

ГЛИБОКЕ ОКИСНЕННЯ ХЛОРОВМІСНИХ АЛКАНІВ НА ГЕТЕРОГЕННИХ ОКСИДНИХ КАТАЛІЗАТОРАХ

У праці досліджено вплив енергії зв'язку кисню з поверхнею оксидного каталізатора та процесу утворення і розкладу поверхневих хлоридів металів на перебіг реакції глибокого гетерогенно-каталітичного окиснення хлоровмісних алканів. Вивчено вплив кількості атомів хлору в хлоралканах на їх реакційну здатність. Запропоновано каталізатор і умови проведення глибокого гетерогенно-каталітичного окиснення хлоровмісних алканів до CO_2 , HCl , Cl_2 , що може знайти застосування в промисловості при знешкодженні хлорорганічних відходів.

In work influence of connection energy of oxygen with a surface of the oxide catalyst and processes of formation and destruction of superficial metal chlorides on a course of heterogeneous-catalytic oxidation of chlorine-containing alkanes are investigated. Influence of quantity of chlorine atoms in chloroalkanes on their reaction ability is investigated. The catalyst and conditions of carrying out of the deep heterogeneous-catalytic oxidation of chlorine-containing alkanes up to CO_2 , HCl , Cl_2 is offered, that can find an application in the industry at neutralization of chlororganic waste products.

Вступ

Промислове виробництво хлорорганічних сполук безперервно розвивалося протягом останніх 40 років. Світовий обсяг їх виробництва перевищує 30 млн т на рік. Підприємствами хлорорганічного синтезу щорічно у світі виробляється близько 1,5 млн т відходів [1, 2]. Продукти хлорорганічного синтезу, що потрапляють у навколишнє середовище, мають високу токсичність. Зважаючи на складну екологічну ситуацію в Україні і світі, вирішення проблеми знешкодження та кваліфікована переробка відходів промислових виробництв є одним із найголовніших завдань для хімічної науки.

Сьогодні існує багато методів знешкодження і переробки хлорорганічних відходів [1—4]. Основними групами процесів, що використовуються з цією метою, є: дехлорування реагентними методами, хлороліз, процеси піролізу, біотехнологічні методи, процеси гідрогенолізу, окисні методи. Проте реагентні методи вимагають додаткових витрат сировини та, як правило, характеризуються швидким спрацюванням устаткування й утворенням значних кількостей вторинних відходів, які важко утилізуються. Піролітичні методи характеризуються високими енергетичними затратами, витратою дорогих спеціальних матеріалів і низькою селективністю. У той же час коло об'єктів переробки, прийнятних для піролітичного розкладання, порівняно вузьке. У цьому зв'язку спектр застосування цих методів обмежується деякими спеціальними процесами. Основний недолік біотехнологічних методів — їхня низька продуктивність, зумовлена високою стійкістю хлорорганічних сполук до біодеградації. Основна проблема при реалізації процесів гідрогенолізу — дезактивація каталізаторів.

Процеси окиснення хлорвуглеводнів (ХВ) поділяють на процеси спалювання (вогневого знешкодження) і процеси каталітичного окиснення. З погляду сучасних вимог екологічної безпеки і ресурсозбереження процеси спалювання навряд чи можуть бути визнані перспективними. Одним із найбільш перспективних шляхів утилізації відходів хлорорганічних сполук є використання методу глибокого каталітичного окиснення.

