [makarshin@catalysis.nsk.su](mailto:makarshin@catalysis.nsk.su)

The development of the microreactors has a great importance due to their high mass and heat transfer velocities. We have developed different microreactors with stacked plates for the methanol steam reforming on industrial CuO-ZnO catalyst. Porous stainless steel and aluminum plates have been made with the help of electrochemical etching and laser engraving. Experiments have shown that the catalyst in the microreactor work more efficiently and concentration of CO at the outlet is lower in comparison with traditional fixed-bed reactors. Our experiments reveal that microreactors with parallel scheme of gas flows are more preferable than microreactors with consistent scheme because they have more short channels. In our microreactors conversion 95% is reached at  $W/F = 0.5 \text{ g} \cdot \text{min/mol}$ , where  $W$  - weight of the catalyst and  $F$  – feed rate of the water-methanol mixture.

# BEHAVIOUR OF RUTHENIUM RED IN THE ALKALINE ENVIRONMENT IN AUTOCLAVE CONDITIONS AT THE INCREASED TEMPERATURES (P-48)

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

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

E-mail: [chem@ssau.ru](mailto:chem@ssau.ru)

In autoclave conditions at temperatures 190–210°C amminocomplexes of platinum metals are restored irreversibly on the equation of reaction:



where M - Pt, Pd, Rh, Ir

Authors [1,2] specify a wide range of target characteristics of materials which can be received by offered way for many possible scopes: heterogeneous catalys, protective and electrospending coverings, materials of microelectronics, etc.

Researches of behaviour of water solutions of ruthenium amminocomplexes are of interest at various temperatures. The object of research had been chose soluble amminocomplex salt of ruthenium - «ruthenium red»  $[Ru_3O_2(NH_3)_{14}]Cl_6 \cdot 4H_2O$ , received on techniques [3,4].

In the present work the first results of studying of ruthenium behavior - red in an alkaline solution at the increased temperatures (autoclave thermolysis) are informed.

Salt was placed in a water alkaline solution and maintained in an autoclave at temperature above 150°C in current of 150 minutes. The technique repeated [1,2]. Methods picnometry and X – rayphotoelectron spectroscopy investigate the black deposit (powder) received as a result of process of autoclave thermolysis. It is shown, that a product, represents metal ruthenium. On the basis of experimental results it is possible to assume the following equation of reaction:



Thermograviametric researches have shown, that solid fase thermotransformations of red ruthenium proceed up to also metal ruthenium.

The list of the literature:

1. Malchikov G.D., Timofeev N.I., Bogdanov V.I., Rasshchepkina N.A., Tupikova E.N. // Behaviour of water solutions halogenammine complexes of precious metals in avtoclave conditions // Manufacture and operation of products from precious metals, UDRAS, Ekaterinburg, 1997, p.125-133.
2. Kovalenko N.L., Malchikov G.D., Kozhuhovskaja G.A. //J. Neorg. Chemistry, 1981. T. 26. 8.B.2127-2177; In the same place, 1985. T. 30. №4. p. 1002-1007; In the same place, 1987. T. 32, №7. p. 1616-1621.
3. Брайер the Management {Manual} on inorganic synthesis, "World", т.5., 1985.
4. Synthesis of complex connections of metals of platinum group: the directory, M, "Science", 1964.

## **STUDYING OF THE NATURE OF LOW-TEMPERATURE CO OXYDATION ON Pt(410) BY LABELED ISOTOPE $^{18}\text{O}_2$ AND TPR (P-49)**

**Matveev A.V., Gorodetskii V.V., <sup>1</sup>Weststrate C.J., <sup>1</sup>Bakker J.W.,  
<sup>1</sup>Nieuwenhuys B.E.**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia

<sup>1</sup>Leiden Institute of Chemistry, Leiden, The Netherlands

[matveev@catalysis.nsk.su](mailto:matveev@catalysis.nsk.su)

Studying of  $\text{CO}_{\text{ads}} + \text{O}_{\text{ads}}$  interaction by TPR-method showed the appearance of low-temperature peaks ( $T < 200$  K) of  $\text{CO}_2$  formation at high surface coverages. By using of isotope labeled  $^{18}\text{O}_2$ , it was clearly shown the strong influence of  $\text{CO}_{\text{ads}}$  molecules on the reactivity of  $\text{O}_{\text{ads}}$  atoms, which is the reason of low-temperature  $\text{CO}_{\text{ads}} + \text{O}_{\text{ads}}$  reaction. The hypothesis of high reactive “hot” oxygen atoms formation was not confirmed.

## **PALLADIUM HYDROXOCOMPLEXES AS PRECURSORS OF CATALYST ACTIVE CENTRE (P-52)**

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

Institute of Hydrocarbons Processing SB RAS, Omsk, Russia

[mahinova5@mail.ru](mailto:mahinova5@mail.ru)

Using chloride palladium complexes as a precursor for catalyst active centre leads to serious ecological problems. New method of catalysts synthesis based on chlorineless precursor is offered. Hydroxocomplexes of Pd were prepared by thermal hydrolysis of traditional chloride complexes directly on the alumina surface. This method allows to avoid contamination of catalyst by undesirable ions. Using this method of synthesis resulted in strong metal–support interaction and produced a catalytic system with high dispersion of active metal.

# THE NEW APPROACH TO THE WATER PURIFICATION WITH THE USE OF THE FENTON REACTION (P-53)

**Makhotkina O.A., Kuznetsova E.V.**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia

*Selena142@ngs.ru*

A rapid development of the chemical industry and the agriculture for the last half a century leads to considerable pollution of water by compounds, that earlier were unknown in the nature. 250000 new names of the chemicals are produced every year and their influence on the environment can be hardly forecasted<sup>1</sup>. One of these chemicals was a rocket propellant - dimethylhydrazine (UDMH or heptyl), produced in a large amount in 70th. However heptyl and its spontaneous oxidation product in air - nitrozodimethylamine (NDMA), are extremely toxic substances, possessing carcinogenic and mutagenic properties. It is known that the groundwater near rocket centers contains thousands allowable doses of these dangerous compounds. Therefore, the development of universal methods for the man-caused pollutants abatement is an actual task of nowadays.

The work presents a safety method for destruction of low concentrated UDMH solutions by means of heterogeneous Fenton-type system, namely FeZSM-5/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Adsorption properties of the catalyst FeZSM-5 and kinetic regularities of the UDMH catalytic oxidation in batch reactor have been studied in details. Much attention was devoted to the oxidation products analysis. The presence of very hazardous NDMA after the end of the reaction wasn't revealed.

<sup>1</sup>W. Eichler. Food and poison in our life. 1993. – in rus.

## USE OF MIXTURE OF NON-IONIC (PLURONIC P123) AND IONIC (C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>TAB) SURFACTANTS FOR SYNTHESIS MESOPOROUS SILICA MESOPHASES (P-54)

**Mel'gunova E. A., Malyshev M.E., Shmakov A.N., Mel'gunov M.S.**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia

[Melena@catalysis.ru](mailto:Melena@catalysis.ru)

The series of samples of mesoporous materials with variable texture parameters was synthesized. These materials demonstrate calibrated hexagonal packed mesopores of nanometer size. The diameter of mesopores in this series increases from 3 up to 5.5 nm. The estimated wall thickness increases within the range of 1–4 nm. Specific mesopore surface varies from 1200 to 550 m<sup>2</sup>/g while specific mesopore volume remains constant. This possible comes out wall thickness increase. The mixture of ionic (C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>TAB) and non-ionic (Pluronic P123) surfactants in different ratio was used as structure directing agent.

## COMPOSITION AND MORPHOLOGY OF NARROW FLY ASH CENOSPHERES FRACTIONS (P-55)

**Mikhaylova O.A., Rabchevskiy E.V., Titkov A.I.\***

Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, Krasnoyarsk, Russia

[mikhaylovaolga@mail.ru](mailto:mikhaylovaolga@mail.ru)

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

By their characteristics coal fly ash cenospheres are capable of replacing expensive synthetic microspheres as high-technology materials. The criterion of predictability of such microspheric material properties is defined by their composition and morphology. Close-cut fractions of cenospheres were isolated by method of gravimetric classification. Based on results of the chemical analysis, optical and scanning electronic microscopy, it was revealed the influence of the chemical composition of close-cut cenospheres on their morphology and such parameters as a diameter and shell thickness. It was shown that the optical microscopy method can be used for the quality control of purity of products being obtained.

## PHASE TRANSITIONS IN ELECTRODEPOSITED ON Pt AND Au OXOTUNGSTATE FILMS

**Molina I.Yu.<sup>1</sup>, Plyasova L.M.<sup>1</sup>, Gavrilov A.N.<sup>2</sup>, Kustova G.N.<sup>1</sup>,  
Rudina N.A.<sup>1</sup>, Tsirlina G.A.<sup>2</sup>**

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

*molina@catalysis.nsk.su*

<sup>2</sup>Moscow State University, Moscow, Russia

Thin nonstoichiometric oxotungstate films are of great interest as multifunctional materials used in catalysis, electrochromic devices and in sensor applications. In present study the investigation of the composition of oxotungstate films obtained by electrodeposition on Pt and Au substrates is carried out using XRD, IR-spectroscopy and SEM. It is determined that the composition of the initial oxotungstate films on Pt and Au polycrystalline substrates is identical at similar thickness and deposition conditions. However the processes of phase transitions of oxotungstate films on Pt and Au substrates under thermal treatment take place in different ways. The presence of adsorbed hydrogen on Pt substrate surface plays an essential role in the formation of metastable phases, containing hydroxonium and OH-groups, that influences the W valence state and their electrochemical and electrocatalytic properties.

## POLYETHYLENE GLYCOLES CROSS-LINKED STRUCTURE AS MATRICES FOR HETEROGENEOUS SUPERBASE CATALYSTS (P-58)

**Morozova L. V., Tatarinova I. V., Petrova O.V.,  
Markova M. V., Mikhaleva A. I., Trofimov B. A.**

A. E. Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry, Siberian Branch,  
Russian Academy of Sciences, 1, Favorsky St., Irkutsk, 664033, Russia

E-mail: *morozova@irioch.irk.ru*

For design of new heterogeneous superbase catalysts with improved activity and selectivity, a method for the preparation of polymeric matrices with controlled structure based on copolymers of divinylacetal of diethylene glycol and divinyl ether of diethylene glycol, has been developed. The copolymerization is readily effected under the action of new latent catalytic system dimethoxyethane – LiBF<sub>4</sub>.

The series of polymeric superbases has been prepared by complexing of synthesized copolymeric matrices with alkali metal hydroxides (KOH, CsOH). Their catalytic efficiency and selectivity in the synthesis of 2-methyl-3-butyn-2-ol is higher than that of known catalysts.

## DEVELOPMENT OF CATALYSTS FOR HYDROGEN GENERATOR USING SODIUM BOROHYDRIDE (P-59)

**O.V. Netskina, V.I. Simagina, O.V. Komova, M.V. Alekseev,  
I.V. Stoyanova, A.G. Gentsler**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia

*E-mail: [netskina@catalysis.nsk.su](mailto:netskina@catalysis.nsk.su)*

Aqueous sodium borohydride is an ideal hydrogen source because it is stable under ordinary conditions. Even in the case using known catalyst or under elevated temperature, the hydrogen generation rate has not been sufficient yet.

The aim of this work is the development of the catalysts, which allow to generate hydrogen from base-stabilized, aqueous NaBH<sub>4</sub> solution in a safe and controllable way.

As a result of our investigation, it was shown that Rh catalyst supported on the modified TiO<sub>2</sub> exhibits higher activity in the reaction of sodium borohydride hydrolysis. This catalytic system provides very high hydrogen generation rate and it is feasible to use in the construction of practical hydrogen generator.

## INVESTIGATION OF CATALYTIC ACTIVITY OF UNCONNECTED AND OF IMMOBILIZED Co(II) и Ni(II) PORPHYRINS COMPLEXES (P-60)

**Nikolaeva O. I.<sup>a</sup>, Ageeva T. A.<sup>a</sup>, Koifman O. I.<sup>b</sup>, Kurek S. S.<sup>c</sup>**

<sup>a</sup>Ivanovo State University of Chemistry & Technology, Russia

<sup>b</sup>Institute of the Solution Chemistry of Russian Academy of Sciences, Ivanovo, Russia

<sup>c</sup>Cracow University of Technology, Kraków, Poland

153460, Ivanovo, Engels Av., 7, E-mail: [onik@isuct.ru](mailto:onik@isuct.ru)

Catalytic activity of unconnected and of immobilized monoaminophenyl porphyrines in the epoxidation of styrene in the presence of isobutyraldehyde was tested. The activity of the immobilized catalysts depended on the number of aminophenyl substituents in the porphyrin ring. Immobilized cobalt monoaminophenyl porphyrin was the most active. The difference between the activities of the immobilized porphyrins can be explained by their different accessibility to the reactants. Advantage of the immobilized porphyrins is their higher stability; they is not disintegrating after longer working time than their dissolved analogues.

## **NEW CATALYTIC SYSTEMS BASED ON THE SILVER-CONTAINING SOL-GEL COMPOSITES FOR THE PARTIAL ALCOHOL OXIDATION (P-61)**

**O.V. Magaev, M.A. Malysheva, A.S. Knyazev, O.V. Vodyankina**

Tomsk State University, Tomsk, Russia

[\*mov\\_26@mail.ru\*](mailto:mov_26@mail.ru)

New catalysts of the partial oxidation of alcohols have been prepared by sol-gel method. It is shown that the method of the active component introduction into silica-phosphate matrix affects the catalytic activity of the sol-gel composite systems. Catalytic activity of these systems is higher than the one of polycrystalline Ag and supported silver catalysts. The investigations of the structure and chemical composition of catalysts by XPS, FTIR and SEM allowed to study the mechanism of the active Ag particles formation in details. Silica-phosphate matrix prevents the sintering of silver nanoparticles under the action of reaction mixture.

## **ISOMERIZATION OF LOW MOLECULAR ALKANES BY SULFATED ZIRCONIA (P-62)**

**Obukhov Ya.V., Fedorchak M.A., Kazbanova A.V., Nadelyaev K.V.**

Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, Krasnoyarsk, Russia

\*Siberian State Technological University, Krasnoyarsk, Russia

*E-mail: kuzpn@icct.ru*

The effect of the type of the parent zirconium salts, pH at precipitation of zirconium hydroxide, the concentration of cation dopants and  $\text{SO}_4^{2-}$  anions, a sequence of preparation procedures on the textural properties of sulfated zirconia and catalytic activity for the reaction of isomerization of n-butane, n-pentane and  $\text{C}_5\text{-C}_6$  industrial nafta fraction was studied. The catalysts with monomodal, bimodal and polymodal porous structure and high surface area were prepared by promoting the sulfated zirconia catalysts with the cation dopants like  $\text{Al}^{3+}$  and  $\text{Fe}^{3+}$ . The most active catalysts prepared allowed the isomerization of n-butane to attain the equilibrium at 150-175 $^\circ\text{C}$ . The octane number of  $\text{C}_5\text{-C}_6$  gasoline increased by 10 units when isomerized at 200 $^\circ\text{C}$  at atmosphere hydrogen pressure.

## **TECHNOLOGY OF NICOTINIC ACID (NA) PRODUCTION BY OXIDATION OF $\beta$ -PICOLINE ( $\beta$ P): KINETIC STUDIES AND MATHEMATICAL MODELING (P-63)**

**E.V. Ovchinnikova\*, T.V. Andrushkevich, E.M. Al'kaeva**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia

\*Katalizator Company, Novosibirsk, Russia

This paper considers results of the study of  $\beta$ P oxidation kinetics over the commercial particle of V-Ti catalyst: specific reaction rates and the products selectivities vs. conversion of  $\beta$ P and vs. concentrations of O<sub>2</sub>,  $\beta$ P and H<sub>2</sub>O. Mathematical modeling of the unit of multi-tubular reactor and optimization of the process are carried out. Theoretical predictions are compared with the pilot plant experimental data.

## **KINETICS OF COMPLETE OXIDATION OF CO, TOLUENE, BENZENE AND ANILINE OVER COMMERCIAL OXIDE- TYPE CATALYSTS (P-64)**

**E.V. Ovchinnikova, G.A. Buhtiyarova, V.A. Chumachenko**

Katalizator Company, Novosibirsk, Russia

This paper presents results of reaction kinetic studies of CO, benzene, toluene and aniline complete oxidation over commercial catalysts (contained oxides of Cu, Cr, Mn and Co), that are produced by Katalizator Company.

Experiments were carried out in a flow reactor at isothermal conditions (so called, 'one-row' reactor). Values of kinetic constants of oxidation (k) and activation energy (E) were determined. For some runs, effect of mass transfer was studied.

Some examples of industrial application of these catalysts in the processes of catalytic purification of exhaust gases from CO, benzene and toluene are given.

## **CCl<sub>4</sub> ADDITION AND POLYMERIZATION IN THE PRESENCE OF COPPER(I) COMPLEXES (P-67)**

**Osipova O.L., Zazybin A.G., Aristov I.V., Solomonov B.N., Sokolov F.D.,  
Verat A.Yu., Babashkina M.G., Zabiroy N.G., Cherkasov R.A.**

Kazan State University, Kazan, Russia

[ool1979@mail.ru](mailto:ool1979@mail.ru)

Addition reaction of polyhalogenated alkanes to alkenes, catalyzed with transition metal complexes and known as Kharash reaction, is the way functionalization of hydrocarbons. We have investigated catalytic activity of the first time synthesized complexes Cu(I) (Cu(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>[RC(S)NHP(Y)(OPr-i)<sub>2</sub>]) in the Kharash reaction. Yield of addition product reached 50% in the presence of the given complexes. We have also succeeded in using given complexes in the process of obtaining polystyrene with low M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub> ratio (1.05-1.21).

## **THE INFLUENCE OF Ru AND Re PROMOTERS ON PARTICLES SIZE OF Co/SiO<sub>2</sub> CATALYSTS FOR FISCHER-TROPSCH SYNTHESIS (P-69)**

**Pankina G.V., Chernavskii P.A., Khodakov A.Y.,**

**\* Girardon J.-S., \*Lunin V.V.**

M.V. Lomonosov Moscow State University, Moscow, Russia

\*Laboratoire de Catalyse de Lille, Universite des Sciences et Technologie de Lille, France

The influence of 0,2 wt.%Ru and 0.2 wt.%Re promoters in Co/SiO<sub>2</sub> Fischer-Tropsch synthesis catalysts on the Co particle size was investigated. The influence of the conditions of the sample preparation on particle size was revealed (AC170 and N100). The magnetic method for evaluation of the particle size of the magnetic nanoparticles is demonstrated. It has been shown from hysteresis loops that in Ru AC170 and Re AC170 catalysts Co superparamagnetic nanoparticles are present.

## **LIQUID PHASE HYDROGENATION OF TOLUENE ON THE MESOPOROUS RUTHENIUM-TITANIUM-SILICATES (P-70)**

**O.A. Pakhmanova, E.A. Trusova, E.M. Kharkova**

A.V. Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, RAS, 29 Leninsky Prospect,  
Moscow, Russia, E-mail: [olga\\_pakhmanova@front.ru](mailto:olga_pakhmanova@front.ru)

Liquid phase hydrogenation of toluene at room temperature and atmospheric pressure have been taken as model catalytic reaction for test mesoporous  $\text{Ru}_x\text{Ti}_{0,03}\text{Si}_{0,97}\text{O}_{2+\delta}$  (Si/Ti=32, 1-2 wt.%), synthesized by template method (N,N-dimethyloctylamin or tetraethylammonium hydroxide). Titanium ions were isomorphously incorporated in the structure of  $\text{SiO}_2$  substituting the silicon ions ( $960\text{-}970\text{ nm}^{-1}$ ). The catalysts were the high dispersed (diameter of microgranules was  $0.3\text{-}0.4\text{ }\mu\text{m}$ ) mesoporous powders ( $50\text{-}100\text{ \AA}$ ). It has been shown that the catalyst in which ruthenium (1 wt/%) formed the framework on the surface of the mesopores ( $3400\text{ nm}^{-1}$ ) was most active at the liquid phase hydrogenation of toluene. Porosity of this catalyst was about 30%.