Аналіз досліджень та публікацій

Каталітичне окиснення — це одна з найбільш перспективних технологій знешкодження хлоровмісних органічних сполук, яка має ряд важливих переваг перед методами вогневого знешкодження: високий ступінь деструкції відходів, які переробляють, менші капітальні витрати, менша витрата додаткового палива, можливість придушення утворення високотоксичних продуктів типу поліхлордобензодіоксинів і поліхлордифензофуранів у газах, що відходять, м'які умови проведення процесів. Каталітичне окиснення проводиться при значно нижчій (на 500—800 °С) температурі порівняно зі спалюванням, досягаючи при цьому більш високих ступенів перетворення ХВ. Своєю чергою для підтримки порівняно низьких температур процесів каталітичного окиснення (300—550 °С) потрібно значно менше тепла, ніж для процесів вогневого знешкодження. Це дає змогу значно знизити витрати на додаткове паливо або зовсім відмовитися від нього. В останньому випадку економія витрат на процес досягає 40 %. Низькі температури процесів каталітичного окиснення значно сповільнюють процеси корозії, що забезпечує довгострокову роботу устаткування і надає можливість використовувати більш дешеві конструкційні матеріали [1]. В остаточному підсумку, це дає додаткову економію капітальних та експлуатаційних витрат.

Іншим фактором зниження капітальних витрат є висока продуктивність каталітичних процесів. Завдяки цьому необхідний ступінь перетворення відходів забезпечується в менших реакційних об'єктах, що робить установки більш компактними та значно здешевлює їх.

Завдяки легкій керованості, помірності умов і компактності схем процеси каталітичного окиснення можуть набути застосування при створенні мобільних малопродуктивних установок для детоксикації локальних об'єктів забруднення.

Каталітичні системи, що використовуються в процесі каталітичного окиснення хлорвуглеводнів, можна підрозділити на чотири основні групи: благородні метали, прості оксиди, складні оксиди і сольові каталізатори. Типовими каталізаторами першої групи є Pt, Pd, Rh і їхні сплави [4—7]. Широкому використанню платини та інших благородних металів як каталізаторів перешкоджає їхня висока вартість. Тому в усіх випадках намагаються використовувати нанесені каталізатори. Як носії пропонувалися пористі керамічні структури, оксиди алюмінію та кремнію, алюмосилікати, TiO_2 , SnO_2 , MnO_2 , ZrO_2 , Se_2O_3 , цеоліти [1, 6, 7].

Властивості каталізаторів — благородних металів можуть бути модифіковані введенням промотуючих добавок. Є відомості про використання як промоторів металевого хрому, оксидів хрому (III) і заліза (III), оксидів барію, стронцію, лантану, неодиму і їхніх сумішей [1, 3].

До другої групи каталізаторів належать прості оксиди Ru_2O , CoO , Co_2O_3 , Co_3O_4 , SeO_3 , CrO , Cr_2O_3 , V_2O_5 , MoO_3 , Fe_2O_3 , CuO , MnO_2 , NiO , TiO_2 [1, 8]. Більша частина каталізаторів цієї групи характеризується відносно низькою вартістю і високою питомою поверхнею. Це дає змогу використовувати їх як у нанесеному вигляді, так і у вигляді суцільних контактів. Як носії оксидних каталізаторів використовуються оксид алюмінію, оксид кремнію, алюмосилікати, TiO_2 , ZrO_2 , цеоліти [8] тощо.

З достатньою впевненістю можна стверджувати, що носії каталізаторів окиснення, крім функції збільшення активної поверхні, відіграють роль промотуючого фактора. Цей висновок підтверджується помітним інтересом дослідників до каталізаторів третьої групи, яка являє собою складні оксиди. Серед каталізаторів цієї групи зазначимо перовскіти, суміші гідратованих оксидів марганцю і кобальту, змішані оксиди TiO_2 , WO_3 і SiO_2 , нанесені один на одного в різній послідовності, церій-цирконієві змішані оксиди, Y-цеоліти у формах H-Y, Na-Y, Co-Y, Cr-Y, Mn-Y, Ce-Y та інші форми цеолітів, гопкаліт, змішані оксиди хрому, ванадію, марганцю, кобальту, міді, заліза, нанесені на керамічні моноліти, суміш Fe_2O_3+CuO , які вводять у зону реакції у вигляді аерозолу. Складні оксидні каталізатори є або механічними сумішами, або складними кисневмісними сполуками (перовскіти, шпінелі, металзаміщені цеоліти). Останні за комплексом своїх каталітичних властивостей часто виявляються більш ефективними: за рахунок ближньої взаємодії елементів каталітичної системи вдається істотно збільшити такі показники як активність, стабільність, механічну міцність [1, 9, 10].