## **PREPARATION AND INVESTIGATION OF METHANE DECOMPOSITION CATALYSTS (P-71)**

**Ryzhova N.D., Tsyrunikov P.G., Dashuk T.A., Afonassenko T.N.,  
Slepterev A.A.**

Institute of Hydrocarbons Processing SB RAS, Omsk, Russia  
[ninaryzhova@mail.ru](mailto:ninaryzhova@mail.ru)

Decomposition of methane is available to obtain pure hydrogen for hydrogen energetics. The goal of our work was the selection and synthesis of active and reproducible methane decomposition catalysts. The ferrous, ferrous–manganese and ferrous–nikel catalysts were synthesized by various methods and then examined in methane decomposition reaction. It was found that Fe–Ni catalysts prepared by sol–gel and SHS methods were the most effective.

**QUANTUM-CHEMICAL CALCULATIONS OF BINDING ENERGIES  
AND VIBRATION FREQUENCIES OF ADSORBED H<sub>ads</sub> ATOMS ON  
Pt(111) BY DFT (P-72)**

**Sametova A.A., Tsybiktarov V.D., Tapilin V.M., Gorodetskii V.V.**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia

*sametova@catalysis.nsk.su*

Adsorption of atomic hydrogen at coverage of 1 ML has been studied by DFT within the local density approximation (LDA). It is shown that hydrogen can occupy subsurface octahedral sites. Binding energies, vibration frequencies and equilibrium H-Pt distances were calculated. Threefold hollow sites are energetically preferred compared to top, bridge and subsurface octahedral sites.

**MATHEMATICAL MODELING OF ‘WALL-LESS’ GAS-DYNAMIC  
REACTOR WITH LASER EMISSION (P-73)**

**Sklyar O.P.<sup>1</sup>, Chernykh I.G.<sup>2</sup>, Snytnikov V.N.<sup>1</sup>**

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

*[sklyar\\_o@gorodok.net](mailto:sklyar_o@gorodok.net), [snyt@catalysis.ru](mailto:snyt@catalysis.ru)*

<sup>2</sup>Institute of Computational Mathematics and Mathematical Geophysics SB RAS,  
Novosibirsk, Russia, e-mail: *[chernih@mail.ru](mailto:chernih@mail.ru)*

In order to consider method of C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> hydrocarbon activation without influence of heterogeneous reactions on a solid surface a new reactor was designed. Physical-chemical processes in that reactor were investigated by means of mathematical modelling. Since complicated chemical reactions with correspondent kinetic parameters are widely presented in literature a group of calculations with selected probable schemes was carried out. It was demonstrated that Kassel's scheme the most closely describe methane's decomposition under temperature's condition of range 1000-1500 K. Results of numerical modeling were compared with experimental data.

## SYNTHESIS OF ZnO/MgO NANOSIZED SYSTEMS AND THEIR CATALYTIC PROPERTIES (P-74)

**Slobodyanyuk I.O., Didenko O.Z.**

L.V. Pysarzhevsky Institute of Physical Chemistry,  
Ukrainian National Academy of Sciences, Kyiv, Ukraine

The nanosized ZnO/MgO catalysts preparation method by stabilization of preliminary formed colloidal ZnO nanoparticles over the MgO porous matrix has been proposed. The activity comparison of synthesized catalysts with the catalysts obtained by traditional impregnation method has been carried out. It was found that the increasing of nanoparticles sizes from 7 to 10 nm lead to reducing their activity irrespective of ZnO content and preparation method.

## HYDROXYLATION AND OXYGENATION OF AROMATIC HYDROCARBONS IN CATALYTIC SYSTEMS WITH HETEROPOLY COMPOUNDS (P-75)

**M.Yu. Smirnova<sup>1</sup>, N.V. Kirillova<sup>1</sup>, N.I. Kuznetsova<sup>1</sup>, V.A. Likholobov<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Boreskov Institute of Catalysis SB RAS,  
Prosp. Lavrentieva, 5, Novosibirsk 630090, Russia  
Fax: +7 383 333 16 06 E-mail: [smirnova@catalysis.nsk.su](mailto:smirnova@catalysis.nsk.su)

<sup>2</sup>Institute of Hydrocarbon Processing, Neftezhavodskaya St., 52, Omsk 644040, Russia  
Fax: +7 3812 64 61 56

Reactions of benzene, toluene and phenol oxidation by hydrogen peroxide or by Pt activated mixture of O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> in the presence of redox active H<sub>4</sub>PMo<sub>11</sub>VO<sub>40</sub> heteropoly acid or TBA<sub>4</sub>PMo<sub>11</sub>VO<sub>40</sub> and TBA<sub>4</sub>HPW<sub>11</sub>Fe(OH)O<sub>39</sub> salts have been studied. Based on the total quantity of products, reactivity of the substrates in both cases was determined to increase in order of benzene < toluene < phenol. Reactivity of the substrates and composition of positional isomers produced provide for identical nature of active intermediates, which are suggested to be HPC bonded hydroxyl radicals in both hydrogen peroxide and O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> oxidations. Some features of reactions with mixture of O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> have not found an explanation yet and can be connected with adsorption and activation of substrates on the platinum surface.

**STUDY OF INFLUENCE OF UV IRRADIATION ON THE REACTIONS  
OF CATALYTIC SYNTHESIS OF CARBOHYDRATES FROM  
FORMALDEHYDE (P-76)**

**O.A. Snytnikova,<sup>\*a</sup> Y.P. Tsentalovich,<sup>a</sup> A.N. Simonov,<sup>b</sup> O.P. Pestunova,<sup>b</sup>  
V.N. Parmon<sup>b</sup>**

<sup>a</sup>International Tomography Center, SB RAS, 6300090 Novosibirsk,  
Russian Federation; e-mail: [koa@tomo.nsc.ru](mailto:koa@tomo.nsc.ru)

<sup>b</sup>Boreskov Institute of Catalysis, SB RAS, 6300090 Novosibirsk, Russian Federation.

Chemical condensation of formaldehyde in aqueous solution into more complex aldehydes (glycolaldehyde and glyceraldehyde) and monosaccharides (glucose, lyxose, erythrose, erythrulose) under UV irradiation can proceed in acidic solutions in the absence of catalysts and initial primers. Transient absorption spectra of triplet formaldehyde and photo-active photolysis product are obtained.

**INVESTIGATION OF INFLUENCE OF STRUCTURE OF PERIPHERY OF  
LIGAND ON catalytic activity OF cobalt porphyrine complexes (P-77)**

**Sokolova V.V.<sup>a</sup>, Shikova T.G.<sup>a</sup>, Borisov A.V.<sup>a</sup>, Korzhenevsky A.B.<sup>b</sup>,  
Shaposhnikov G.P.<sup>a</sup>, Maizlish V.E.<sup>a</sup>, Koifman O.I.<sup>b</sup>**

<sup>a</sup>Ivanovo State University of Chemistry & Technology, Russia

<sup>b</sup>Institute of the Solution Chemistry of Russian Academy of Sciences, Ivanovo, Russia  
*E-mail:* [kobuko@isuct.ru](mailto:kobuko@isuct.ru)

The influence of structure of periphery of cobalt complexes tetra-2,3-antraquinonporphyrines on their catalytic activity in the reaction of cystein oxidation volumetrically is studied. It is shown the decreasing of electron-donor properties of periphery ligand due to reduction of number of electron-donor OH-groups with 8 up to 4 and leading of 4 of electron-acceptor sulphonic acid groups. There was a reduction of speed of the catalyzed reaction. The mentioned decreasing of catalytic activity can be consequence of increase in propensity of complexes to association.

## THE INFLUENCE OF CHEMICAL COMPOSITION AND TEMPERATURE OF REDUCTION OF Cu-Zn-Si CATALYSTS ON COPPER METAL SURFACE AREA AND CATALYTIC PROPERTIES (P-78)

**Mariya V. Sotenko, Tatyana V. Reshetenko, Alexander A. Khassin,  
Natalya A. Baronskaya, Tatyana P. Minyukova and Erdni D. Batyrev\***

Novosibirsk State University, Pr. Pirogova 2, Novosibirsk, Russia

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS,

Pr. Akad. Lavrentieva 5, Novosibirsk, 630090, Russia

\*University of Amsterdam, Nw. Achtergracht, 166, Amsterdam 1018 WV, The Netherlands

E-mail: [sotenko@ngs.ru](mailto:sotenko@ngs.ru)

Cu-Zn-Si catalysts with permanent 13-14 at. % Cu and Cu:Zn molar ratio varied were investigated by N<sub>2</sub>O titration and catalytic tests in methanol synthesis reaction. It was determined that the activity of Cu-Zn-Si catalysts was proportional to the copper fraction in zincsilite structure. Cu-Zn-Si catalysts are more thermostable than Cu-Zn catalyst.

## NUCLEATION CATALISYS OF LITHIUM DISILICATE CRYSTALS IN THE LITHIUM SILICATE SYSTEM (P-79)

**G.A. Sycheva**

Grebenschikov Institute of Silicate Chemistry, Russian Academy of Sciences,

Odoevskogo 24/2, St-Petersburg, 199155 Russia

E-mail: [sycheva\\_galina@mail.ru](mailto:sycheva_galina@mail.ru)

In this work, we investigated the photosensitive glasses based on lithium disilicate with Ag<sub>2</sub>O in amounts of 0.003 and 0.03 wt% over and above 100% to provide both a photosensitive effect and a possibility of controlling the crystallization. The photosensitive glass sample was irradiated by X-ray. The formation of photosensitive crystals proceeds to the scheme:  $Ag^+ + e^- \rightarrow Ag^0$ ;  $xAg^0 \rightarrow Ag_x^0$ . The attenuation of the radiation intensity  $i = i_0 \exp(-\mu_m/\rho)x$ , where  $\mu_m$  – is the mass attenuation factor,  $\rho$  – is density of the substance, and  $x$  is the depth of the layer,  $\mu = \mu_m/\rho$  is the linear attenuation factor. After irradiation the samples were subjected to the double-stage heat treatment: at first, the crystals nucleated, and then the nucleated were allowed to develop at a higher temperature. The kinetic curves of the lithium disilicate crystal nucleation that occurs through both homogeneous and heterogeneous mechanisms for glasses synthesized by conventional melting and by melting from the batch prepared by the sol-gel are identical.

## METAL COMPLEXES ON THE BASE OF POLY N- ALLENYLIMIDAZOL (P-80)

**Tatarinova I.V., Morozova L.V., Markova M.V., Mikhaleva A.I., Trofimov B.A.**

A. E. Favorsky Irkutsk Institute of Chemistry, Siberian Branch,  
Russian Academy of Sciences, 1, Favorsky St., Irkutsk, 664033, Russia  
*morozova@irioch.irk.ru*

New polymeric metal complexes of N-allenylimidazole were synthesized for design of potential catalysts of organic reactions.

N-allenylimidazole can be easily polymerized in the presence of AIBN. Linear soluble oligomers containing double bonds in side chains and polyconjugated (polyvinylene) blocks were formed with a quantitative yield. Polymeric metal complexes with different composition has been synthesized by the reaction of  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{NiCl}_2$  with poly(N-allenyl-2-methylimidazole). The structure of polymeric metal complexes was proved by IR and ESR spectra.

## EFFECT OF THE SURFACE RECONSTRUCTION ON KINETICS OF $\text{CO}+\text{O}_2$ REACTION ON Pd (110) (P-81)

**A.I. Titkov, A.N. Salanov, S.V. Koscheev and A.I. Boronin**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Prospekt Ak. Lavrentieva 5, Novosibirsk, Russia  
*E-mail: titkov@catalysis.nsk.su*

Influence of the reconstruction and oxidation of the Pd(110) surface on kinetics of CO oxidation has been investigated by methods TDS and XPS in a wide range of pressures ( $10^{-6}$  - 100 Pa) and temperatures 300-700 K. At low pressures of  $\text{O}_2$  ( $< 10^{-5}$  Pa) and  $T < 550$  K the reconstructive chain structures O-Pd-O are formed on the surface of Pd(110). With increasing of the oxygen pressure up to  $> 1$  Pa oxygen atoms are penetrated through the reconstructive layer into the subsurface region of Pd on the depth more than 5-20 Å. At increasing of the temperature up to  $> 550$  K the clusters of PdO are formed in the subsurface region. The reconstructive and oxide phases are characterized by the different mechanism of interaction with CO that can determine the main features of the kinetics of  $\text{CO}+\text{O}_2$  reaction on Pd(110).

## **CARBON MONOOXIDE OXIDATION ON FRACTAL COPPER OXIDE FILMS OBTAINED IN SELF-ORGANIZED CHEMICAL SYSTEM (P-82)**

**V.V. Udovichenko**

L.V. Pysarzhevskii Institute of Physical Chemistry of the National Academy of Sciences of Ukraine, Nauki pr. 31, Kyiv, 03039, Ukraine

*E-mail:* [udavch@ukr.net](mailto:udavch@ukr.net)

Surface geometry as well as its chemical nature appears to be an essential factor governing the velocity and mechanism of interfacial processes. A number of actual surfaces are organized hierarchically as scale invariant self-similar structures and therefore may be characterized by means of fractal values. This work presents an experimental study of heterogeneous chemical reaction on a supported CuO films with constant chemical composition but different fractal dimension ranging from 1,7 to 2,0 (the latter corresponds to non-fractal uniform surface coverage). CO adsorption on these films at 150-350°C results in its partial oxidation which may be estimated using the ratio of adsorbed CO<sub>2</sub>/CO characteristic bands intensities in the IR spectra of film surface. This ratio has a maximum at an intermediate (1,76-1,81) values of fractal dimension and increases with the temperature.

## **DEGIDROGENATION OF LIGHT ALKANES MIXTURE IN NON-STATIONARY CONDITIONS (P-83)**

**Utelbayeva A.B., Sarsekova A.T., Kadirbekov K.A., Konuspaev S.R.**

A.B. Bekturov Institute of Chemical Sciences CCTI MES RK, Almaty, Republic of Kazakhstan, *E-mail:* [kkairati@mail.ru](mailto:kkairati@mail.ru)

Degidrogenation of light alkanes C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> mixture as simultaneous oil gas on restored catalysts Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Rh/natural zeolite under atmospheric pressure has been studied in this work. To achieve non-stationary and non-equilibrium states on catalyst surface the experiment on degidrogenation of alkanes mixture has been put in the presence of steam. It turns out that the presence of steam leads to an increase of olefins yield. RFE-Spectra of catalysts removed after degidrogenation of light alkanes mixture at the presence of steam show a change of oxidized-reduced rodium's forms correlation.

## SYNTHESIS OF MIXED OXIDE CATALYSTS USING MOLTEN AMMONIUM NITRATE (P-84)

**Fedorova A.A.<sup>1</sup>, Morozov I.V.<sup>1</sup>, Ishmaev N.M.<sup>1</sup>, Lyubushkin R.A.<sup>2</sup>,  
Burdeynaya T.N.<sup>2</sup>, Tretyakov V.F.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Moscow Lomonosov State University, Chemistry Department, Moscow, Russia

<sup>2</sup>Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis RAS, Moscow, Russia

*fedorova@inorg.chem.msu.ru; morozov@inorg.chem.msu.ru; romelio@ips.ac.ru*

Samples with spinel structure  $\text{CuMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{CoMn}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Cu}_2\text{Co}_2\text{Mn}_3\text{O}_x$  and samples  $\text{Cu}_2\text{Co}_2\text{Mn}_3\text{O}_x/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  (with 1-20 wt. %  $\text{Cu}_2\text{Co}_2\text{Mn}_3\text{O}_x$ ) were synthesized using ammonium nitrate. All samples prepared were investigated by XRD, electron microscopy, X-ray spectra microanalysis and their specific surface areas were measured. All samples prepared possessed good catalytic activity in CO oxidation reaction. Catalytic activity decreased in the following row:  $\text{CuCoMnO}_x > \text{CuMn}_2\text{O}_4 > \text{CoMn}_2\text{O}_4$ . Catalytic activity of supported samples  $\text{CuCoMnO}_x$  increased with increase the content of  $\text{CuCoMnO}_x$  from 1 to 20 wt. %. Sample  $\text{Cu}_2\text{Co}_2\text{Mn}_3\text{O}_x$  prepared in molten  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  possessed higher catalytic activity and had two times higher specific surface area than one prepared by decomposition of nitrate mixtures without  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ .

## CHEMPAK SOFTWARE PACKAGE FOR SOLVING DIRECT TASK OF CHEMICAL KINETICS WITH USING OF SUPERCOMPUTERS (P-85)

**Chernykh I.G.<sup>1</sup>, Snytnikov V.N.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Institute of Computational Mathematics and Mathematical Geophysics SB RAS,

Novosibirsk, Russia, e-mail: [chernih@mail.ru](mailto:chernih@mail.ru)

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

e-mail: [snyt@catalysis.ru](mailto:snyt@catalysis.ru)

Solving direct task of chemical kinetics together with task of physical and chemical gas dynamics require solving hundreds or thousands differential equations. We suggest software package (ChemPAK) for solving this tasks.

ChemPAK afford an opportunity of storing chemical data in network accessed database, translating systems of chemical data to differential equations system, expandable architecture of single and multiprocessors computing modules. Also ChemPAK can works with different databases like GriMech, NIST etc.

## **SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF PEROVSKITES ON THE BASIS OF STRONTIUM COBALTIT (P-87)**

**Shevchenko E.A., <sup>1</sup>Podyacheva O.Yu., <sup>2</sup>Nemudry A.P.**

Novosibirsk State University, Novosibirsk, Russia

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

<sup>2</sup>Institute of Solid State Chemistry and Mechanochemistry SB RAS, Novosibirsk, Russia

[pod@catalysis.nsk.ru](mailto:pod@catalysis.nsk.ru)

Nonstoichiometric perovskites  $\text{SrCoO}_z$ ,  $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_z$  and  $\text{SrCo}_{0.6}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.2}\text{O}_z$ , which can be used as oxygen-permeable membranes for the conversion of methane to syngas, were synthesized and investigated. It was found that preparation conditions allow to vary oxygen nonstoichiometry in a wide range ( $z=2.5-3.0$ ). Increase of oxygen content in  $\text{SrCoO}_z$  and  $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_z$  systems results in transformation of their lattices from orthorhombic brownmillerite structure to cubic perovskite one. It was found that introduction of Nb into Sr-Co-Fe- $\text{O}_z$  system stabilizes cubic perovskite structure in a wide range of oxygen nonstoichiometry. It was proposed that this material is promising to be used as oxygen-permeable membrane in oxidative and reductive atmospheres.

## **LOCAL STRUCTURE OF PSEUDOBOEHMITES (P-88)**

**K.I. Shefer, D.A. Zyuzin, E.M. Moroz, A.S. Ivanova**

Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, Russia

[emoroz@catalysis.nsk.ru](mailto:emoroz@catalysis.nsk.ru)

The study of the pseudoboehmite structure was carried out by the method of wide angle X-ray scattering (WAXS) based on its sensibility to local structure of substances. The samples of pseudoboehmite with various characteristics produced by different methods were examined for the most complete information about their structure obtaining: produced by precipitation of aluminum nitrate solution by ammonia, by hydrolysis of aluminum triisopropilate  $\text{Al}(\text{i-Pr-O})_3$  and by hydration from the product of centrifugation thermal activation of gibbsite. In contrast to reference data it was found that modifications occur in the structure of pseudoboehmite layers.