Із сольових систем, що відносяться до каталізаторів четвертої групи, протестовані хлориди металів $CuCl$, $ZnCl_2$, $FeCl_3$, $MnCl_2$, $CoCl_3$, $SnCl_2$, $NiCl_2$, $SbCl_3$, $MoCl_5$, $CdCl_2$, нанесені на силікагель і промотовані хлоридом калію. Всі ці каталізатори крім $CuCl/KCl/SiO_2$ мають низьку активність і не можуть бути використані для практичних цілей [3].

Як і у випадку вогневого знешкодження, у каталітичних процесах має місце безповоротна втрата вуглецевої складової хлорорганічних сполук і у цьому плані процес вважається ресурсозатратним.

У той же час для методів переробки розведених потоків ХВ це не має великого значення, оскільки абсолютні втрати органічної сировини в цьому випадку невеликі і не варті витрат на концентрування відходів й їхню наступну переробку в цінні органічні продукти.

До каталізаторів і процесів повного окиснення хлорвуглеводнів ставлять ряд вимог, наприклад таких, як: досить висока активність каталізаторів; висока селективність процесів за продуктами повного окиснення, CO_2 , H_2O і HCl ; висока стабільність каталізаторів, їхня низька чутливість до отруєння; легкість і простота регенерації каталізаторів; сталість складу ХВ.

Постановка завдання

Дослідження знешкодження хлоровмісних алканів $C_1—C_2$ в промислових викидах має важливе практичне значення, оскільки саме ці сполуки є основними відходами багатьох хлорорганічних виробництв (наприклад, у процесі промислового одержання 1,2-дихлоретану (ДХЕ) і вінілхлориду (ВХ) тощо).

Тому об'єктом досліджень було обрано такі хлоровмісні алкани $C_1—C_2$: тетрахлорметан (чотирихлористий вуглець (ЧХВ)), гексахлоретан (ГХЕ), 1,2-дихлоретан, 1,1,2-трихлоретан, пентахлоретан. Предметом досліджень став процес глибокого гетерогенно-каталітичного окиснення хлоровмісних алканів на оксидних каталізаторах.

Завдання досліджень полягало у вирішенні таких задач: вивченні залежності швидкості реакції окиснення від енергії зв'язку кисню з поверхнею каталізатора; визначенні впливу перебігу реакції хлорування поверхні оксидного каталізатора та процесу руйнування поверхневих хлоридів на перебіг реакції глибокого гетерогенно-каталітичного окиснення хлоровмісних алканів; вивченні впливу кількості атомів хлору на реакційну здатність хлоралканів в реакціях їх глибокого гетерогенно-каталітичного окиснення; знаходженні активного та стабільно працюючого

катализатора та умов проведення процесу глибокого гетерогенно-каталітичного окиснення хлоралканів до CO_2 , HCl , Cl_2 для їх знешкодження у промислових викидах.

Результати експериментів

Для дослідження перебігу реакції глибокого гетерогенно-каталітичного окиснення хлорвмісних алканів на оксидних катализаторах за модельні молекули хлорвмісних сполук нами було взято тетрахлорметан та гексахлоретан і досліджено їх окиснення на гетерогенних оксидних катализаторах. Каталітичну активність оксидів металів (Fe_2O_3 , CoO , Cr_2O_3 , MnO_2 та CuO) оцінювали в однакових умовах за ступенем перетворення тетрахлорметану (або гексахлоретану) в температурному інтервалі від 150 до 350 °С. При цьому концентрація хлорвуглеводнів в повітрі становила 0,3 об.%, об'ємна швидкість — 180 год⁻¹, об'єм катализатора 5 см³.

Після зіставлення значення енергій зв'язку кисню з поверхнею досліджених катализаторів (взято з літератури) зі ступенями перетворення на них ЧХВ та ГХЕ при температурі 250 °С, до якої, як показали досліди у відсутності катализатора, ЧХВ та ГХЕ практично не окиснюються, стало очевидним (рис. 1), що принцип енергетичної відповідності не виправдовується: оксиди міді, кобальту та марганцю, для яких енергія зв'язку близька до оптимальної 73,9 кДж/г-атом кисню, є менш активні ніж оксид хрому. Було розраховано величини зміни вільної енергії Гіббса цих реакцій при 250 °С і співставлено їх зі ступенем перетворення тетрахлорметану (або гексахлоретану) при цій же температурі (рис. 2, 3).

Видно, що найбільш активним серед оксидів металів є оксид хрому, для якого вільні енергії Гіббса мають невеликі значення, причому для реакції утворення хлориду хрому воно є позитивним, а для окиснення хлориду хрому — негативне, тобто реакція розкладання хлориду хрому є самочинною і переважає. Отже, можна зробити висновок, що активним та стабільним катализатором при окисненні хлорвуглеводнів буде той, для якого процеси розкладу хлоридів на поверхні переважають їх утворенню.

Маючи на меті вивчення впливу кількості атомів хлору на реакційну здатність хлорвуглеводнів у реакціях їх глибокого гетерогенно-каталітичного окиснення, було досліджено окиснення хлоретанів з різною кількістю атомів хлору у молекулі (рис. 4). Реакції проводились на катализаторі $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{A}$, який був найактивнішим при проведенні окиснення тетрахлорметану та гексахлоретану на різних оксидних катализаторах.

На рис. 4 показано, що реакційна здатність хлоретанів зростає в ряду: 1,2-дихлоретан < 1,1,2-три-хлоретан < 1,1,2,2-тетрахлоретан < пентахлоретан.

На основі проведених досліджень з оксидними катализаторами, серед яких найактивнішими були оксиди хрому і кобальту, подальші пошуки активного та стабільно працюючого катализатора, а також оптимальних умов проведення процесу глибокого гетерогенно-каталітичного окиснення хлоралканів було продовжено на більш складних кобальт-мідь-хромових катализаторах. Досліджено реакційні суміші з підвищеним вмістом ЧХВ: від 4,47 до 50 об.%, причому для суміші з вмістом 50 об. % окиснення здійснювалося киснем.

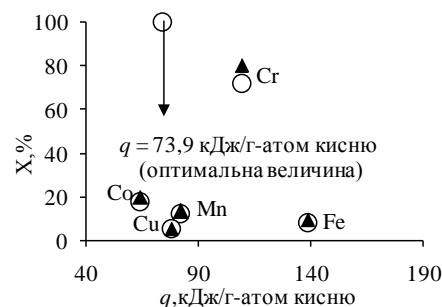


Рис. 1. Залежність ступеня перетворення (X, %) хлорвуглеводнів від енергії зв'язку кисню з поверхнею оксидів (q_s): \circ — тетрахлорметан, \blacktriangle — гексахлоретан (концентрація хлор-вуглеводнів у повітрі 0,3 об.%, об'ємна швидкість — 180 год⁻¹)

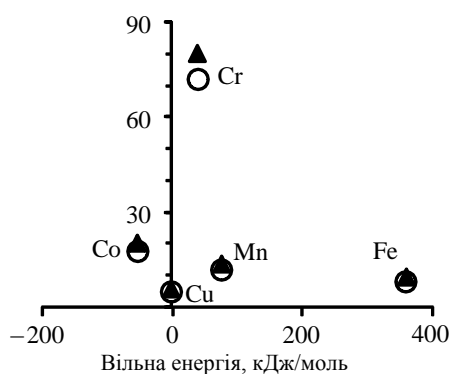


Рис. 2. Залежність ступеня перетворення (X, %) тетрахлорметану (\circ) та гексахлоретану (\blacktriangle) від зміни вільної енергії Гіббса реакції хлорування оксидів металів (концентрація хлорвуглеводнів в повітрі — 0,3 об.%, об'ємна швидкість — 180 год⁻¹)