## HERMODYNAMIC ASPECTS OF METHANE DECOMPOSITION REACTION (P-89)

**Shlyapin D.A., Tsyurulnikov P.G., Likholobov V.A.**

Institute of Hydrocarbons Processing SB RAS, Omsk, Russia

[dmitry\\_shlyapin2@mail.ru](mailto:dmitry_shlyapin2@mail.ru)

Process of methane decomposition is considered as one of the base processes of hydrogen power engineering. Certainly, clearing-up of thermodynamic aspects of the given process is important, because upon using of even the most active catalyst the amount of the produced hydrogen is limited by the maximum possible conversion in the given conditions. Thermodynamic characteristics of reaction of methane decomposition ( $\Delta G$ ,  $\Delta X$ ) were calculated by Temkin-Shwartsman method for various temperatures at initial pressure of methane 1 atm and 20 atm. On the basis of thermodynamic calculations the curve of dependence of a difference of degrees of conversion ( $\Delta X$ ) from temperature is constructed at pressure 20 atm and 1 atm with a maximum about 1000 K. Carrying out reaction of methane decomposition at this temperature allows to reach the maximum methane conversion at pressure decrease.

## INVESTIGATION OF THE PHASE COMPOSITION AND POROUS STRUCTURE OF TITANIUM DIOXIDE DOPED WITH CERIA (P-90)

**Shutilov A.A.<sup>\*</sup>, Zenkovets G.A.<sup>\*\*</sup>, Tsybulya S.V.<sup>\*\*</sup>, Gavrilov V.Yu.<sup>\*\*</sup>,  
Kryukova G.N.<sup>\*\*</sup>**

<sup>\*</sup>Novosibirsk State Technical University, Novosibirsk, 630092, Russia

<sup>\*\*</sup>Boreskov Institute of Catalysis SB RAS, Novosibirsk, 630090, Russia

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

Phase composition and porous structure of titanium dioxide doped with ceria are studied. The mixed Ti-Ce-O oxide is nanostructured and consists of noncoherently spliced TiO<sub>2</sub> nanocrystals (anatase). Cerium ions are stabilized in the region of block boundaries. The presence of ceria in Ti-Ce-O mixed oxide results in the stabilization of anatase structure and high surface area upon the thermal treatment.

## COMPOSITION, MORPHOLOGY AND MINERAL INCLUSIONS OF FLY-ASH CHAR PARTICLES (P-91)

**Yumashev V.V.<sup>1</sup>, Titkov A.I.<sup>2</sup>**

<sup>1</sup>Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, Krasnoyarsk, Russia

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

*E-mail: lionvovan@mail.ru*

Composition and texture of narrow cut fractions of char particles generated from different coal fly-ashes by means of multi-stage separation process including the particle-size separation, the dry magnetic separation, foam separation or flotation in hexane-water system were studied by chemical analysis, scanning electron and optical microscopies. It was shown that the content of carbon decreases with the increase of the iron content in char particles. Char particles are characterized by the different porous structure as well as morphology and spatial allocation of the mineral constituent, such as (i) microspheres of 0.2-10  $\mu\text{m}$  in size; (ii) discontinuous mineral film covering the carbon surface.

## SYNTHESIS AND PHYSICO-CHEMICAL STUDIES OF CERIA- ZIRCONIA BINARY OXIDES (P-92)

**P. Yaseneva, S. Pavlova, V. Sadykov, E. Burgina, V. Rogov, E. Moroz**

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

*[polyasn@yandex.ru](mailto:polyasn@yandex.ru)*

Recently, ceria-zirconia solid solutions ( $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$ ) were shown to be used as important components of catalysts for CO water gas shift reaction, partial oxidation, dry and steam reforming of methane.

The aim of the present work was to prepare  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) by different soft chemistry methods and to study the influence of the composition and the preparation procedure on the structure, the texture and the reducibility of the samples.

The results showed that the structural type of  $\text{Ce}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$  solid solutions is mainly controlled by the Ce/Zr ratio whereas their specific surface and thermal stability depend on the synthesis method and parameters of preparation.

**RESEARCH OF ACTIVITY CATALYSTS OF SYSTEMS ON THE  
BASIS OF THE TETRACHLORIDE TITAN AND  
ALUMINIUMORGANIC CONNECTIONS (P-93)**

**E. Fiterer, I Hargavina, A Chymakova**

Tomsk Polytechnical University, Tomsk, Russia

[FITERER2000@yandex.ru](mailto:FITERER2000@yandex.ru)

Choice of optimum conditions for petroleum polymeric resins (PPR<sub>S</sub>) with use of catalysts systems  $\text{TiCl}_4\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}$ ,  $\text{TiCl}_4\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{TiCl}_4\text{-Al}(\text{u30-C}_4\text{H}_9)_3$  and studying of characteristics (PPR<sub>S</sub>).

\*The following annotations were not presented: O-7, O-17, O-18, O-31, O-34, O-36, O-38, O-47, P-23, P-32, P-35, P-43, P-44, P-53, P-67, P-68, P-89

## LIST OF PARTICIPANTS

**Jaap Bergwerff**

Utrecht University  
Sorbonnelaan 16  
3584 CA Utrecht

**Netherlands**

**Tel.:** +31 30 253 6764

**E-mail:** [j.a.bergwerff@chem.uu.nl](mailto:j.a.bergwerff@chem.uu.nl)

**Magdalena Bonarowska**

Institute of Physical Chemistry,  
Polish Academy of Sciences  
Kasprzaka 44/52  
PL-01 224 Warsaw

**Poland**

**Tel.:** +48 22 343 3286

**E-mail:** [magda@ichf.edu.pl](mailto:magda@ichf.edu.pl)

**Svatopluk Chytil**

NTNU Trondheim,  
Sem Sælandsvei 4  
7491 Trondheim

**Norway**

**Tel.:** +47 735 50 322

**Fax:** +47 7359 4080

**E-mail:** [chytil@nt.ntnu.no](mailto:chytil@nt.ntnu.no)

**Pawel Jacek Hejduk**

Institute of Catalysis and Surface Chemistry PAS  
Niezapominajek 8  
30239 Krakow

**Poland**

**Tel.:** +48 12 6395 156

**E-mail:** [nchejduk@cyf-kr.edu.pl](mailto:nchejduk@cyf-kr.edu.pl)

**Tomasz Kasza**

Institute of Chemical and Process Engineering,  
Cracow University of Technology  
ul. Warszawska 24  
31-155 Krakow

**Poland**

**Tel.:** +48 12 6282103

**E-mail:** [tkasza@poczta.onet.pl](mailto:tkasza@poczta.onet.pl)

**Anna Klisinska**

Institute of Catalysis and Surface Chemistry, Polish  
Academy of Sciences  
ul. Niezapominajek 8  
30-239 Krakow

**Poland**

**Tel.:** +48 12 639 51 62

**Fax:** +48 12 425 19 23

**E-mail:** [ncklisin@cyf-kr.edu.pl](mailto:ncklisin@cyf-kr.edu.pl)

**Znak Leszek**

Institute of Physical Chemistry  
Polish Academy of Science  
ul. Kasprzaka 44/52  
01-224 Warsaw

**Poland**

**Tel.:** +48 22 3433353

**Fax:** +48 22 3433333

**E-mail:** [leszekz@ichf.edu.pl](mailto:leszekz@ichf.edu.pl)

**Rhys Lloyd**

Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft  
Faradayweg 4-6  
14195 Berlin

**Germany**

**Tel.:** +49 30 841 34563

**E-mail:** [lloyd@fhi-berlin.mpg.de](mailto:lloyd@fhi-berlin.mpg.de)

**Gongxuan Lu**

Lanzhou Institute of Chemical Physics,  
Chinese Academy of Sciences  
Nanchang Road 342  
730000 Lanzhou

**China**

**Tel.:** +86 931 496 8178

**Fax:** +86 931 496 8178

**E-mail:** [gxlun@ns.lzb.ac.cn](mailto:gxlun@ns.lzb.ac.cn)

**Tatiana S. Luts**

Leipzig University  
Linnéstrasse 3  
04103 Leipzig, Germany

**Germany**

**Tel.:** +49 34 197 36306

**Fax:** +49 34 197 36349

**E-mail:** [luts@chemie.uni-leipzig.de](mailto:luts@chemie.uni-leipzig.de)

**Tomasz P. Maniecki**

Technical University of Lodz  
ul. Żeromskiego 116  
90-924 LODZ

**Poland**

**Tel.:** +48 42 631 3125

**Fax:** +48 42 631 3128

**E-mail:** [tmanieck@mail.p.lodz.pl](mailto:tmanieck@mail.p.lodz.pl)

**Sanjay S. Patel**

Indian Institute of Technology  
110016 New Delhi

**India**

**Tel.:** +91 112 659 6177

**E-mail:** [chz048029@ccsun50.iitd.ac.in](mailto:chz048029@ccsun50.iitd.ac.in)

**Kyriaki K. Polychronopoulou**

University of Cyprus  
Granikou 2 Pano Lakatamia  
2311 Lefkosia

**Cyprus**

**Tel.:** +35 722 892793

**E-mail:** [chpgkp@ucy.ac.cy](mailto:chpgkp@ucy.ac.cy)

**Malgorzata Ruszel**

Institute of Catalysis and Surface Chemistry,  
Polish Academy of Sciences  
ul. Niezapominajek 8  
30-239 Krakow

**Poland**

**Tel.:** +48 12 6395162

**Fax:** +48 12 4251923

**E-mail:** [ncruszel@cyf-kr.edu.pl](mailto:ncruszel@cyf-kr.edu.pl)

**Anna Śrębowata**  
Institute of Physical Chemistry,  
Polish Academy of Science  
ul. Kasprzaka 44/52  
01-224 Warszawa  
**Poland**  
**Tel.:** +48 22 343 3205  
**E-mail:** [aniasr@ichf.edu.pl](mailto:aniasr@ichf.edu.pl)

**Edyta A. Tabor**  
Institute of Catalysis and Surface Chemistry,  
Polish Academy of Sciences  
Niezapominajek 8  
30-239 Kraków  
**Poland**  
**Tel.:** +48 12 63 95 185  
**Fax:** +48 12 425 19 23  
**E-mail:** [nctabor@cyf-kr.edu.pl](mailto:nctabor@cyf-kr.edu.pl)

**Sandip Shripad Talwalkar**  
Department of Chemical Engineering,  
IIT Bombay  
400076 Mumbai  
**India**  
**Tel.:** +91 222 576 4231  
**E-mail:** [talwalkars@iitb.ac.in](mailto:talwalkars@iitb.ac.in)

**Jakob B. Wagner**  
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft  
Faradayweg 4-6  
14195 Berlin  
**Germany**  
**Tel.:** +49 84 13 44 90  
**Fax:** +49 84 13 44 01  
**E-mail:** [wagner\\_j@fhi-berlin.mpg.de](mailto:wagner_j@fhi-berlin.mpg.de)

**Sevim Yolcular**  
Ege University, Engineering Faculty, Chemical  
Engineering Department  
35100 Izmir  
**Turkey**  
**Tel.:** 00 90 232 388 76 00  
**Fax:** 00 90 232 388 77 76  
**E-mail:** [sevim@eng.ege.edu.tr](mailto:sevim@eng.ege.edu.tr)

**Абросимов Олег Геннадиевич**  
**Oleg G. Abrosimov**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**Fax:** +7 383 330 8056  
**E-mail:** [olegabr@catalysis.nsk.su](mailto:olegabr@catalysis.nsk.su)

**Аксенова Татьяна Анатольевна**  
**Tatyana A. Aksenova**  
Институт проблем переработки углеводородов  
СО РАН, ул. Нефтезаводская, 54  
644040 Омск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 3812 670 474  
**E-mail:** [kriajev@incat.okno.ru](mailto:kriajev@incat.okno.ru)

**Алексеев Максим Валерьевич**  
**Maksim V. Alekseyev**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 383 330 7458  
**Fax:** +7 383 330 8056  
**E-mail:** [almaxcom@ngs.ru](mailto:almaxcom@ngs.ru)

**Андрушкевич Тамара Витальевна**  
**Tamara V. Andrushkevich**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 383 330 7670  
**Fax:** +7 383 330 8056  
**E-mail:** [andrushk@catalysis.nsk.su](mailto:andrushk@catalysis.nsk.su)

**Аптикашева Альфия Геннадьевна**  
**Alfiya G. Aptikasheva**  
Казанский государственный университет  
ул. Кремлевская, 18  
420008 Казань  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 8432 315 346  
**Fax:** +7 8432 315 346  
**E-mail:** [alfina@ngs.ru](mailto:alfina@ngs.ru)

**Арбузова Нина Витальевна**  
**Nina V. Arbuzova**  
Институт химии нефти СО РАН  
пр. Академический, 3  
634021 Томск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 3822 492 491  
**Fax:** +7 3822 491 457  
**E-mail:** [kl@ipc.tsc.ru](mailto:kl@ipc.tsc.ru)

**Арзуманов Сергей Суменович**  
**Sergei S. Arzumanov**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**E-mail:** [arzumanov@catalysis.ru](mailto:arzumanov@catalysis.ru)

**Барбанов Артём Александрович**  
**Artem A. Barabanov**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 383 339 7594  
**Fax:** +7 383 330 8056  
**E-mail:** [barabanov@catalysis.nsk.su](mailto:barabanov@catalysis.nsk.su)

**Барбашова Полина Сергеевна**  
**Polina S. Barbashova**  
Институт проблем переработки углеводородов  
СО РАН, ул. Нефтезаводская, 54  
644009 Омск  
**Tel.:** +7 3812 672 216  
**E-mail:** [barbashova@list.ru](mailto:barbashova@list.ru)

**Басова Ирина Алексеевна**  
**Irina A. Basova**  
Институт проблем переработки углеводородов  
СО РАН, ул. Нефтезаводская, 54  
644040 Омск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 3812 670 314  
**Fax:** +7 3812 646 156  
**E-mail:** [bia@incat.okno.ru](mailto:bia@incat.okno.ru)

**Батуев Лубсан Чойбалсанович**  
**Lubsan Ch. Batuev**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 383 330 8764  
**Fax:** +7 383 330 8056  
**E-mail:** [lubsanb@mail.ru](mailto:lubsanb@mail.ru)

**Белая Лилия Александровна**  
**Liliya A. Belaya**  
Институт проблем переработки углеводородов  
СО РАН  
ул. Нефтезаводская, 54  
644040 Омск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 3812 672 365  
**Fax:** +7 3812 673 332  
**E-mail:** [avix2001@mail.ru](mailto:avix2001@mail.ru)

**Биккулов Рустем Ядкарлович**  
**Rustem Y. Bikkulov**  
Казанский государственный технологический  
университет  
ул. Кремлевская, 18  
420008 Казань  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 8432 315 346  
**Fax:** +7 8432 315 346  
**E-mail:** [kazan@ngs.ru](mailto:kazan@ngs.ru)

**Бойчук Татьяна Михайловна**  
**Tatyana M. Boichuk**  
Институт физической химии им. Л.В.  
Писаржевского НАН Украины  
гр. Науки, 31  
03028 Киев  
**Украина**  
**E-mail:** [boichuk\\_tm@rambler.ru](mailto:boichuk_tm@rambler.ru)

**Бреева Надежда Владимировна**  
**Nadejda V. Breeva**  
Российский химико-технологический университет  
им. Д.И. Менделеева  
Миусская пл., 9  
125047 Москва  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 095 486 6938  
**E-mail:** [n\\_breeva@mail.ru](mailto:n_breeva@mail.ru)

**Ведягин Алексей Анатольевич**  
**Alexei A. Vedyagin**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 383 339 7435  
**Fax:** +7 383 330 8056  
**E-mail:** [zordos@mail.ru](mailto:zordos@mail.ru)

**Верниковская Надежда Викторовна**  
**Nadezhda V. Vernikovskaya**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**Fax:** +7 383 330 8056  
**E-mail:** [vernik@catalysis.nsk.su](mailto:vernik@catalysis.nsk.su)

**Верниковский Геннадий**  
**Gennadi V. Vernikovski**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,  
Новосибирский государственный технический  
университет  
пр. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**E-mail:** [vernik@catalysis.nsk.su](mailto:vernik@catalysis.nsk.su)

**Вовк Евгений Иванович**  
**Evgeny I. Vovk**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 383 339 7286  
**Fax:** +7 383 330 8056  
**E-mail:** [vovk@catalysis.nsk.su](mailto:vovk@catalysis.nsk.su)

**Войтенко Наталья Николаевна**  
**Natalia N. Voitenko**  
Институт проблем переработки углеводородов  
СО РАН  
ул. Нефтезаводская, 54  
644040 Омск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 3812 672 216  
**Fax:** +7 3812 646 156  
**E-mail:** [voitenko1979@mail.ru](mailto:voitenko1979@mail.ru)

**Воронова Гульнара Альфридовна**  
**Gulnara A. Voronova**  
Томский политехнический университет  
пр. Ленина, 30  
634050 Томск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 3822 563 474  
**Fax:** +7 3822 563 865  
**E-mail:** [voronovag@mail.ru](mailto:voronovag@mail.ru)

**Ворошина Ольга Валерьевна**  
**Olga V. Voroshina**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 383 339 7315  
**Fax:** +7 383 330 8056  
**E-mail:** [voroshin@catalysis.nsk.su](mailto:voroshin@catalysis.nsk.su)

**Галяутдинова Регина Римовна**  
**Regina R. Galyautdinova**  
Институт нефтехимии и катализа РАН  
пр. Октября, 141  
450075 Уфа  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 3472 312 750  
**Fax:** +7 3472 312 750  
**E-mail:** [ink@anrb.ru](mailto:ink@anrb.ru)

**Гардионов Сергей Владиславович**  
**Sergey V. Gardionov**  
Дальневосточный государственный университет  
ул. Суханова, 8  
690000 Владивосток  
**Россия (Russia)**  
**E-mail:** [shapkin@chem.dvgu.ru](mailto:shapkin@chem.dvgu.ru)

**Глазнева Татьяна Сергеевна**  
**Tatiana S. Glazneva**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**Fax:** +7 383 330 8056  
**E-mail:** [glazn@ngs.ru](mailto:glazn@ngs.ru)

**Горбатенко Юлия Анатольевна**  
**Julia A. Gorbatenko**  
Уральский государственный лесотехнический университет  
Сибирский тракт, 37  
620100 Екатеринбург  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 343 262 9650  
**E-mail:** [biosphera@usfeu.ru](mailto:biosphera@usfeu.ru)

**Городский Сергей Николаевич**  
**Sergey N. Gorodsky**  
Московская академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова  
пр. Вернадского, 86  
119751 Москва  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 095 434 8641  
**Fax:** +7 095 4347 111  
**E-mail:** [Gorodsky@yandex.ru](mailto:Gorodsky@yandex.ru)

**Грибовский Александр Георгиевич**  
**Alexander G. Gribovskiy**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 383 330 7831  
**Fax:** +7 383 330 8056  
**E-mail:** [gribovsk@catalysis.nsk.su](mailto:gribovsk@catalysis.nsk.su)

**Губанова Елена Леонидовна**  
**Elena L. Gubanova**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Академика Лаврентьева, 5  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 383 330 6681  
**Fax:** +7 383 330 8056  
**E-mail:** [gubanova@catalysis.nsk.su](mailto:gubanova@catalysis.nsk.su)

**Данилов Александр Владимирович**  
**Alexandr V. Danilov**  
Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского  
пр. Кунаева, 142  
480100 Алматы  
**Казахстан (Kazakhstan)**  
**E-mail:** [orgcat@nursat.kz](mailto:orgcat@nursat.kz)

**Данилова Ирина Геннадьевна**  
**Irina G. Danilova**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 383 339 7359  
**Fax:** +7 383 330 8056  
**E-mail:** [danig@catalysis.nsk.su](mailto:danig@catalysis.nsk.su)

**Демидов Михаил Борисович**  
**Mikhail B. Demidov**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 383 330 6746  
**Fax:** +7 383 330 8056  
**E-mail:** [demidov@catalysis.nsk.su](mailto:demidov@catalysis.nsk.su)

**Добрынкин Николай Михайлович**  
**Nikolay M. Dobrynkin**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 383 330 9491  
**Fax:** +7 383 330 8056  
**E-mail:** [dbn@catalysis.nsk.su](mailto:dbn@catalysis.nsk.su)