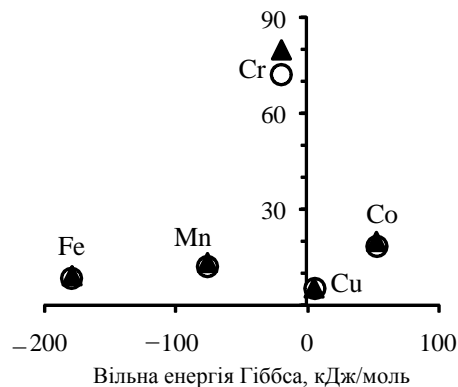


Рис. 3. Залежність ступеня перетворення (X, %) тетрахлорметану (\circ) та гексахлоретану (\blacktriangle) від зміни вільної енергії Гіббса реакції окиснення оксидів металів (концентрація хлорвуглеводнів в повітрі — 0,3 об.%, об'ємна швидкість — 180 год⁻¹)

Результати дослідження окиснення ЧХВ на оксидних кобальт-хром-мідних катализаторах різного складу наведені на рис. 5.

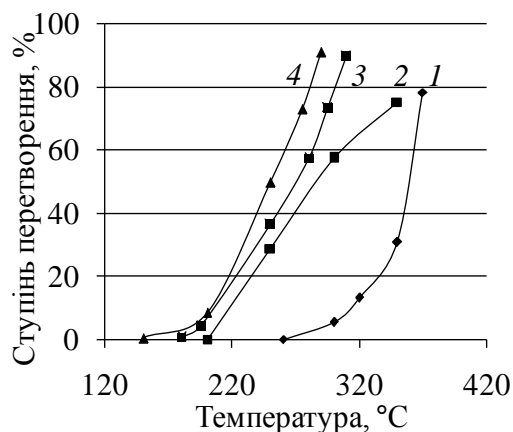


Рис. 4. Порівняння залежності ступенів перетворення хлорвмісних етанів від температури (концентрація хлоретанів у повітрі становила 2,8 об.%, об'ємна швидкість – 390 год⁻¹): 1 — 1,2-дихло-ретан; 2 — 1,1,2-трихлоретан; 3 — 1,1,2,2-тетра-хлоретан; 4 — пентахлоретан

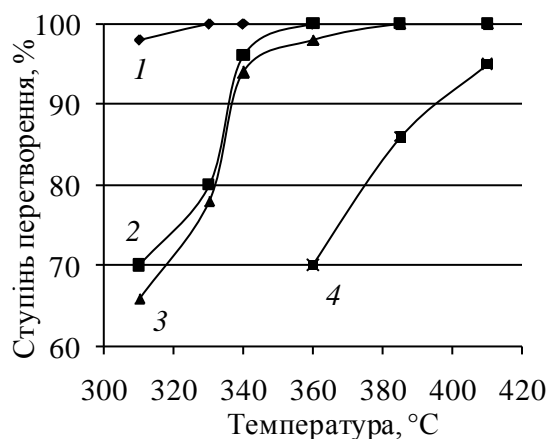


Рис. 5. Залежність ступеня перетворення ЧХВ (концентрація ЧХВ у повітрі 4,47 об.%, об'ємна швидкість 90 год⁻¹) від температури на катализаторах: 1 — CoCrO₄/A (I); 2 — Co₄CuCr₅O₂₀/A (IV); 3 — CoCu₄Cr₅O₂₀/A (III); 4 — CuCrO₄/A (II)