**Догадина Наталья Валерьевна**  
**Nataliya V. Dogadina**  
ЗАО «ВНИИОС НК»  
ул. Сафразьяна, 7.  
446206 Новокуйбышевск, Самарской обл.  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 84635 65535  
**Fax:** +7 84635 63323  
**E-mail:** [vniosnk@midnet.ru](mailto:vniosnk@midnet.ru)

**Долуда Валентин**  
**Valentin Doluda**  
Тверской государственный технический  
университет  
наб. А. Никитина, 22  
170026 Тверь  
**Russia**  
**Tel.:** +7 0822 449 348  
**Fax:** +7 0822 449 317  
**E-mail:** [sulman@online.tver.ru](mailto:sulman@online.tver.ru)

**Дубов Дмитрий**  
**Dmitry Dubov**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**Fax:** +7 383 330 8056  
**E-mail:** [dubovd@ngs.ru](mailto:dubovd@ngs.ru)

**Дятлова Юлия Николаевна**  
**Yulia N. Dyatlova**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 383 330 8764  
**Fax:** +7 383 330 8056  
**E-mail:** [dyatlova@catalysis.nsk.su](mailto:dyatlova@catalysis.nsk.su)

**Елецкий Пётр Михайлович**  
**Peter M. Yeletsy**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 383 339 7440  
**Fax:** +7 383 330 8056  
**E-mail:** [ceziy@rambler.ru](mailto:ceziy@rambler.ru)

**Елохин Владимир Иванович**  
**Vladimir I. Elokhin**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 383 330 9770  
**Fax:** +7 383 330 8056  
**E-mail:** [elokhin@catalysis.nsk.su](mailto:elokhin@catalysis.nsk.su)

**Ефименко Татьяна Яковлевна**  
**Tatiana Ya. Efimenko**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**Fax:** +7 383 330 8056

**Жижкун Светлана**  
**Svetlana Zhizhkun**  
Рижский технический университет  
ул. Азенес 14/24  
LV1048 Рига  
**Латвия (Latvia)**  
**E-mail:** [s\\_zhizhkun@hotmail.com](mailto:s_zhizhkun@hotmail.com)

**Жиловский Геннадий Станиславович**  
**Guennady S. Jilovsky**  
Новосибирский институт органической химии  
им. Н.Н. Ворожцова СО РАН  
Лаврентьева, 9  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 383 330 9524  
**Fax:** +7 383 330 9524  
**E-mail:** [gena@nioch.nsc.ru](mailto:gena@nioch.nsc.ru)

**Завьялова Ульяна**  
**Ulyana Zavyalova**  
Институт нефтехимического синтеза  
им. А.В.Топчиева РАН  
Ленинский пр., 29  
117912 Москва  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 095 955 4271  
**Fax:** +7 095 230 2224  
**E-mail:** [y\\_zavyalova@mail.ru](mailto:y_zavyalova@mail.ru)

**Загребельный Станислав Николаевич**  
**Stanislav N. Zagrebelnyi**  
Новосибирский государственный университет  
ул. Пирогова, 2  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 383 330 0656  
**E-mail:** [snz@cclib.nsu.ru](mailto:snz@cclib.nsu.ru)

**Закирова Альфия Габдрахмановна**  
**Alfiya G. Zakirova**  
Институт нефтехимического синтеза  
им. А.В. Топчиева РАН  
Ленинский пр., 29  
119991 Москва  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 095 955 4271  
**Fax:** +7 095 230 2224  
**E-mail:** [tretjakov@ips.ac.ru](mailto:tretjakov@ips.ac.ru)

**Захаров Вадим Петрович**  
**Vadim P. Zakharov**  
Башкирский государственный университет  
ул. Фрунзе, 32  
450074 Уфа  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 3472 236 608  
**Fax:** +7 3472 236 701  
**E-mail:** [ZaharovVP@mail.ru](mailto:ZaharovVP@mail.ru)

**Зибарева Инна Владимировна**  
**Inna V. Zibareva**  
Новосибирский институт органической химии им.  
Н.Н. Ворожцова СО РАН  
пр. Академика Лаврентьева, 9  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 383 330 9662  
**Fax:** +7 383 330 9752  
**E-mail:** [zib@nioch.nsc.ru](mailto:zib@nioch.nsc.ru)

**Зюзин Дмитрий Альбертович**  
**Dmitry A. Zyuzin**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 383 330 6300  
**Fax:** +7 383 330 8056  
**E-mail:** [zyuzin@catalysis.nsk.su](mailto:zyuzin@catalysis.nsk.su)

**Иванова Юлия Анатольевна**  
**Yulia A. Ivanova**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**Fax:** +7 383 330 8056  
**E-mail:** [ivanova@catalysis.nsk.su](mailto:ivanova@catalysis.nsk.su)

**Исмагилов Зинфер Ришатович**  
**Zinfer R. Ismagilov**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 383 330 6219  
**Fax:** +7 383 339 7352  
**E-mail:** [zri@catalysis.nsk.su](mailto:zri@catalysis.nsk.su)

**Исмагилов Ильяс Зинферович**  
**Ilyas Z. Ismagilov**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 383 330 5681  
**Fax:** +7 383 330 8056  
**E-mail:** [zri@catalysis.nsk.su](mailto:zri@catalysis.nsk.su)

**Ищенко Евгения Викторовна**  
**Evgeniya V. Ischenko**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 383 339 7296  
**Fax:** +7 383 330 8056  
**E-mail:** [lazareva@catalysis.nsk.su](mailto:lazareva@catalysis.nsk.su)

**Кагырманова Айгана Петровна**  
**Aigana P. Kagurmanova**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**Fax:** +7 383 330 8056  
**E-mail:** [aigana@catalysis.nsk.su](mailto:aigana@catalysis.nsk.su)

**Калишин Евгений Юрьевич**  
**Yevhen Yu. Kalishyn**  
Институт физической химии  
им. Л.В. Писаржевского НАН Украины  
пр. Науки, 31  
03039 Киев  
**Украина (Ukraine)**  
**Tel.:** 044 265 65 95  
**Fax:** 044 265 65 95  
**E-mail:** [z\\_kalishin@yahoo.com](mailto:z_kalishin@yahoo.com)

**Канева Евгения Александровна**  
**Eugeniya A. Kaneva**  
Институт проблем переработки углеводородов  
СО РАН  
ул. Нефтезаводская, 54  
644040 Омск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 3812 670 411  
**Fax:** +7 3812 646 156  
**E-mail:** [Kanewa@rambler.ru](mailto:Kanewa@rambler.ru)

**Канцерова Марина Рашидовна**  
**Marina R. Kantserova**  
Институт физической химии  
им. Л.В. Писаржевского НАН Украины  
пр. Науки, 31  
03039 Киев  
**Украина (Ukraine)**  
**Tel.:** 044 525 67 75  
**E-mail:** [mkantserova@ukr.net](mailto:mkantserova@ukr.net)

**Климов Олег Владимирович**  
**Oleg V. Klimov**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 383 330 9827  
**Fax:** +7 383 330 80 56  
**E-mail:** [klyusa\\_m@catalysis.nsk.su](mailto:klyusa_m@catalysis.nsk.su)

**Ключа Марина Александровна**  
**Marina A. Klyusa**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 383 330 9827  
**Fax:** +7 383 330 80 56  
**E-mail:** [klyusa\\_m@catalysis.nsk.su](mailto:klyusa_m@catalysis.nsk.su)

**Князев Алексей Сергеевич**  
**Alexei S. Knyazev**  
Институт химии нефти СО РАН,  
Томский государственный университет  
пр. Академический, 3  
634021 Томск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 3822 420 386  
**Fax:** +7 3822 529 585  
**E-mail:** [kas854@mail.ru](mailto:kas854@mail.ru)

**Кобраков Иван Константинович**  
**Ivan K. Kobrakov**  
Российский государственный университет нефти  
и газа им. И.М.Губкина  
Ленинский пр., 65  
119991 Москва  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 095 938 3641  
**Fax:** +7 095 135 5303  
**E-mail:** [woodcock@mail.ru](mailto:woodcock@mail.ru)

**Коваленко Галина Артемьевна**  
**Galina A. Kovalenko**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 383 339 7359  
**Fax:** +7 383 330 80 56  
**E-mail:** [galina@catalysis.nsk.su](mailto:galina@catalysis.nsk.su)

**Ковтунов Кирилл Викторович**  
**Kirill V. Kovtunov**  
Международный томографический центр СО РАН  
ул. Институтская За  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 383 333 3561  
**Fax:** +7 383 333 1399  
**E-mail:** [kovtunov@tomo.nsc.ru](mailto:kovtunov@tomo.nsc.ru)

**Козлов Владимир Валерьевич**  
**Vladimir V. Kozlov**  
Институт химии нефти СО РАН  
пр. Академический, 3  
634021 Томск  
**Россия (Russia)**  
**E-mail:** [kozlov\\_vv2004@mail.ru](mailto:kozlov_vv2004@mail.ru)

**Кондратьева Елена Валерьевна**  
**Elena V. Kondratieva**  
Санкт-Петербургский Государственный  
университет  
ул. Ульяновская, 1  
198504 С-Петербург, Петергоф  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 812 428 4571  
**Fax:** +7 812 428 7240  
**E-mail:** [Lena\\_Ko85@mail.ru](mailto:Lena_Ko85@mail.ru)

**Копылов Александр Юрьевич**  
**Alexander Yu. Kopylov**  
ОАО «Волжский научно-исследовательский  
институт переработки углеводородного сырья»  
ул. Н. Ершова, 35а  
420045 Казань  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 8432 721 716  
**Fax:** +7 8432 764 093  
**E-mail:** [vniius@tbit.ru](mailto:vniius@tbit.ru)

**Кочнев Андрей Иванович**  
**Andrey I. Kochnev**  
Новосибирский институт органической химии  
им. Н.Н. Ворожцова СО РАН, Новосибирский  
государственный университет  
пр. Академика Лаврентьева, 9  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 383 330 9524  
**Fax:** +7 383 330 9524  
**E-mail:** [kochnev@nioch.nsc.ru](mailto:kochnev@nioch.nsc.ru)

**Кривонос Оксана Ивановна**  
**Oksana I. Krivonos**  
Институт проблем переработки углеводов  
СО РАН  
ул. Нефтезаводская, 54  
644040 Омск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 3812 670 411  
**Fax:** +7 3812 646 156  
**E-mail:** [Kanapushka1981@rambler.ru](mailto:Kanapushka1981@rambler.ru)

**Криворучко Олег Петрович**  
**Oleg P. Krivoruchko**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 383 330 6222  
**Fax:** +7 383 330 8056  
**E-mail:** [opkriv@catalysis.nsk.su](mailto:opkriv@catalysis.nsk.su)

**Круковская Надежда Вильевна**  
**Nadezhda V. Krukovskaya**  
Институт органической химии  
им. Н.Д. Зелинского РАН  
Ленинский пр., 47  
117913 Москва  
**Россия (Russia)**  
**E-mail:** [nvkrukov@ioc.ac.ru](mailto:nvkrukov@ioc.ac.ru)

**Кузнецов Владимир Львович**  
**Vladimir L. Kuznetsov**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 383 334 3765  
**Fax:** +7 383 330 8056  
**E-mail:** [kuznet@catalysis.nsk.su](mailto:kuznet@catalysis.nsk.su)

**Кузнецов Владислав Валерьевич**  
**Vladislav V. Kouznetsov**  
ДатаИст, ООО  
ул. Мусы Джалиля, 23-309  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 383 332 0320  
**E-mail:** [happyvlad@mail.ru](mailto:happyvlad@mail.ru)

**Кузнецова Анна Витальевна**  
**Anna V. Kouznetsova**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 383 330 6300  
**Fax:** +7 383 330 8056  
**E-mail:** [Annie\\_body@mail.ru](mailto:Annie_body@mail.ru)

**Курочкина Ольга Юрьевна**  
**Olga Yu. Kurochkina**  
Институт проблем переработки углеводородов  
СО РАН  
ул. Нефтезаводская, 54  
644040 Омск  
**Россия (Russia)**  
**Fax:** +7 3812 646 156  
**E-mail:** [kriajev@incat.okno.ru](mailto:kriajev@incat.okno.ru)

**Ламберова Анна Александровна**  
**Anna A. Lamberova**  
Бийский технологический институт (филиал)  
Алтайского государственного технического  
университета им. И.И. Ползунова  
ул. Трофимова, 27  
659305 Бийск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 3854 252 488  
**Fax:** +7 3854 252 486  
**E-mail:** [chance@bti.secna.ru](mailto:chance@bti.secna.ru)

**Ламберова Марина Эдуардовна**  
**Marina E. Lamberova**  
Бийский технологический институт (филиал)  
Алтайского государственного технического  
университета им. И.И. Ползунова  
ул. Трофимова, 27  
659305 Бийск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 3854 252 488  
**Fax:** +7 3854 252 486  
**E-mail:** [chance@bti.secna.ru](mailto:chance@bti.secna.ru)

**Ларина Татьяна Викторовна**  
**Tatiana V. Larina**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**Fax:** +7 383 330 8056  
**E-mail:** [larina@catalysis.nsk.su](mailto:larina@catalysis.nsk.su)

**Ларичев Юрий Васильевич**  
**Yurii V. Larichev**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 383 334 1771  
**Fax:** +7 383 330 8056  
**E-mail:** [larichev@catalysis.nsk.su](mailto:larichev@catalysis.nsk.su)

**Лебедева Марина Валерьевна**  
**Marina V. Lebedeva**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**Fax:** +7 383 330 8056  
**E-mail:** [Obsession@ngs.ru](mailto:Obsession@ngs.ru)

**Лермонтов Анатолий Сергеевич**  
**Anatoly S Lermontov**  
Институт нефтехимического синтеза  
им. А.В. Топчиева РАН  
Ленинский пр., 29  
119991 Москва  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 095 955 4271  
**E-mail:** [anatoly@zlatko.com.ru](mailto:anatoly@zlatko.com.ru)

**Лысова Анна Александровна**  
**Anna A. Lysova**  
Международный томографический центр СО РАН  
ул. Институтская, 3А  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 383 333 3561  
**Fax:** +7 383 333 1399  
**E-mail:** [lysova@tomo.nsc.ru](mailto:lysova@tomo.nsc.ru)

**Магаев Олег Валерьевич**  
**Oleg V. Magaev**  
Томский государственный университет  
634050 Томск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 3822 420 386  
**Fax:** +7 3822 529 585  
**E-mail:** [mov\\_26@mail.ru](mailto:mov_26@mail.ru)

**Мазов Илья Николаевич**  
**Ilya N. Mazov**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 383 330 8765  
**Fax:** +7 383 330 8056  
**E-mail:** [mazov@catalysis.nsk.su](mailto:mazov@catalysis.nsk.su)

**Малышева Марина Александровна**  
**Marina A. Malisheva**  
Томский государственный университет  
ул. Елизаровых, 2  
634050 Томск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 3822 426 312  
**Fax:** +7 3822 258 457  
**E-mail:** [kas854@mail.ru](mailto:kas854@mail.ru)

**Мамаш Елена Александровна**  
**Elena A. Mamash**  
Тувинский институт комплексного освоения  
природных ресурсов СО РАН  
Интернациональная, 117-а  
667000 Кызыл  
**Россия (Russia)**  
**E-mail:** [m\\_elena@rambler.ru](mailto:m_elena@rambler.ru)

**Маркова Марина Викторовна**  
**Marina V. Markova**  
Иркутский институт химии  
им. А. Е. Фаворского СО РАН  
ул. Фаворского, 1  
664033 Иркутск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 3952 422 409  
**Fax:** +7 3952 511 926  
**E-mail:** [morozova@iriioch.irk.ru](mailto:morozova@iriioch.irk.ru)

**Мастюнина Тамара Николаевна**  
**Tamara N. Mastyunina**  
Институт нефтехимического синтеза  
им. А.В. Топчиева РАН  
Ленинский пр., 29  
119991 Москва  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 095 955 4271  
**E-mail:** [tretjakov@ips.ac.ru](mailto:tretjakov@ips.ac.ru)

**Матвеев Андрей Викторович**  
**Andrey V. Matveev**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 383 339 7315  
**Fax:** +7 383 330 8056  
**E-mail:** [matveev@catalysis.nsk.su](mailto:matveev@catalysis.nsk.su)

**Матвеева Лариса Михайловна**  
**Larisa M. Matveeva**  
Новосибирский государственный университет  
ул. Пирогова 20/2  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 383 339 7256  
**E-mail:** [mlar@gorodok.net](mailto:mlar@gorodok.net)

**Матус Екатерина**  
**Ekaterina V. Matus**  
Институт катализа им. Борескова СО РАН  
пр. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 383 330 6219  
**Fax:** +7 383 330 8056  
**E-mail:** [matus@catalysis.nsk.su](mailto:matus@catalysis.nsk.su)

**Махаматханов Рустам Азимжанович**  
**Rustam A. Makhmatkhanov**  
Институт нефтехимии и катализа РАН  
гр. Октября, 141  
450075 Уфа  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 3472 312 750  
**Fax:** +7 3472 312 750  
**E-mail:** [rest@mail.ru](mailto:rest@mail.ru)

**Махинова Юлия Валерьевна**  
**Yulya V. Mahinova**  
Институт проблем переработки углеводородов  
СО РАН  
ул. Нефтезаводская, 54  
644040 Омск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 3812 670 314  
**Fax:** +7 3812 646 156  
**E-mail:** [mahinova5@mail.ru](mailto:mahinova5@mail.ru)

**Махоткина Ольга Андреевна**  
**Olga A. Makhotkina**  
Институт катализа им. Борескова СО РАН  
пр. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 383 333 1617  
**Fax:** +7 383 330 8056  
**E-mail:** [Selena142@ngs.ru](mailto:Selena142@ngs.ru)

**Мезенцева Наталья Васильевна**  
**Natalia V. Mezentseva**  
Институт катализа им. Борескова СО РАН  
пр. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 383 330 6681  
**Fax:** +7 383 330 8056  
**E-mail:** [mnv@catalysis.nsk.su](mailto:mnv@catalysis.nsk.su)

**Мельгунов Максим Сергеевич**  
**Maxim S. Mel'gunov**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 383 330 9255  
**Fax:** +7 383 330 8056  
**E-mail:** [max@catalysis.nsk.su](mailto:max@catalysis.nsk.su)

**Мельгунова Елена Александровна**  
**Elena A. Mel'gunova**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 383 330 9255  
**Fax:** +7 383 330 8056  
**E-mail:** [melena@catalysis.nsk.su](mailto:melena@catalysis.nsk.su)

**Михайлова Ольга Александровна**  
**Olga A. Mikhaylova**  
Институт химии и химической технологии СО РАН  
пр. К. Маркса, 42  
660049 Красноярск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 3912 439 431  
**Fax:** +7 3912 439 431  
**E-mail:** [mikhaylovaolgaa@mail.ru](mailto:mikhaylovaolgaa@mail.ru)

**Мичурин Евгений Максимович**  
**Evgeny M. Michurin**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Академика Лаврентьева, 5  
630099 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 383 330 7670  
**Fax:** +7 383 330 8056  
**E-mail:** [mitch@catalysis.nsk.su](mailto:mitch@catalysis.nsk.su)

**Мишаков Илья Владимирович**  
**Ilya V. Mishakov**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 383 339 7435  
**Fax:** +7 383 330 8056  
**E-mail:** [mishakov@catalysis.nsk.su](mailto:mishakov@catalysis.nsk.su)

**Молина Ирина Юрьевна**  
**Irina Yu. Molina**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 383 330 6300  
**Fax:** +7 383 330 8056  
**E-mail:** [molina@catalysis.nsk.su](mailto:molina@catalysis.nsk.su)

**Мороз Элла Михайловна**  
**Ella M. Moroz**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 383 330 63 00  
**Fax:** +7 383 330 8056  
**E-mail:** [Ella.Moroz@catalysis.nsk.su](mailto:Ella.Moroz@catalysis.nsk.su)

**Мохначук Олег Виталиевич**  
**Oleg V. Mokhnachuk**  
Институт физической химии  
им. Л.В. Писаржевского НАН Украины  
пр. Науки, 31  
03039 Киев  
**Украина (Ukraine)**  
**E-mail:** [Olegmvpost@ukr.net](mailto:Olegmvpost@ukr.net)

**Нартова Анна Владимировна**  
**Anna V. Nartova**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 383 339 7264  
**Fax:** +7 383 330 8056  
**E-mail:** [nartova@catalysis.nsk.su](mailto:nartova@catalysis.nsk.su)

**Нецкина Ольга Владимировна**  
**Olga V. Netskina**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 383 330 7458  
**Fax:** +7 383 330 8056  
**E-mail:** [netskina@catalysis.nsk.su](mailto:netskina@catalysis.nsk.su)

**Николаева Ольга Ивановна**  
**Olga I. Nikolaeva**  
Ивановский государственный химико-  
технологический университет  
пр.Ф. Энгельса, 7  
153000 Иваново  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 0932 416 693  
**Fax:** +7 0932 416 693  
**E-mail:** [onik@isu.ru](mailto:onik@isu.ru)

**Обухов Яков Валерьевич**  
**Yakov V. Obuhov**  
Институт химии и химической технологии СО РАН  
пр. К. Маркса 42  
660049 Красноярск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 3912 239 221  
**Fax:** +7 3912 238 658  
**E-mail:** [kuzpn@icct.ru](mailto:kuzpn@icct.ru)

**Овчинникова Елена Викторовна**  
**Elena V. Ovchinnikova**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**Fax:** +7 383 330 8056  
**E-mail:** [ava@ngs.ru](mailto:ava@ngs.ru)

**Омарова Айжан**  
**Aujan Omarova**  
Институт органического катализа и электрохимии  
им. Д.В. Сокольского, пр. Кунаева, 142  
480100 Алматы  
**Казахстан (Kazakhstan)**  
**Tel.:** +7 3272 916 826  
**Fax:** +73272 915 722  
**E-mail:** [orgcat@nursat.kz](mailto:orgcat@nursat.kz)

**Ордабаева Айгуль Танирбергеновна**  
**Augul T. Ordabaeva**  
Институт органического синтеза и углехимии  
Республики Казахстан, ул. Алиханова, 1  
470038 Караганда  
**Казахстан (Kazakhstan)**  
**Tel.:** 83212 434 199  
**Fax:** 83212 413 865  
**E-mail:** [470000@krg.kazpost.kz](mailto:470000@krg.kazpost.kz)

**Осипова Ольга Львовна**  
**Olga L. Osipova**  
Казанский государственный университет  
ул. Кремлевская, 18  
420008 Казань  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 8432 315 309  
**E-mail:** [ool1979@mail.ru](mailto:ool1979@mail.ru)

**Пажетнов Егор Михайлович**  
**Egor M. Pajetnov**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 383 339 7110  
**Fax:** +7 383 330 8056  
**E-mail:** [gosha@catalysis.nsk.su](mailto:gosha@catalysis.nsk.su)

**Пак Юлия Робертовна**  
**Juliya R. Pak**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**Fax:** +7 383 330 8056  
**E-mail:** [luly\\_pak@gorodok.ru](mailto:luly_pak@gorodok.ru)

**Панкина Галина Викторовна**  
**Galina V. Pankina**  
Московский государственный университет  
им. М.В. Ломоносова  
Ленинские горы, 1  
119992 Москва  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 095 939 1671  
**Fax:** +7 095 932 8846  
**E-mail:** [chem@kge.msu.ru](mailto:chem@kge.msu.ru)

**Пархоменко Ксения Викторовна**  
**Ksenia V. Parkhomenko**  
Российский государственный университет нефти  
и газа им. И.М. Губкина  
Ленинский пр., 65  
119991 Москва  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 095 930 9075  
**Fax:** +7 095 930 9003  
**E-mail:** [inorchem@gubkin.ru](mailto:inorchem@gubkin.ru)

**Пахманова Ольга Анатольевна**  
**Olga A. Pakhmanova**  
Институт нефтехимического синтеза  
им. А.В. Топчиева РАН  
Ленинский пр., 29  
119991 Москва  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 095 954 2275  
**Fax:** +7 095 954 4798  
**E-mail:** [olga\\_pakhmanova@front.ru](mailto:olga_pakhmanova@front.ru)

**Пахомов Николай Александрович**  
**Nikolai A. Pakhomov**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 383 330 9453  
**Fax:** +7 383 330 8056  
**E-mail:** [pakhomov@catalysis.nsk.su](mailto:pakhomov@catalysis.nsk.su)

**Пашигрева Анастасия Викторовна**  
**Anastasia V. Pashigreva**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 383 339 7315  
**Fax:** +7 383 330 8056  
**E-mail:** [apmail@ngs.ru](mailto:apmail@ngs.ru)

**Пелевина Наталья Геннадьевна**  
**Nataliay G. Pelevina**  
ДГП "ВНИИцветмет"  
ул. Промышленная, 1  
492020 Усть-Каменогорск  
**Казахстан (Kazakhstan)**  
**Tel.:** +7 3232 491 405  
**Fax:** +7 3232 473 771  
**E-mail:** [vcm\\_onti@ukg.kz](mailto:vcm_onti@ukg.kz)

**Пелипенко Владимир Валерьевич**  
**Vladimir V. Pelipenko**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 383 330 9109  
**Fax:** +7 383 330 8056  
**E-mail:** [pelipenk@catalysis.ru](mailto:pelipenk@catalysis.ru)

**Полещук Любовь Сергеевна**  
**Lyubov S. Poleschuk**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 383 330 9682  
**Fax:** +7 383 330 8056  
**E-mail:** [poleschuk@catalysis.nsk.su](mailto:poleschuk@catalysis.nsk.su)

**Проскура Александр Геннадьевич**  
**Alexandr G. Proskura**  
Институт проблем переработки углеводородов  
СО РАН  
ул. Нефтезаводская, 54  
644040 Омск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 381 2 673 334  
**Fax:** +7 381 2 646 156  
**E-mail:** [belyi@incat.okno.ru](mailto:belyi@incat.okno.ru)

**Протасова Ольга Владимировна**  
**Olga Vladimirovna Protasova**  
Институт проблем переработки углеводородов  
СО РАН  
ул. Нефтезаводская, 54  
644040 Омск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 3812 672 616  
**Fax:** +7 3812 646 156  
**E-mail:** [protasova@incat.okno.ru](mailto:protasova@incat.okno.ru)

**Пылинина Анна**  
**Anna Pylinina**  
Российский университет дружбы народов  
ул. Миклухо-Маклая, 6  
115408 Москва  
**Россия (Russia)**  
**E-mail:** [pylinina@list.ru](mailto:pylinina@list.ru)

**Рабчевский Евгений Владимирович**  
**Eugene V. Rabchevskiy**  
Институт химии и химической технологии СО РАН  
пр. К. Маркса, 42  
660049 Красноярск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 3912 439 431  
**Fax:** +7 3912 439 431  
**E-mail:** [rabchev@icct.ru](mailto:rabchev@icct.ru)

**Решетников Сергей Иванович**  
**Sergei I. Reshetnikov**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 383 333 1618  
**Fax:** +7 383 330 8056  
**E-mail:** [reshet@catalysis.nsk.su](mailto:reshet@catalysis.nsk.su)

**Рыжова Нина Дмитриевна**  
**Nina D. Ryzhova**  
Институт проблем переработки углеводородов  
СО РАН  
ул. Нефтезаводская, 54  
644040 Омск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 3812 672 275  
**Fax:** +7 3812 646 156  
**E-mail:** [ninaryzhova@mail.ru](mailto:ninaryzhova@mail.ru)

**Сабирова Залия Амировна**  
**Zaliya A. Sabirova**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 383 330 8356  
**Fax:** +7 383 330 8056  
**E-mail:** [sabirova@catalysis.nsk.su](mailto:sabirova@catalysis.nsk.su)

**Садовская Екатерина Михайловна**  
**Ekaterina M. Sadovskaya**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 383 330 8679  
**Fax:** +7 383 330 8056  
**E-mail:** [sadovsk@catalysis.nsk.su](mailto:sadovsk@catalysis.nsk.su)

**Садыков Владислав Александрович**  
**Vladislav A. Sadykov**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 383 330 8763  
**Fax:** +7 383 330 8056  
**E-mail:** [sadykov@catalysis.nsk.su](mailto:sadykov@catalysis.nsk.su)

**Садыков Радик Равкатович**  
**Radik R. Sadykov**  
ОАО «Волжский научно-исследовательский  
институт переработки углеводородного сырья»  
ул. Н. Ершова, 35а  
420045 Казань  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 8432 721 716  
**Fax:** +7 8432 764 093  
**E-mail:** [vniius@tbit.ru](mailto:vniius@tbit.ru)

**Саметова Анна Александровна**  
**Anna A. Sametova**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 383 339 7315  
**Fax:** +7 383 3 303 056  
**E-mail:** [annasam@ngs.ru](mailto:annasam@ngs.ru)

**Сарсекова Асем Талдыбаевна**  
**Asem T. Sarsekova**  
ДГП Институт химических наук им. А.Б. Бектурова  
РГП ЦХТИ МОН  
Алматы  
**Казахстан (Kazakhstan)**  
**Tel.:** +7 3272 915 305  
**E-mail:** [kkairati@mail.ru](mailto:kkairati@mail.ru)

**Семиколенов Сергей Владимирович**  
**Sergey V. Semikolenov**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 383 330 8056  
**Fax:** +7 383 330 8056  
**E-mail:** [sersem@catalysis.nsk.su](mailto:sersem@catalysis.nsk.su)

**Симонов Александр Николаевич**  
**Alexander N. Simonov**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7383 330 7563  
**Fax:** +7 383 330 8056  
**E-mail:** [san@catalysis.ru](mailto:san@catalysis.ru)

**Симонова Марина Владимировна**  
**Marina V. Simonova**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 383 3306063  
**Fax:** +7 383 330 8056  
**E-mail:** [smv@catalysis.nsk.su](mailto:smv@catalysis.nsk.su)

**Слободянюк Ирина Олеговна**  
**Irina O. Slobodyanyuk**  
Институт физической химии  
им. Л.В. Писаржевского НАН Украины  
пр. Науки, 31  
03039 Киев  
**Украина (Ukraine)**  
**E-mail:** [anikira@yandex.ru](mailto:anikira@yandex.ru)

**Смирнова Марина Юрьевна**  
**Marina Yu. Smirnova**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 383 330 9827  
**Fax:** +7 383 330 8056  
**E-mail:** [msmars@mail.ru](mailto:msmars@mail.ru)

**Снытников Валерий Николаевич**  
**Valery N. Snytnikov**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 383 339 7308  
**Fax:** +7 383 330 8056  
**E-mail:** [snyt@catalysis.nsk.su](mailto:snyt@catalysis.nsk.su)

**Снытников Павел Валерьевич**  
**Pavel V. Snytnikov**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 383 330 9789  
**Fax:** +7 383 330 8056  
**E-mail:** [pvsnyt@catalysis.nsk.su](mailto:pvsnyt@catalysis.nsk.su)

**Снытнникова Ольга Александровна**  
**Olga A. Snyutnikova**  
Международный томографический центр СО РАН  
ул. Институтская, 3А  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 383 330 3136  
**Fax:** +7 383 333 1399  
**E-mail:** [koa@tomo.nsc.ru](mailto:koa@tomo.nsc.ru)

**Собянин Владимир Александрович**  
**Vladimir A. Sobyenin**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7383 334 4306  
**Fax:**  
**E-mail:** [sobyenin@catalysis.nsk.su](mailto:sobyenin@catalysis.nsk.su)

**Соколова Валентина Владимировна**  
**Valentina V. Sokolova**  
Ивановский Государственный химико-  
технологический университет  
пр.Ф.Энгельса д.7  
153000 Иваново  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 0932 416 693  
**Fax:** +7 0932 416 693  
**E-mail:** [kobuko@isuct.ru](mailto:kobuko@isuct.ru)

**Сотенко Мария Владимировна**  
**Maria V. Sotenko**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**Fax:** +7 383 330 8056  
**E-mail:** [sotenko@gorodok.net](mailto:sotenko@gorodok.net)

**Стадниченко Андрей Иванович**  
**Andrey I. Stadnichenko**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 383 339 7110  
**Fax:** +7 383 330 8056  
**E-mail:** [stad@catalysis.nsk.su](mailto:stad@catalysis.nsk.su)

**Староконь Евгений Владимирович**  
**Evgeny V. Starokon**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 383 330 9607  
**Fax:** +7 383 330 8056  
**E-mail:** [starokon@catalysis.nsk.su](mailto:starokon@catalysis.nsk.su)

**Сходкина Ирина**  
**Irina Shodkina**  
Институт проблем химической физики РАН  
пр. Академика Семёнова, 5  
142432 Черноголовка  
**Россия (Russia)**  
**E-mail:** [ishodkina@mail.ru](mailto:ishodkina@mail.ru)

**Сычева Галина Александровна**  
**Galina A. Sycheva**  
Институт химии силикатов  
им. И.В. Гребенщикова РАН  
Одоевского 24, корпус 2  
199155 Санкт-Петербург  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 812 351 0829  
**Fax:** +7 812 351 0811  
**E-mail:** [Sycheva\\_galina@mail.ru](mailto:Sycheva_galina@mail.ru)

**Татарина Инна Валерьевна**  
**Inna V. Tatarinova**  
Иркутский институт химии им. А.Е. Фаворского  
СО РАН  
ул. Фаворского, 1  
664033 Иркутск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 3952 422 409  
**Fax:** +7 3952 511 926  
**E-mail:** [morozova@irioc.irk.ru](mailto:morozova@irioc.irk.ru)

**Титков Александр Игоревич**  
**Alexander I. Titkov**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 383 330 9255  
**Fax:** +7 383 330 8056  
**E-mail:** [Titkov@catalysis.nsk.su](mailto:Titkov@catalysis.nsk.su)

**Толмачева Елена Андреевна**  
**Elena A. Tolmacheva**  
Институт проблем переработки углеводородов  
СО РАН  
ул. Нефтезаводская, 54  
644040 Омск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 3812 673 334  
**Fax:** +7 3812 646 156  
**E-mail:** [Lena2000@usa.com](mailto:Lena2000@usa.com)

**Трусова Елена Алексеевна**  
**Elena A. Trusova**  
Институт нефтехимического синтеза  
им. А.В. Топчиева РАН  
Ленинский пр., 29  
119991 Москва  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 095 954 2275  
**E-mail:** [trusova@ips.ac.ru](mailto:trusova@ips.ac.ru)

**Удовиченко Владимир**  
**Vladimir Udovichenko**  
Институт физической химии  
им. Л.В. Писаржевского НАН Украины  
пр. Науки, 31  
03039 Киев  
**Украина (Ukraine)**  
**E-mail:** [udavch@ukr.net](mailto:udavch@ukr.net)

**Утелбаева Акмарал Болысбековна**  
**Akmaral B. Utelbaeva**  
ДГП Институт химических наук  
им. А.Б. Бектурова РГП ЦХТИ МОН  
Алматы  
**Казахстан**  
**Tel.:** +7 3272 91 5305  
**E-mail:** [kkairati@mail.ru](mailto:kkairati@mail.ru)

**Файнгольд Евгений Ефимович**  
**Evgeny E. Faingold**  
Институт проблем химической физики РАН  
пр. Академика Семёнова, 5  
142432 Черноголовка  
**Россия (Russia)**  
**E-mail:** [fevgeny@mail.ru](mailto:fevgeny@mail.ru)

**Федорова Анна Александровна**  
**Anna A. Fedorova**  
Московский государственный университет  
им. М.В. Ломоносова, Ленинские Горы  
123060 Москва  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 095 939 2870  
**E-mail:** [fedorova@inorg.chem.msu.ru](mailto:fedorova@inorg.chem.msu.ru)

**Фенелонов Владимир Борисович**  
**Vladimir B. Fenelonov**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 383 330 9255  
**Fax:** +7 383 330 8056  
**E-mail:** [fenelon@catalysis.nsk.su](mailto:fenelon@catalysis.nsk.su)

**Фесик Елена Валерьевна**  
**Elena V. Fesik**  
Самарский государственный аэрокосмический  
университет им. Академика С.П. Королева  
Московское шоссе, 34  
443086 Самара  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 8462 674 413  
**Fax:** +7 8462 348 756  
**E-mail:** [chem@ssau.ru](mailto:chem@ssau.ru)

**Фитерер Елена Петровна**  
**Elena P. Fiterer**  
Томский Политехнический университет  
пр. Ленина, 30  
634050 Томск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 3822 564 049  
**E-mail:** [FITERER2000@yandex.ru](mailto:FITERER2000@yandex.ru)

**Холдеева Оксана Анатольевна**  
**Oxana A. Kholdeeva**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 383 330 0573  
**Fax:** +7 383 330 8056  
**E-mail:** [khold@catalysis.nsk.su](mailto:khold@catalysis.nsk.su)

**Холодович Алеся Николаевна**  
**Alessia N. Kholodovich**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**Fax:** +7 383 330 8056  
**E-mail:** [spa@catalysis.nsk.su](mailto:spa@catalysis.nsk.su)

**Хохлов Алексей Юрьевич**  
**Alexei Yu. Khokhlov**  
ООО "АЛВИГО-М"  
Шоссе Энтузиастов, 38  
111123 Москва  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 095 232 1465  
**Fax:** +7 095 232 1465  
**E-mail:** [akhokhlov@newmail.ru](mailto:akhokhlov@newmail.ru)

**Чернавский Петр Александрович**  
**Petr A. Chernavskii**  
Московский государственный университет  
им. М.В. Ломоносова, Ленинские горы, 1  
119992 Москва  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 095 939 1671  
**Fax:** +7 095 932 8846  
**E-mail:** [chern@kge.msu.ru](mailto:chern@kge.msu.ru)

**Черных Игорь Геннадьевич**  
**Igor G. Chernykh**  
Институт вычислительной математики и  
математической геофизики СО РАН  
пр. Академика Лаврентьева, 6  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 905 954 3819  
**E-mail:** [djkite@ngs.ru](mailto:djkite@ngs.ru)

**Чжу Денис Петрович**  
**Denis P. Chzhu**  
Институт проблем переработки углеводородов  
СО РАН, ул. Нефтезаводская, 54  
644040 Омск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 3812 662 365  
**Fax:** +7 3812 646 156  
**E-mail:** [doronin@incat.okno.ru](mailto:doronin@incat.okno.ru)

**Чуканова Ольга Михайловна**  
**Olga M. Chukanova**  
Институт проблем химической физики РАН  
пр. Академика Семёнова 5  
142432 Черноголовка  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 096 522 1131  
**E-mail:** [chukan@cat.icp.ac.ru](mailto:chukan@cat.icp.ac.ru)

**Шалагина Анастасия Евгеньевна**  
**Anastasia E. Shalagina**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 383 339 7315  
**Fax:** +7 383 339 7352  
**E-mail:** [shalagin@catalysis.nsk.su](mailto:shalagin@catalysis.nsk.su)

**Шамрай Дарья Викторовна**  
**Darya V. Shamrai**  
ООО "Корнинг СНГ"  
Биржевая ул., 4  
199034 Санкт-Петербург  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 812 329 2074  
**Fax:** +7 812 329 2061  
**E-mail:** [chamraidv@corning.com](mailto:chamraidv@corning.com)

**Шамсиев Равшан Сабитович**  
**Ravshan S. Shamsiev**  
Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова  
пр. Вернадского, 86  
119571 Москва  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 095 434 8141  
**E-mail:** [shamsiev@pisem.net](mailto:shamsiev@pisem.net)

**Шевляков Федор Борисович**  
**Boris F. Shevlyakov**  
Башкирский государственный университет  
ул. Фрунзе, 32  
450074 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 3472 236 608  
**Fax:** +7 3472 236 701  
**E-mail:** [sfb1980@mail.ru](mailto:sfb1980@mail.ru)

**Шевченко Елена Алексеевна**  
**Elena A. Shevchenko**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 383 339 7315  
**Fax:** +7 383 339 7352  
**E-mail:** [chunga\\_changa@ngs.ru](mailto:chunga_changa@ngs.ru)

**Шефер Кристина Ивановна**  
**Kristina I. Shefer**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 383 330 6300  
**Fax:** +7 383 330 8056  
**E-mail:** [tenth@gorodok.net](mailto:tenth@gorodok.net)

**Шляпин Дмитрий Андреевич**  
**Dmitry A. Shlyapin**  
Институт проблем переработки углеводородов  
СО РАН  
ул. Нефтезаводская, 54  
644040 Омск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 3812 672 275  
**Fax:** +7 3812 646 156  
**E-mail:** [dmitry\\_shlyapin2@mail.ru](mailto:dmitry_shlyapin2@mail.ru)

**Шляхова Елена Валентиновна**  
**Elena V. Shlyakhova**  
Институт неорганической химии  
им. А.В. Николаева СО РАН  
пр. Академика Лаврентьева, 3  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 383 330 5352  
**E-mail:** [spectrum@che.nsk.su](mailto:spectrum@che.nsk.su)

**Шмотин Виктор Сергеевич**  
**Victor S. Shmotin**  
Томский государственный университет  
пр. Ленина, 36  
634050 Томск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 3822 420 386  
**Fax:** +7 3822 529 585  
**E-mail:** [simpler@ngs.ru](mailto:simpler@ngs.ru)

**Штерцер Наталья Владимировна**  
**Nataliya V. Shtertser**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**Fax:** +7 383 330 8056

**Шутилов Алексей Александрович**  
**Alexei A. Shutilov**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
Новосибирский государственный технический университет,  
пр. К. Маркса, 20  
630092 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 3832 308762  
**Fax:** +7 383 330 8056  
**E-mail:** [zenk@catalysis.nsk.su](mailto:zenk@catalysis.nsk.su)

**Юмашев Владимир Витальевич**  
**Vladimir V. Yumashev**  
Институт химии и химической технологии СО РАН  
ул. Карла Маркса, 42  
660049 Красноярск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 9232 837 126  
**Fax:** +7 3912 439 431  
**E-mail:** [lionvovan@mail.ru](mailto:lionvovan@mail.ru)

**Ясенева Полина Михайловна**  
**Polina M. Yaseneva**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 383 330 7672  
**Fax:** +7 383 330 8056  
**E-mail:** [polyasn@yandex.ru](mailto:polyasn@yandex.ru)

**Яшник Светлана Анатальевна**  
**Svetlana A. Yashnik**  
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН  
пр. Академика Лаврентьева, 5  
630090 Новосибирск  
**Россия (Russia)**  
**Tel.:** +7 383 330 7670  
**Fax:** +7 383 339 7352  
**E-mail:** [Yashnik@catalysis.nsk.su](mailto:Yashnik@catalysis.nsk.su)

## CONTENT

<b>LECTURES</b> .....	4
<b>L-1 <u>Собянин В.А., Снытников П.В.</u></b> ВОДОРОДНАЯ ЭНЕРГЕТИКА И ТОПЛИВНЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ .....	5
<b>L-2 <u>Исмагилов З.Р.</u></b> МИКРОРЕАКТОРЫ В ХИМИИ И КАТАЛИЗЕ. СИНТЕЗ МИКРО- СТРУКТУРИРОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ВОДОРОДНОЙ ЭНЕРГЕТИКИ .....	6
<b>L-3 <u>Данилова И.Г., Паукштис Е.А.</u></b> ПРИМЕНЕНИЕ ИК-СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ СВОЙСТВ ПОВЕРХНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ И МЕХАНИЗМОВ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ .....	7
<b>L-4 <u>Wagner J.B.</u></b> TRANSMISSION ELECTRON MICROSCOPIC CHARACTERISATION OF CATALYSTS .....	9
<b>L-5 <u>Пахомов Н. А.</u></b> СОВРЕМЕННЫЕ ТЕНДЕНЦИИ В ОБЛАСТИ РАЗВИТИЯ НАУЧНЫХ ОСНОВ ПРИГОТОВЛЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ .....	11
<b>L-6 <u>Фенелонов В. Б.</u></b> ТИПОВЫЕ МЕХАНИЗМЫ ФОРМИРОВАНИЯ ТЕКСТУРЫ КАТАЛИЗАТОРОВ .....	13
<b>L-7 <u>Трусова Е.А., Лунин В.В.</u></b> КАТАЛИЗАТОРЫ НА ОСНОВЕ МЕЗОПОРИСТЫХ МЕТАЛЛ-СИЛИКАТОВ, ПРИГОТОВЛЕНИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА .....	15
<b>L-8 <u>Криворучко О.П., Ларина Т.В.</u></b> ПОСТ-СИНТЕТИЧЕСКОЕ МОДИФИЦИРОВАНИЕ HZSM-5 ДВУХЗАРЯДНЫМИ КАТИОНАМИ: МОЛЕКУЛЯРНЫЙ ДИЗАЙН И НЕОЖИДАННЫЕ ФОРМЫ СТАБИЛИЗАЦИИ $M^{2+}$ В КАНАЛАХ ЦЕОЛИТА .....	17
<b>L-9 <u>Мороз Э. М.</u></b> ПРИМЕНЕНИЕ МОДЕЛЬНЫХ КРИВЫХ РАДИАЛЬНОГО РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОННОЙ ПЛОТНОСТИ (РРЕП) КАК МЕТОД ПОЛНОЙ ХАРАКТЕРИЗАЦИИ ФАЗОВОГО СОСТАВА И ИЗУЧЕНИЯ ЛОКАЛЬНОЙ СТРУКТУРЫ .....	19
<b>L-10 <u>Решетников С.И.</u></b> АВТОМАТИЗАЦИЯ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ РАСЧЕТОВ .....	21
<b>L-11 <u>Садовская Е.М.</u></b> КИНЕТИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ .....	23
<b>L-12 <u>Elokhin V.I.</u></b> SIMULATION OF CATALYTIC PROCESSES OVER SUPPORTED NANOPARTICLES .....	25
<b>L-13 <u>Kholdeeva O.A.</u></b> CATALYSIS FOR FINE CHEMISTRY: CHALLENGES AND OPPORTUNITIES .....	26

<b>L-14 Коваленко Г.А.</b> БИОКАТАЛИЗАТОРЫ И РЕАКТОРЫ ДЛЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ БИОТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ.....	27
<b>L-15 Снытников В.Н.</b> СИНТЕЗ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ДОПЛАНЕТНЫХ ЭТАПАХ ЭВОЛЮЦИИ .....	29
<b>L-16 Климов О.В., Ечевский Г.В.</b> ПРОБЛЕМЫ И ПРИОРИТЕТЫ РОССИЙСКОГО НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕГО КОМПЛЕКСА И НОВЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОСОРТНЫХ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ.....	31
<b>L-17 Андрушкевич Т.В.</b> ДИЗАЙН ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ СЕЛЕКТИВНОГО ОКИСЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В КАРБОНОВЫЕ КИСЛОТЫ.....	33
<b>L-18 Демидов М.Б.</b> ОСНОВЫ ЗАЩИТЫ ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ .....	
<b>L-19 Зибарева И.В., Круковская Н.В., Филатова Л.С.</b> БАЗЫ ДАННЫХ CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE ДЛЯ СПЕЦИАЛИСТОВ В ОБЛАСТИ КАТАЛИЗА .....	35
<b>L-20 Добрынкин Н. М.</b> ДИЗАЙН ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ ПРОЦЕССОВ ОЧИСТКИ ПРОМЫШЛЕННЫХ СТОЧНЫХ ВОД.....	37
<b>L-21 Садыков В. А.</b> НОВЫЕ ПЕРСПЕКТИВНЫЕ ПРОЦЕССЫ ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕЗ - ГАЗА ПРИ МАЛЫХ ВРЕМЕНАХ КОНТАКТА.....	39
<b>L-22 Кузнецов В. Л.</b> ПРИНЦИПЫ РАЗРАБОТКИ КАТАЛИЗАТОРОВ СИНТЕЗА НАНОТРУБОК И ВОЛОКОН УГЛЕРОДА И НИТЕВИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ КАРБИДА КРЕМНИЯ .....	41
<b>L-23 Загребельный С. Н.</b> ДИЗАЙН БИОКАТАЛИЗАТОРОВ МЕТОДАМИ МОЛЕКУЛЯРНОЙ ЭВОЛЮЦИИ .....	43
<b>Полецук Л.С. - Практикум</b> СТРАТЕГИЯ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ ИНТЕЛЛЕКТУАЛЬНОЙ СОБСТВЕННОСТИ В КОММЕРЧЕСКОЙ ДЕЯТЕЛЬНОСТИ. ....	44
<b>Верниковская Н. В., Малоземов Ю. В. – Практикум</b> ПРАКТИКУМ «КОМПЬЮТЕРНЫЙ КУРС ПО РАСЧЕТУ ПРОЦЕССОВ В НЕПОДВИЖНОМ СЛОЕ КАТАЛИЗАТОРА».....	46
<b>ORAL PRESENTATIONS.....</b>	48
<b>O-1 Maniecki T.P., Gebauer D., Jozwiak W.K.</b> THE EFFECT OF ACTIVE PHASE (Ru, Rh, Pd, Au, Ni) AND SUPPORT (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> , TiO <sub>2</sub> , Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CeO <sub>2</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) ON CATALYST Me/SUPPORT ACTIVITY IN PARTIAL OXIDATION OF METHANE .....	49

<b>O-2</b>	<b><u>Weiping Wang, G. Lu</u></b> EFFECTS OF LANTHANUM ON CATALYTIC PROPERTIES OF BIMETALLIC Ni-Fe CATALYSTS FOR HYDROGEN GENERATION VIA ETHANOL PARTIAL OXIDATION.....	51
<b>O-3</b>	<b><u>Ruszel M., Grzybowska B., Gressel I., Klisinska A.</u></b> Au/M <sup>II</sup> Cr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> SPINELS AS CATALYSTS IN OXIDATION OF CO AND C <sub>3</sub> HYDROCARBONS.....	54
<b>O-4</b>	<b><u>Батгүев Л.Ч., Кузнецова Т.Г., Садыков В.А., Мороз Э.М., Рогов В.А., Коломийчук В.Н., Курина Л.Н.</u></b> СТРУКТУРНАЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СО НА ЗАМЕЩЕННЫХ МАНГАНИТАХ ЛАНТАНА.....	56
<b>O-5</b>	<b><u>Вовк Е.И., Нартова А.В., Смирнов М.Ю., Мороз Б.Л., Пыряев П.А., Бухтияров В.И.</u></b> ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ СТАБИЛЬНОСТИ КЛАСТЕРОВ ЗОЛОТА В МОДЕЛЬНЫХ СИСТЕМАХ Au/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> И Au/Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	58
<b>O-6</b>	<b><u>Стадниченко А.И., Боронин А.И.</u></b> ИССЛЕДОВАНИЕ КИСЛОРОДНЫХ ФОРМ НА ПОВЕРХНОСТИ МАССИВНОГО ЗОЛОТА МЕТОДОМ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ.....	60
<b>O-7</b>	<b><u>Бреева Н.В., Жаворонкова К.Н.</u></b> ГОМОМОЛЕКУЛЯРНЫЙ ИЗОТОПНЫЙ ОБМЕН В МОЛЕКУЛАХ СО НА РОДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ .....	62
<b>O-8</b>	<b><u>Иванова Ю.А., Пинаева Л.Г., Садовская Е.М., Кузнецова Т.Г., Садыков В.А.</u></b> ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА НА Pt/(Ce <sub>0.5</sub> Zr <sub>0.5</sub> )- xLa <sub>x</sub> O <sub>2-y</sub> КАТАЛИЗАТОРЕ .....	64
<b>O-9</b>	<b><u>Bergwerff J. A., van de Water L.G.A., Visser T., de Jong K.P., Weckhuysen B.M.</u></b> CONTROLLING THE DISTRIBUTION OF H <sub>2</sub> PMo <sub>11</sub> CoO <sub>40</sub> <sup>5-</sup> INSIDE CoMo-AL <sub>2</sub> O <sub>3</sub> CATALYST BODIES USING SPATIALLY RESOLVED SPECTROSCOPIC TECHNIQUES .....	66
<b>O-10</b>	<b><u>Ларичев Ю.В., Мороз Б.Л., Бухтияров В.И.</u></b> ИЗУЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СОСТОЯНИЯ РУТЕНИЯ В КАТАЛИЗАТОРАХ Ru/MO <sub>x</sub> (MO <sub>x</sub> = MgO, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> ) МЕТОДОМ РФЭС .....	68
<b>O-11</b>	<b><u>Lysova A.A., Koptuyug I.V., Kulikov A.V., Kirillov V.A., Sagdeev R.Z., Parmon V.N.</u></b> NMR IMAGING AS A METHOD TO STUDY CATALYSTS AND CATALYTIC PROCESSES <i>IN SITU</i> .....	70
<b>O-12</b>	<b><u>Nartova A.V., Kvon R.I., Beck I.E., Loginov B.A.1, Bukhtiyarov V.I.</u></b> NEW MODEL SUPPORTED OXIDE CATALYSTS SUITABLE FOR STM / XPS STUDIES .....	72
<b>O-13</b>	<b><u>Мезенцева Н.В., Садыков В.А., Бедило А.Ф., Володин А.М.</u></b> ИСПОЛЬЗОВАНИЕ АНИОН-РАДИКАЛОВ O <sub>2</sub> <sup>-</sup> В КАЧЕСТВЕ ТЕСТОВ ДЛЯ ХАРАКТЕРИЗАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА ЦИРКОНИЯ.....	74
<b>O-14</b>	<b><u>Зюзин Д. А., Черепанова С. В., Мороз Э. М., Садыков В. А.</u></b> МОДЕЛИРОВАНИЕ НАНОСТРУКТУРНЫХ ОБРАЗОВАНИЙ В ОКСИДЕ ЦИРКОНИЯ.....	76

<b>О-15 <u>Проскура А.Г.</u>, Белый А.С.</b> ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА НАНЕСЕННОГО МЕТАЛЛИЧЕСКОГО КАТАЛИЗАТОРА НА ПРИМЕРЕ СИСТЕМЫ Pt-Re/ $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	78
<b>О-16 <u>Пелипенко В.В.</u>, Хасин А.А., Зайковский В.И., Кочубей Д.И., Юрьева Т.М.</b> ОБРАТИМЫЕ ИЗМЕНЕНИЯ СТРУКТУРЫ Cu/ZnO КАТАЛИЗАТОРА СИНТЕЗА МЕТАНОЛА, НАБЛЮДАЕМЫЕ МЕТОДАМИ NREM И EXAFS.....	80
<b>О-17 Ковтунов К. В.</b> ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ МАССОПЕРЕНОСА В ПЕРЕСЕКАЮЩИХСЯ КАНАЛАХ И МИКРОРЕАКТОРАХ МЕТОДОМ <sup>1</sup> H ЯМР ТОМОГРАФИИ.....	82
<b>О-18 Мохначук О. В.</b> СТРУКТУРНЫЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ АЛЮМОПАЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОКСИДОВ АЗОТА МЕТАНОМ .....	84
<b>О-19 <u>Chytil S.</u>, <u>Vollebek E.</u>, <u>Glomm W. R.</u>, <u>Walmsley J.</u>, <u>Sjoblom J.</u>, <u>Blekkann A.</u></b> PLATINUM NANOPARTICLES ENCAPSULATED IN MESOPOROUS SILICA: PREPARATION, CHARACTERISATION AND CATALYTIC ACTIVITY .....	86
<b>О-20 <u>Yashnik S.A.</u>, <u>Anufrienko V.F.</u>, <u>Tsykoza L.T.</u>, <u>Ismagilov Z.R.</u></b> CATALYTIC PROPERTIES AND ELECTRONIC STRUCTURE OF COPPER IONS IN Cu-ZSM-5 .....	88
<b>О-21 <u>Мазов И. Н.</u>, <u>Кузнецов В. Л.</u></b> НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ СИНТЕЗА НИТЕВИДНЫХ КРИСТАЛЛОВ (ВИСКЕРОВ) КАРБИДА КРЕМНИЯ.....	90
<b>О-22 <u>Talwalkar S.S.</u>, <u>Mahajani S.M.</u></b> MODIFIED ION EXCHANGE RESIN CATALYST FOR THE HYDRATION OF OLEFINS .....	92
<b>О-23 <u>Холодович А.Н.</u>, <u>Симонов П.А.</u>, <u>Романенко А.В.</u></b> ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ АДСОРБИРОВАННЫХ ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ Pt НА СОСТОЯНИЕ ФАЗЫ МЕТАЛЛА В КАТАЛИЗАТОРАХ Pt/C .....	93
<b>О-24 <u>Dyatlova Yu.N.</u>, <u>Tikhov S.F.</u>, <u>Kuz'min A.E.</u>, <u>Kurkin V.I.</u>, <u>Sadykov V.A.</u>, <u>Slivinsky E.V.</u>, <u>Bogolepova E.I.</u>, <u>Tsybulya S.V.</u>, <u>Kalinkin A.V.</u>, <u>Fenelonov V.B.</u>, <u>Mordovin V.P.</u>, <u>Salanov A.N.</u>, <u>Zaikovskii V.I.</u></b> CATALYSTS FOR FISCHER-TROPSCH SYNTHESIS: HYDROGENATED ZrFe, ENCAPSULATED IN ALUMINA CONTAINING MATRICES .....	95
<b>О-25 <u>Аптикашева А.Г.</u>, <u>Ламберов А.А.</u>, <u>Егорова С.Р.</u>, <u>Злевин О.В.</u></b> ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА ГИДРОКСИДОВ АЛЮМИНИЯ, ПОЛУЧЕННЫХ В УСЛОВИЯХ ПРОМЫШЛЕННОГО СИНТЕЗА .....	97
<b>О-26 <u>Белая Л. А.</u>, <u>Доронин В. П.</u>, <u>Сорокина Т. П.</u></b> ВЛИЯНИЕ ПЕПТИЗАЦИИ И СОДЕРЖАНИЯ ГЛИНЫ НА ТЕКСТУРНО – ПРОЧНОСТНЫЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ ГИДРОКСИД АЛЮМИНИЯ - МОНТМОРИЛЛОНИТ .....	100

<b>О-27</b> <b><u>Горбатенко Ю.А.</u>, Первова И.Г., Липунов И.Н., Вишневская Г.П., Первова З.Г., Маслакова Т.И., Шишмаков А.Б.</b> ДИЗАЙН ТВЕРДОФАЗНЫХ ЖЕЛЕЗОСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ ДЛЯ РЕАКЦИЙ ОКИСЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ СУБСТРАТОВ ..102	
<b>О-28</b> <b><u>Шалагина А. Е.</u>, Подъячева О. Ю., Шикина Н. В., Охлопкова Л. Б., Лисицын А. С., Ушаков В. А., Зайковский В. И., Исмагилов З. Р.</b> СИНТЕЗ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОВОЛОКОН ДЛЯ КАТОДОВ ТОПЛИВНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ.....104	
<b>О-29</b> <b><u>Klisinska A.</u>, Samson K., Kotarba A., Gressel I., Grzybowska-Świerkosz B.</b> THE POSITIVE AND NEGATIVE EFFECTS OF POTASSIUM ADDITIVE ON CATALYTIC PROPERTIES IN OXIDATIVE DEHYDROGENATION OF LOWER ALKANES ON VO <sub>x</sub> / OXIDE SUPPORTS CATALYSTS .....106	
<b>О-30</b> <b><u>Арзуманов С.С.</u>, Решетников С.И., Степанов А.Г.</b> ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА Н/D ОБМЕНА В ПРОПАНЕ НА ЦЕОЛИТЕ H-ZSM-5 МЕТОДОМ <i>IN SITU</i> <sup>1</sup> H ВМУ ЯМР .....108	
<b>О-31</b> <b><u>Мишаков И.В.</u>, Чесноков В.В., Володин А.М., Буянов Р.А., Klabunde K.J.</b> НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ VO <sub>x</sub> /MgO ДЛЯ РЕАКЦИИ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ ПРОПАНА В ПРИСУТСТВИИ ПАРОВ МОЛЕКУЛЯРНОГО ИОДА.....110	
<b>О-32</b> <b><u>Lloyd R.</u>, Sauer H., Jentoft F. C., Schlogl R.</b> REACTIVITY OF NANOCRYSTALLINE SULFATED ZIRCONIA MODEL THIN FILMS .....112	
<b>О-33</b> <b><u>Hejduk P.</u>, Witko M., Hermann K.</b> THEORETICAL DESCRIPTION OF ACTIVE OXYGEN CENTERS AT THE UNDERCOORDINATED V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (001) SURFACE: AB INITIO DFT CLUSTER STUDIES .....114	
<b>О-34</b> <b>Дедов А.Г., Локтев А.С., <u>Пархоменко К.В.</u>, Тельпуховская Н.О.</b> ПРИРОДА НЕАДДИТИВНОГО ВЛИЯНИЯ ОКСИДА ЦЕРИЯ НА ЭФФЕКТИВНОСТЬ КАТАЛИЗАТОРОВ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ ДИМЕРИЗАЦИИ МЕТАНА .....116	
<b>О-35</b> <b><u>Толмачева Е.А.</u>, Проскура А.Г., Белый А.С.</b> ОПТИМИЗАЦИЯ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИЯХ ПРЕВРАЩЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ .....118	
<b>О-36</b> <b>Шапкин Н.П., Поляков В.Ю., <u>Гардионов С.В.</u>, Добридень С.П., Царев Д.В.</b> ПРИМЕНЕНИЕ ПРИРОДНОГО ЦЕОЛИТА В ПРОЦЕССЕ ТЕРМОКАТАЛИТИЧЕСКОГО КРЕКИНГА ТЯЖЕЛЫХ НЕФТЕПРОДУКТОВ .....120	
<b>О-37</b> <b><u>Matus E.V.</u>, Tsikoza L.T., Ismagilov I.Z., Michurin E.M., Kuznetsov V.V., Rebrov E.V., Ekapture R.P., Kerzhentsev M.A.</b> DEVELOPMENT AND OPTIMIZATION OF TOTAL OXIDATION CATALYSTS FOR MICROSTRUCTURED REACTORS .....122	
<b>О-38</b> <b><u>Шляхова Е.В.</u>, Окотруб А.В., Гусельников А.В., Юданов Н.Ф., Абросимов О.Г.</b> СИНТЕЗ ОДНОСЛОЙНЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБ .....124	

<b>О-39</b> <b>Матвеев А.В., Городецкий В.В.</b> ПРИРОДА ГИСТЕРЕЗИСА, АВТОКОЛЕБАНИЙ И ВОЛН В В РЕАКЦИЯХ NO+CO И CO+O <sub>2</sub> НА ГРАНИ Pd(110).....	126
<b>О-40</b> <b>Саметова А.А., Матвеев А.В., Городецкий В.В.</b> ИССЛЕДОВАНИЕ РОЛИ ПРЕАДСОРБИРОВАННОГО СЛОЯ КИСЛОРОДА И СО НА ГРАНИ Pd(110) В РАЗЛОЖЕНИИ ОКСИДОВ АЗОТА МЕТОДАМИ ТПР И МОЛЕКУЛЯРНЫХ ПУЧКОВ .....	128
<b>О-41</b> <b>Калишин Е.Ю., Гончаренко М.М.</b> КВАНТОМЕХАНИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ МОЛЕКУЛЫ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА С КЛАСТЕРАМИ ПЛАТИНЫ РАЗЛИЧНОЙ КОНФИГУРАЦИИ.....	130
<b>О-42</b> <b>Мамаш Е.А.</b> МОДЕЛИРОВАНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ СИСТЕМ С РАСПРЕДЕЛЕННЫМИ ПАРАМЕТРАМИ: НЕИДЕАЛЬНЫЙ АДСОРБЦИОННЫЙ СЛОЙ КАТАЛИЗАТОРА .....	132
<b>О-43</b> <b>Симонов А.Н., Матвиенко Л.Г., Пестунова О.П., Пармон В.Н.</b> КИНЕТИКА И ПРИРОДА АВТОКАТАЛИТИЧЕСКОГО ХАРАКТЕРА РЕАКЦИИ БУТЛЕРОВА.....	134
<b>О-44</b> <b>Староконь Е.В., Дубков К.А., Пармон В.Н., Панов Г.И.</b> ГАЗОФАЗНОЕ ОКИСЛЕНИЕ ЦИКЛОГЕКСЕНА И ЦИКЛОПЕНТЕНА ЗАКИСЬЮ АЗОТА .....	136
<b>О-45</b> <b>Семиколенов С.В., Дубков К.А., Ечевская Л.Г., Мацько М.А., Бабушкин Д.Э., Староконь Е.В., Бургина Е.Б., Захаров В.А., Панов Г.И.</b> КАРБОКСИДИРОВАНИЕ ЛИНЕЙНЫХ АЛКЕНОВ И ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ .....	138
<b>О-46</b> <b>Симонова М.В., Жижина Е.Г., Русских В.В., Матвеев К.И.</b> ДИЕНОВЫЙ СИНТЕЗ В РАСТВОРАХ Mo-V-ФОСФОРНЫХ ГЕТЕРОПОЛИКИСЛОТ.....	140
<b>О-47</b> <b>Пак Ю.Р., Волкова Г.Г.</b> ИССЛЕДОВАНИЕ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИИ БЕЗГАЛОГЕННОГО КАРБЕНИЛИРОВАНИЯ ДИМЕТИЛОВОГО ЭФИРА В МЕТИЛАЦЕТАТ .....	142
<b>О-48</b> <b>Шмотин В.С., Князев А.С., Водянкина О.В., Саланов А.Н., Боронин А.И., Курина Л.Н.</b> ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИЕ ПРОМОТОРЫ ПРОЦЕССА ПАРЦИАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ .....	144
<b>О-49</b> <b>Князев А.С., Шмотин В.С., Магаева А.А., Боронин А.И., Саланов А.Н., Одегова Г.В., Стоянов Е.С., Водянкина О.В., Курина Л.Н.</b> СОПОСТАВЛЕНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ МЕДИ И СЕРЕБРА В ПРОЦЕССЕ ПАРЦИАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ .....	146

<b>O-50</b> <b><u>Пылинина А.И., Рыжакова Л.Ю.</u></b> ДЕГИДРИРОВАНИЕ И ДЕГИДРАТАЦИЯ БУТАНОЛОВ НА НАТРИЙ-МЕДЬ-ЦИРКОНИЙ-ФОСФАТАХ (NASICON) .....	148
<b>O-51</b> <b><u>Файнгольд Е.Е., Чуканова О.М., Рябенко А.Г., Ушаков Е.Н., Бравая Н.М.</u></b> СТЕРЕОСПЕЦИФИЧЕСКАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПРОПИЛЕНА МЕТАЛЛОЦЕНОВЫМИ КАТАЛИЗАТОРАМИ, АКТИВИРОВАННЫМИ КОМБИНИРОВАННЫМ СОКАТАЛИЗАТОРОМ MAO/ТИБА .....	150
<b>O-52</b> <b><u>Барабанов А.А., Букатов Г.Д., Захаров В.А.</u></b> ЧИСЛО АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ И КОНСТАНТЫ СКОРОСТИ РОСТА ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА НА КАТАЛИЗАТОРАХ НА ОСНОВЕ 2,6- БИС(ИМИНО)ПИРИДИЛЬНОГО КОМПЛЕКСА ЖЕЛЕЗА (II) .....	152
<b>O-53</b> <b><u>Захаров В.П., Мингалеев В. З., Берлин Ал.Ал., Монаков Ю.Б.</u></b> ФОРМИРОВАНИЕ МИКРОГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ЦИГЛЕРА-НАТТА В ТУРБУЛЕНТНЫХ ПОТОКАХ .....	155
<b>O-54</b> <b><u>Patel S.S., Pant K.K.</u></b> THE CATALYTIC PERFORMANCE OF STEAM REFORMING OF METHANOL FOR THE SELECTIVE PRODUCTION OF HYDROGEN OVER ZINC PROMOTED COPPER-ALUMINA CATALYSTS.....	157
<b>POSTER PRESENTATIONS</b> .....	159
<b>P-1</b> <b><u>Śrębowata A., Juszczyk W., Karpiński Z.</u></b> CATALYTIC REMOVAL OF CHLORINE FROM 1,2-DICHLOROETHANE .....	160
<b>P-2</b> <b><u>Bonarowska M., Karpinski Zb.</u></b> HYDRODECHLORINATION OF CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub> (CFC-12) OVER CARBON-SUPPORTED PALLADIUM-GOLD CATALYSTS .....	162
<b>P-3</b> <b><u>Kasza T., Stokłosa A., Zajecki J., Olszewski P.</u></b> THIN TiO <sub>2</sub> FILMS DEPOSITED ON CERAMIC SUPPORTS AS PHOTOCATALYSTS FOR REMOVAL OF OCTANE .....	164
<b>P-4</b> <b><u>Luts T., Klepel O., Papp H.</u></b> IMMOBILIZATION OF SALEN COMPLEXES IN MESOPOROUS MATERIALS.....	166
<b>P-5</b> <b><u>Polychronopoulou K, Bakas T., Efstathiou A.M.</u></b> SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF NOVEL Fe-BASED MIXED METAL OXIDES FOR THE REMOVAL OF H <sub>2</sub> S FROM INDUSTRIAL GAS STREAMS AT LOW TEMPERATURES.....	168
<b>P-6</b> <b><u>Polychronopoulou K., Bakandritsos A., Petridis D. *, Efstathiou A.M.</u></b> HYDROGEN PRODUCTION BY STEAM REFORMING OF PHENOL OVER NOVEL SUPPORTED-Rh AND Fe CATALYSTS .....	170
<b>P-7</b> <b><u>Tabor E., Poltowicz J., Pamin K., Haber J.</u></b> COBALT PORPHYRINS AS CATALYSTS FOR OXIDATION OF CYCLOOCTANE IN LYONS SYSTEM.....	172

<b>P-8</b> <b><u>Yolcular S., Olgun O.</u></b> Pd/TiO <sub>2</sub> COMPOSITE MEMBRANES BY ELECTROLESS PLATING METHOD.....	174
<b>P-9</b> <b><u>Zakirova A., Berezina L., Lermontov A., Mastyunina T., Matyshak V., Burdeynaya T., Tretyakov V.</u></b> SELECTIVE CATALYTIC REDUCTION NO <sub>x</sub> BY PROPANE ON Ni-Cr-OXIDE CATALYSTS.....	176
<b>P-10</b> <b><u>Zhiliang Jin, Gongxuan Lu</u></b> EFFICIENT AND STEADY PHOTOCATALYTIC HYDROGEN EVOLUTION OVER Pt <sup>X</sup> /TiO <sub>2-y</sub> B <sub>y</sub> CATALYSTS FROM THE BITTERN OF SALT LAKES RICH IN BORATE.....	178
<b>P-11</b> <b><u>Znak L., Zielinski J.</u></b> EFFECT OF SUPPORT ON HYDROGEN ADSORPTION ON NICKEL .....	181
<b>P-12</b> <b><u>Абросимов О.Г., Мороз Э.М., Чувилин А.Л.</u></b> ЭЛЕКТРОННАЯ МИКРОТОМОГРАФИЯ – НОВЫЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОСТРАНСТВЕННОГО СТРОЕНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ .....	183
<b>P-13</b> <b><u>Аксенова Т.А., Курочкина О.Ю., Шляпин Д.А.</u></b> ПОЛУЧЕНИЕ МИКРОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ЛИНЕЙНО-ЦЕПНОГО УГЛЕРОДА.....	184
<b>P-14</b> <b><u>Арбузова Н.В., Козлов В.В., Коробицына Л.Л., Ечевский Г.В., Коденев Е.Г., Восмериков А.В.</u></b> ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕГИДРОАРОМАТИЗАЦИИ МЕТАНА НА W/ZSM-5 КАТАЛИЗАТОРАХ.....	186
<b>P-15</b> <b><u>Барбашова П.С., Дроздов В.А., Бельская О.Б., Лихолобов В.А.</u></b> ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ РАЗЛОЖЕНИЯ ГИДРОКСОКОМПЛЕКСОВ ПЛАТИНЫ МЕТОДОМ СТА-МС.....	188
<b>P-16</b> <b><u>Баронская Н.А., Демешкина М.П., Лебедева М.В., Минюкова Т.П.</u></b> МЕДЬСОДЕРЖАЩИЙ КАТАЛИЗАТОР ОДНОСТАДИЙНОЙ ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА .....	190
<b>P-17</b> <b><u>Басова И.А., Лавренов А.В., Финевич В.П., Дуплякин В.К.</u></b> ПРИМЕНЕНИЕ АНИОН-МОДИФИЦИРОВАННОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ ДЛЯ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ БУТЕНОВ В СВЕРХКРИТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ .....	192
<b>P-18</b> <b><u>Биккулов Р.Я., Ахмедьянова Р.А., Егорова С.Р., Ильясов И.Р., Деменьтьева Е.В., Ламберов А.А., Зиятдинов А.Ш.</u></b> ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОДУКТОВ ФЕРРИТООБРАЗОВАНИЯ НА СТАДИИ ТЕМПЕРАТУРНОЙ ОБРАБОТКИ ОКСИДНЫХ ЖЕЛЕЗОКАЛИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЕГИДРИРОВАНИЯ .....	194
<b>P-19</b> <b><u>Бойчук Т.М.</u></b> ЭЛИМИНИРОВАНИЕ ОКСИДА АЗОТА (I) НА ЦЕОЛИТНЫХ И ЦИРКОНИЙОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ .....	196

<b>Р-20</b> <b><u>Верниковский Г.В.</u>, Боброва Л.Н., Золотарский И.А.</b> ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ СИНТЕЗ ГАЗА ИЗ УГЛЕВОДОРОДНОГО ТОПЛИВА .....	198
<b>Р-21</b> <b><u>Ачкасова Е.Ю.</u>, <u>Войтенко Н.Н.</u>, Голованова О.А., Дроздов В.А.</b> ДИСПЕРСИОННЫЙ АНАЛИЗ КАК МЕТОД ИЗУЧЕНИЯ ПРОЦЕССА КРИСТАЛЛИЗАЦИИ МИНЕРАЛООБРАЗУЮЩИХ ФАЗ ПОЧЕЧНЫХ КАМНЕЙ .....	200
<b>Р-22</b> <b><u>Воронова Г.А.</u>, Валднер Георг</b> ФОТОЭЛЕКТРОКАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЭЛЕКТРОВЗРЫВНОГО УЛЬТРАДИСПЕРСНОГО ПОРОШКА TiO <sub>2</sub> В РЕАКЦИИ РАЗЛОЖЕНИЯ ЩАВЕЛЕВОЙ КИСЛОТЫ .....	202
<b>Р-23</b> <b><u>Ворошина О.В.</u>, Пашигрева А.В., Захаров И.И., Старцев А.Н.</b> ТОНКАЯ ОЧИСТКА ГАЗОВЫХ ВЫБРОСОВ ОТ СЕРОВОДОРОДА ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ.....	204
<b>Р-24</b> <b><u>Галяутдинова Р.Р.</u>, Григорьева Н.Г., Кутепов Б.И., Джемилев У.М.</b> ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СОЛЕЙ МЕДИ В ДИМЕРИЗАЦИИ $\alpha$ -МЕТИЛСТИРОЛА .....	206
<b>Р-25</b> <b><u>Глазнева Т.С.</u>, Шмачкова В.П., Симонова Л.Г., Паукштис Е.А.</b> СТЕКЛОТКАНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ – НОВЫЙ КЛАСС КИСЛОТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ. ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕГИДРАТАЦИИ ИЗОПРОПАНОЛА .....	207
<b>Р-26</b> <b><u>Городский С.Н.</u>, Брук Л.Г., Тёмкин О.Н.</b> МОДЕЛИРОВАНИЕ РЕАКЦИИ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО КАРБОНИЛИРОВАНИЯ ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНА В КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ PdI <sub>2</sub> – KI – O <sub>2</sub> .....	209
<b>Р-27</b> <b><u>Губанова Е.Л.</u>, Павлова С.Н., Садыков В.А., Сазонова Н.Н.</b> СЕЛЕКТИВНОЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ МЕТАНА В СИНТЕЗ-ГАЗ НА НАНЕСЕННЫХ СМЕШАННЫХ ОКСИДАХ .....	211
<b>Р-28</b> <b><u>Данилов А.В.</u>, Газизова А.Д., Закумбаева Г.Д.</b> ПРЕВРАЩЕНИЕ Н-ГЕПТАНА НА ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ КТ-22 .....	213
<b>Р-29</b> <b><u>Догадина Н.В.</u>, Саблукова И.В.</b> СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРА ПРОЦЕССА ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ЛЕГКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ .....	215
<b>Р-30</b> <b><u>Долуда В.Ю.</u>, Быков А.В., Лакина Н.В.</b> ИССЛЕДОВАНИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ СВЕРХСШИТОГО ПОЛИСТИРОЛА В СЕЛЕКТИВНОМ ОКИСЛЕНИИ L-СОРБОЗЫ .....	217
<b>Р-31</b> <b><u>Дубов Д.А.</u>, Снытников Влад.Н, Снытников В.Н.</b> МЕТОДИКА ПРИГОТОВЛЕНИЯ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ.....	219
<b>Р-32</b> <b><u>Елецкий П.М.</u>, Фенелонов В.Б., Яковлев В.А.</b> ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СУПЕРМИКРОПОРИСТЫХ УГЛЕЙ ИЗ ОТХОДОВ РАСТЕНИЕВОДСТВА ДЛЯ СОРБЦИИ ВОДОРОДА, МЕТАНА И ДРУГИХ ПРИМЕНЕНИЙ.....	220

<b>Р-33 <u>Жижекун С.В., Буценека Н.В., Чёрная С.С.</u></b> ОКСИСЛЕНИЕ АЛЬДЕГИДА ГИДРОКСИПИВАЛЕВОЙ КИСЛОТЫ МОЛЕКУЛЯРНЫМ КИСЛОРОДОМ В ПРИСУТСТВИИ МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ В ЩЕЛОЧНЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ.....	222
<b>Р-34 <u>Жиловский Г.С.</u></b> СИНТЕЗ КОМПЛЕКСОВ ТИТАНА С N-(3-ТРЕТБУТИЛСАЛИЦИЛИДЕН)АНИЛИНАМИ, СОДЕРЖАЩИМИ ЦИКЛОАЛКИЛЬНЫЕ ЗАМЕСТИТЕЛИ .....	224
<b>Р-35 <u>Завьялова У.Ф., Третьяков В.Ф., Барбашова П.С., Цырульников П.Г.</u></b> ХАРАКТЕРИСТИКА И АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИЯХ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ВЫХЛОПНЫХ ГАЗОВ КАТАЛИЗАТОРОВ Pd-CeO <sub>2</sub> , СИНТЕЗИРОВАННЫХ МЕТОДОМ ГОРЕНИЯ .....	226
<b>Р-36 <u>Ищенко Е.В., Андрушкевич Т.В., Попова Г.Я., Кузнецова А.В., Плясова Л.М.</u></b> ФОРМИРОВАНИЕ MoVTe-ОКСИДНОГО КАТАЛИЗАТОРА В РЕАКЦИИ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО АММОНОЛИЗА ПРОПАНА.....	228
<b>Р-37 <u>Kagyrtanova A.P., Smirnov E.I., Vernikovskaya N.V., Zolotarsky I.A.</u></b> MATHEMATICAL MODELING OF STEAM REFORMING TUBE: SHAPED CATALYST DIMENSION OPTIMIZATION .....	230
<b>Р-38 <u>Канцерова М.Р.</u></b> ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРНО-РАЗМЕРНОГО ФАКТОРА НА КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОБАЛЬТЦИРКОНИЕВЫХ ОКСИДНЫХ НАНОЧАСТИЦ В РЕАКЦИИ ГЛУБОКОГО ОКИСЛЕНИЯ МЕТАНА .....	232
<b>Р-39 <u>Кобраков И.К., Волков А.С., Елисеев О.Л.</u></b> ВЛИЯНИЕ ДАВЛЕНИЯ НА ГРУППОВОЙ И ФРАКЦИОННЫЙ СОСТАВ ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ СИНТЕЗА ФИШЕРА-ТРОПША.....	234
<b>Р-40 <u>Козлов В.В., Арбузова Н.В., Барбашин Я.Е., Коробицына Л.Л., Ечевский Г.В.*, Коденев Е.Г.*, Восмериков А.В.</u></b> ИЗУЧЕНИЕ КОКСООБРАЗОВАНИЯ НА ЦЕОЛИТНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ В ПРОЦЕССЕ ДЕГИДРОАРОМАТИЗАЦИИ МЕТАНА.....	235
<b>Р-41 <u>Комова З.В., Павлов Ю.Л., Хохлов А.Ю., Калинин Ф.В., Павлюк Е.Е.</u></b> ЖЕЛЕЗОХРОМОВЫЙ КАТАЛИЗАТОР КОНВЕРСИИ СО НОВОГО ПОКОЛЕНИЯ. ОСОБЕННОСТИ ПУСКА И ЭКСПЛУАТАЦИИ .....	237
<b>Р-42 <u>Kondrat'eva E.V., Yanko V.S., Tsyganenko A.A.</u></b> THERMODYNAMICS OF ADSORPTION STUDIED BY IR SPECTROSCOPY.....	239
<b>Р-43 <u>Кочнев А.И.</u></b> СИНТЕЗ НОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА НА ОСНОВЕ 2-(N-АРИЛИМИНОМЕТИЛ)ПИРРОЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ ТИТАНА. ....	240
<b>Р-44 <u>Кузин Н.А., Кириллов В.А., Данилова М.М., Сабирова З.А., Рудина Н.А.</u></b> ФОРМИРОВАНИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКАЯ АКТИВНОСТЬ НИКЕЛЕВЫХ АРМИРОВАННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИИ ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНА .	242
<b>Р-45 <u>Ламберова М.Э., Баташов Е.С., Ламберова А.А.</u></b> ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВНОСТИ ИНГИБИТОРА ТРИПСИНА В ЭКСТРАКТАХ СЕМЯН СОИ И СОЕВОГО ШРОТА .....	244

<b>P-46</b> <b>Лермонтов А.С., <u>Мастюнина Т.Н.</u>, Бурдейная Т.Н., Третьяков В.Ф.</b> КАТАЛИТИЧЕСКАЯ КОНВЕРСИЯ ЭТИЛОВОГО СПИРТА В БЕНЗИН .....	246
<b>P-47</b> <b>Макаршин Л.Л., <u>Грибовский А.Г.</u>, Андреев Д.В., Николаева О.И., Пармон В.Н.</b> МИКРОРЕАКТОРЫ ПЛАСТИНЧАТОГО ТИПА: ОСОБЕННОСТИ РЕАКЦИИ ПАРОВОЙ КОНВЕРСИИ МЕТАНОЛА .....	248
<b>P-48</b> <b>Мальчиков Г.Д., <u>Фесик Е.В.</u></b> ПОВЕДЕНИЕ РУТЕНИЕВОЙ КРАСНОЙ В ЩЕЛОЧНОЙ СРЕДЕ В АВТОКЛАВНЫХ УСЛОВИЯХ ПРИ ПОВЫШЕННЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ .....	250
<b>P-49</b> <b><u>Матвеев А.В.</u>, Городецкий В.В., Kees-Jan С.Ј., Bakker J.W., Nieuwenhuys В.Е.</b> ИЗУЧЕНИЕ ПРИРОДЫ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО ОКИСЛЕНИЯ СО НА ГРАНИ Pt(410) МЕТОДАМИ ИЗОТОПНОЙ МЕТКИ <sup>18</sup> O <sub>2</sub> И ТПР .....	252
<b>P-50</b> <b><u>Matus E.V.</u>, Sukhova O.B., Ismagilov I.Z., Michurin E.M., Larina T.V., Keller V., Keller N.</b> METHANE DEHYDROAROMATIZATION ON Mo/ZSM-5 CATALYSTS: STATE OF Mo AND CARBONACEOUS DEPOSITS DURING REACTION.....	254
<b>P-51</b> <b><u>Махаматханов Р.А.</u>, Павлов М.Л., Патрикеев В.А.</b> МЕТОДЫ РЕГУЛИРОВАНИЯ ВТОРИЧНОЙ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ У ГРАНУЛ ЦЕОЛИТОВ ТИПА А БЕЗ СВЯЗУЮЩЕГО .....	256
<b>P-52</b> <b><u>Махинова Ю.В.</u>, Бельская О.Б., Дуплякин В.К.</b> ГИДРОКСОКОМПЛЕКСЫ ПАЛЛАДИЯ КАК ПРЕДШЕСТВЕННИКИ КАТАЛИЗАТОРОВ .....	258
<b>P-53</b> <b><u>Махоткина О.А.</u>, Кузнецова Е.В.</b> НОВЫЙ ПОДХОД К ОЧИСТКЕ ВОДЫ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РЕАКЦИИ ФЕНТОНА .....	260
<b>P-54</b> <b><u>Мельгунова Е.А.</u>, Малышев М.Е., Шмаков А.Н., <u>Мельгунов М.С.</u></b> ИСПОЛЬЗОВАНИЕ СМЕСЕЙ КАТИОННОГО (C <sub>16</sub> H <sub>33</sub> ТАБ) И НЕ ИОННОГО (PLURONIC P123) ПАВ ДЛЯ СИНТЕЗА МЕЗОПОРИСТЫХ МЕЗОФАЗ НА ОСНОВЕ SiO <sub>2</sub> .....	262
<b>P-55</b> <b><u>Михайлова О.А.</u>, Рабчевский Е.В., Титков А.И.</b> СОСТАВ И МОРФОЛОГИЯ УЗКИХ ФРАКЦИЙ ЦЕНОСФЕР ЛЕГУЧИХ ЗОЛ .....	264
<b>P-56</b> <b><u>Michurin E.M.</u>, Kuznetsov V.V., Rybkin I.M.</b> DEVELOPMENT OF LABORATORY EQUIPMENT AND TEST RESULTS OF CATALYTIC ACTIVITY OF MICROREACTOR COMPONENTS.....	266
<b>P-57</b> <b><u>Молина И.Ю.</u>, Плясова Л.М., Гаврилов А.Н., Кустова Г.Н., Рудина Н.А., Цирлина Г.А.</b> ФАЗОВЫЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ В ЭЛЕКТРООСАЖДЕННЫХ НА Pt И Au ОКСОВОЛЬФРАМАТНЫХ ПЛЕНКАХ.....	268
<b>P-58</b> <b>Морозова Л.В., Татарнинова И.В., Петрова О.В., <u>Маркова М.В.</u>, Михалева А.И., Трофимов Б.А.</b> ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕВЫЕ СЕТКИ КАК МАТРИЦЫ ДЛЯ ВЫСОКООСНОВНЫХ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ.....	270

<b>Р-59</b> <b><u>Нецкина О.В.</u>, Симагина В.И., Комова О.В., Алексеев М.В., Стоянова И.В., Генцлер А.Г.</b> РАЗРАБОТКА КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ БОРГИДРИДНЫХ ГЕНЕРАТОРОВ ВОДОРОДА.....	272
<b>Р-60</b> <b><u>Николаева О.И.</u>, Агеева Т.А., Койфман О.И., Курек С.С.</b> ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ СВОБОДНЫХ И ИММОБИЛИЗОВАННЫХ Co(II) и Ni(II) КОМПЛЕКСОВ ПОРФИРИНОВ.....	274
<b>Р-61</b> <b><u>Магаев О.В.</u>, Малышева М.А., Князев А.С., Водянкина О.В.</b> КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ПАРЦИАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ СПИРТОВ НА ОСНОВЕ СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩИХ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ КОМПОЗИТНЫХ СИСТЕМ.....	276
<b>Р-62</b> <b><u>Обухов Я.В.</u>, Федорчак М.А., Казбанова А.В., Надеяев К. В.</b> ИЗОМЕРИЗАЦИЯ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПАРАФИНОВ НА СУЛЬФАТИРОВАННОМ ОКСИДЕ ЦИРКОНИЯ.....	278
<b>Р-63</b> <b><u>Овчинникова Е.В.</u>, Андрушкевич Т.В., Алькаева Е.М.</b> ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ НИКОТИНОВОЙ КИСЛОТЫ ОКИСЛЕНИЕМ $\beta$ -ПИКОЛИНА: ИССЛЕДОВАНИЯ КИНЕТИКИ И МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ.....	280
<b>Р-64</b> <b><u>Овчинникова Е.В.</u>, Бухтиярова Г.А., Чумаченко В.А.</b> КИНЕТИКА ГЛУБОКОГО ОКИСЛЕНИЯ ОКСИ УГЛЕРОДА, БЕНЗОЛА, ТОЛУОЛА И АНИЛИНА НА ПРОМЫШЛЕННЫХ ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ.....	282
<b>Р-65</b> <b><u>Омарова А.А.</u>, Шаповалова Л.Б., Закумбаева Г.Д.</b> КРЕКИНГ О-КСИЛОЛА НА M/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> – КАТАЛИЗАТОРАХ (M= La, Ga, Y), ПРОМОТИРОВАННЫХ ЦЕОЛИТОМ ZSM.....	284
<b>Р-66</b> <b><u>Ордабаева А.Т.</u></b> ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ГИДРОГЕНИЗАЦИИ УГЛЯ И ВЫСОКО-ВЯЗКОЙ НЕФТИ В СРЕДЕ СИНТЕЗ-ГАЗА.....	286
<b>Р-67</b> <b><u>Осипова О.Л.</u>, Зазыбин А.Г., Аристов И.В., Соломонов Б.Н., Соколов Ф.Д., Вэрат А.Ю., Бабашкина М.Г., Забиров Н.Г., Черкасов Р.А.</b> N-ТИОАЦИЛАМИДОФОСФАТНЫЕ КОМПЛЕКСЫ МЕДИ (I) КАК КАТАЛИЗАТОРЫ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И РЕАКЦИИ ПРИСОЕДИНЕНИЯ ТЕТРАХЛОРМЕТАНА К АЛКЕНАМ.....	288
<b>Р-68</b> <b><u>Razhetnov E.M.</u>, Voronin A.I.</b> XPS AND UPS OF FULLERENELIKE CARBON FILMS ON THE Pt(111) SURFACE.....	290
<b>Р-69</b> <b><u>Панкина Г.В.</u>, Чернавский П.А., Khodakov A.Y., Girardon J.S., Лунин В.В.</b> ВЛИЯНИЕ Ru И Re НА РАЗМЕР ЧАСТИЦ Co В Co/SiO <sub>2</sub> КАТАЛИЗАТОРАХ СИНТЕЗА ФИШЕРА-ТРОПША.....	292
<b>Р-70</b> <b><u>Пахманова О.А.</u>, Трусова Е.А., Харьковская Е.М.</b> ЖИДКОФАЗНОЕ ГИДРИРОВАНИЕ ТОЛУОЛА НА МЕЗОПОРИСТЫХ РУТЕНИЙ-ТИТАН-СИЛИКАТАХ.....	295
<b>Р-71</b> <b><u>Рыжова Н.Д.</u>, Цырульников П.Г., Дашук Т.А., Афонсенко Т.Н., Слептерев А.А.</b> ПРИГОТОВЛЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ РАЗЛОЖЕНИЯ МЕТАНА.....	297

<b>Р-72</b> <u>Саметова А.А., Цыбиктаров В.Д., Тапилин В.М., Городецкий В.В.</u> КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКИЕ РАСЧЕТЫ ЭНЕРГИИ СВЯЗИ И ЧАСТОТ КОЛЕБАНИЙ АТОМОВ НАдс НА ГРАНИ Pt(111) МЕТОДОМ DFT .....	299
<b>Р-73</b> <u>Скляр О.П., Черных И.Г., Снытников В.Н.</u> МОДЕЛИРОВАНИЕ «БЕССТЕНОЧНОГО» ГАЗОДИНАМИЧЕСКОГО РЕАКТОРА С ЛАЗЕРНЫМ ВВОДОМ ЭНЕРГИИ .....	301
<b>Р-74</b> <u>Слободянюк И.О., Диденко О.З.</u> СИНТЕЗ НАНОРАЗМЕРНЫХ СИСТЕМ ZnO/MgO И ИХ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА .....	302
<b>Р-75</b> <u>Смирнова М.Ю., Кириллова Н.В., Кузнецова Н.И., Лихолобов В.А.</u> ГИДРОКСИЛИРОВАНИЕ И ОКСИГЕНИРОВАНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ, СОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОПОЛИСОЕДИНЕНИЯ .....	304
<b>Р-76</b> <u>Снытникова О.А., Центалович Ю.П., Симонов А.Н., Пестунова О.П., Пармон В.Н.</u> ВЛИЯНИЯ УФ ОБЛУЧЕНИЯ НА РЕАКЦИИ КАТАЛИТИЧЕСКОГО СИНТЕЗА УГЛЕВОДОВ ИЗ ФОРМАЛЬДЕГИДА .....	306
<b>Р-77</b> <u>Соколова В.В., Шикова Т.Г., Борисов А., Корженевский А.Б., Шапошников Г.П., Майзлиш В.Е., Койфман О.И.</u> ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ СТРУКТУРЫ ПЕРИФЕРИИ ЛИГАНДА НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ КОБАЛЬТОВЫХ КОМПЛЕКСОВ ПОРФИРАЗИНА .....	308
<b>Р-78</b> <u>Сотенко М.В., Баронская Н.А., Минюкова Т.П., Решетенко Т.В., Хасин А.А., Батырев Э.Д.</u> ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И ТЕМПЕРАТУРЫ ВОССТАНОВЛЕНИЯ Cu-Zn-Si КАТАЛИЗАТОРОВ НА ВЕЛИЧИНУ УДЕЛЬНОЙ ПОВЕРХНОСТИ МЕДИ И ЕЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА .....	310
<b>Р-79</b> <u>Сычева Г.А.</u> КАТАЛИЗ ЗАРОЖДЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ ДИСИЛИКАТА ЛИТИЯ В ЛИТИЕВОСИЛИКАТНОЙ СИСТЕМЕ .....	312
<b>Р-80</b> <u>Татарина И.В., Морозова Л.В., Маркова М.В., Михалева А.И., Трофимов Б.А.</u> МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСЫ НА ОСНОВЕ ПОЛИ- N-АЛЛЕНИЛИМИДАЗОЛА .....	314
<b>Р-81</b> <u>Титков А.И., Саланов А.Н., Кошечев С.В., Боронин А.И.</u> ВЛИЯНИЕ РЕКОНСТРУКЦИИ ПОВЕРХНОСТИ НА КИНЕТИКУ РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ СО НА Pd(110) .....	316
<b>Р-82</b> <u>Удовиченко В.В.</u> ОКИСЛЕНИЕ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА НА ФРАКТАЛЬНЫХ ПЛЕНКАХ ОКСИДА МЕДИ, ПОЛУЧЕННЫХ В САМООРГАНИЗУЮЩЕЙСЯ ХИМИЧЕСКОЙ СИСТЕМЕ .....	318
<b>Р-83</b> <u>Утелбаева А.Б., Сарсекова А.Т., Кадирбеков К.А., Конуспаев С.Р.</u> ДЕГИДРИРОВАНИЕ СМЕСИ ЛЕГКИХ АЛКАНОВ В УСЛОВИЯХ НЕСТАЦИОНАРНОСТИ .....	320

<b>P-84</b> <b><u>Федорова А.А., Морозов И.В., Ишмаев Н.М., Любушкин Р.А., Бурдейная Т.Н., Третьяков В.Ф.</u></b> СИНТЕЗ СМЕШАННЫХ ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ РАСПЛАВА НИТРАТА АММОНИЯ .....	323
<b>P-85</b> <b>Черных И.Г.</b> ПРОГРАММНЫЙ ПАКЕТ СНЕМРАК ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЙ ГАЗОВОЙ ДИНАМИКИ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МНОГОПРОЦЕССОРНЫХ ЭВМ.....	325
<b>P-86</b> <b><u>Шамсиев Р.С., Белов А.П.</u></b> ВЛИЯНИЕ СОЛЬВАТНОГО ЛИГАНДА НА МЕХАНИЗМ СИН/АНТИ ИЗОМЕРИЗАЦИИ В ЗАМЕЩЕННЫХ $\eta^3$ -АЛЛИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСАХ ПАЛЛАДИЯ .....	327
<b>P-87</b> <b><u>Шевченко Е.А., Подъячева О.Ю., Немудрый А.П.</u></b> СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ПЕРОВСКИТОВ НА ОСНОВЕ СТРОНЦИЕВОГО КОБАЛЬТИТА.....	328
<b>P-88</b> <b><u>Шефер К.И., Зюзин Д.А., Мороз Э.М., Иванова А.С., Кулько Е.В.</u></b> ЛОКАЛЬНАЯ СТРУКТУРА ПСЕВДОБЕМИТОВ .....	330
<b>P-89</b> <b><u>Шляпин Д.А., Цырульников П.Г., Лихолобов В.А.</u></b> ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ РЕАКЦИИ РАЗЛОЖЕНИЯ МЕТАНА.....	332
<b>P-90</b> <b><u>Шутилов А.А., Зенковец Г.А., Цыбуля С.В., Гаврилов В.Ю., Крюкова Г.Н.</u></b> ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВОК ЦЕРИЯ НА ФОРМИРОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА И ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ ДИОКСИДА ТИТАНА .....	334
<b>P-91</b> <b><u>Юмашев В.В., Титков А.И.</u></b> СОСТАВ, МОРФОЛОГИЯ И МИНЕРАЛЬНЫЕ ВКЛЮЧЕНИЯ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩИХ ЧАСТИЦ ЛЕТУЧИХ ЗОЛ .....	336
<b>P-92</b> <b><u>Ясенева П.М., Павлова С.Н., Садыков В.А., Мороз Э.М., Бургина Е.Б.</u></b> СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИНАРНЫХ ОКСИДОВ ЦЕРИЯ И ЦИРКОНИЯ.....	338
<b>P-93</b> <b><u>Фитерер Е.П., Харжавин И.С., Чумакова А.Н.</u></b> ИССЛЕДОВАНИЕ АКТИВНОСТИ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ЧЕТЫРЁХХЛОРИСТОГО ТИТАНА И АЛЮМИНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ .....	340
ANNOTATIONS .....	342
LIST OF PARTICIPANTS .....	410
CONTENT .....	426

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

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

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

**Abstracts**

Editors: Professor Nikolai A. Pakhomov and Dr. Irina G. Danilova

**Тезисы докладов**

Под общей редакцией к.х.н. Н.А. Пахомова и к.х.н. И.Г. Даниловой

The most of abstracts are published as presented, and all responsibilities we address to the authors. Some abstracts underwent a correction of misprints and rather mild editing procedure.

Compilers: Tatiana V. Zamulina  
Editors: Elena B. Belikova, Elena L. Mikhailenko  
Составитель: Т.В. Замулина  
Редакторы: Е.Б. Беликова, Е.Л. Михайленко

Computer processing of text: Nina F. Poteryaeva  
Компьютерная обработка: Н.Ф. Потеряева

Cover design: Sergey N. Trukhan  
Nina F. Poteryaeva  
Обложка: С.Н. Трухан  
Н.Ф. Потеряева

Disk Maker: Alexey A. Spiridonov  
Составитель диска: А.А. Спиридонов

Disk is prepared and recorded in the Publishing Department  
of the Boreskov Institute of Catalysis SB RAS.  
Novosibirsk 2005

Диск подготовлен и записан в издательском отделе  
Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН.  
Новосибирск 2005 г.

630090 Новосибирск, проспект Академика Лаврентьева, 5