Очевидно, що повне перетворення ЧХВ при вмісті його в повітрі 4,47 об. % досягається на катализаторі (I) при температурі близько 330 °C. Додавання до кобальт-хромової системи хроматів міді не приводить до поліпшення її каталітичних властивостей. Катализатор на основі хромату міді (II) працює гірше, ніж хромат кобальту (I): на катализаторі (II) повне перетворення ЧХВ досягається при температурі більше 400 °C. Продуктами реакції були оксид вуглецю (IV) й хлор, фосген і оксид вуглецю не виявлені. Оскільки кращим із цих катализаторів виявився оксидний кобальт-хромовий катализатор, то подальші дослідження проводилися на цій оксидній системі. Задля визначення оптимальної кількості активного компонента катализатора, що осаджується на носій, проведені досліді з окиснення ЧХВ на катализаторах, що містять 1,2,3,5 мас.% CoCrO₄. Для перевірки роботи катализаторів в умовах з більшим вмістом ЧХВ досліджували суміш, що містить 12 об.% ЧХВ у повітрі. Результати дослідів наведені на рис. 6. Очевидно, що зі збільшенням вмісту активної маси в катализаторі повне окиснення ЧХВ до CO₂ і хлору досягається при більш низьких температурах. Катализатори із вмістом активної маси більше 3 мас.% працюють практично ідентично. Тому в подальших дослідженнях вивчався катализатор 3 мас.% CoCrO₄/A. Дані щодо впливу об'ємної швидкості й температури на ступінь перетворення ЧХВ в оксид вуглецю(IV) і хлор наведені на рис. 7.

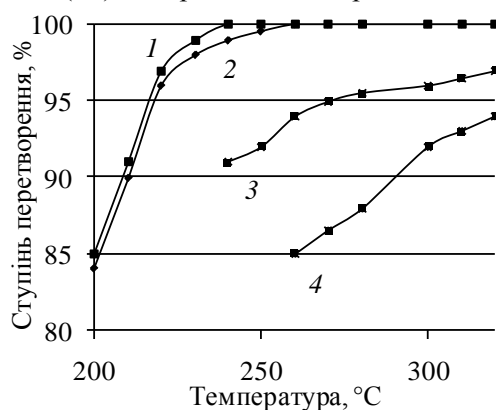


Рис. 6. Залежність ступеня перетворення ЧХВ (концентрація ЧХВ у повітрі — 12 об.%, об'ємна швидкість 360 год⁻¹) від температури на катализаторах з різним вмістом активної маси CoCrO₄/A: 1 — 5 %; 2 — 3 %; 3 — 2 %; 4 — 1 %

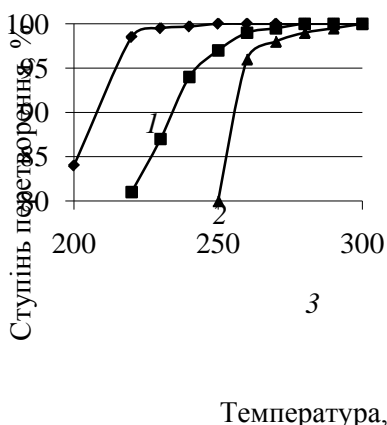


Рис. 7. Залежність ступеня перетворення ЧХВ (концентрація ЧХВ у повітрі — 12 об.%) від температури та об'ємної швидкості на катализаторі 3 мас.% CoCrO₄/A. Об'ємні швидкості, год⁻¹: 1 — 360; 2 — 600; 3 — 900

Очевидно, що на катализаторі 3 мас.% CoCrO₄/A при об'ємній швидкості реакційної суміші 360 год⁻¹ повне перетворення досягається при температурі 240 °C. Підвищення об'ємної швидкості до 900 год⁻¹ зміщує температуру повного перетворення до 280 °C. Результати експериментів з дослідження

залежності ступеня перетворення ЧХВ (4,47 об. % у повітрі) від об'ємної швидкості наведені на рис. 8.

З рисунка очевидно, що повне перетворення ЧХВ до оксиду вуглецю (IV) й хлору при температурі 295 °С може бути досягнуто при об'ємних швидкостях до 1000 год⁻¹. За цих умов зниження активності каталізатора не спостерігалось. Для повного перетворення ЧХВ в оксид вуглецю (IV) й хлор на одну молекулу ЧХВ потрібна одна молекула кисню. Задля перевірки стійкості роботи каталізатора в умовах підвищеного вмісту хлору були проведені досліді з окиснення реакційної суміші складу 50 об.% ЧХВ й 50 об.% O₂. Результати подано на рис. 9.

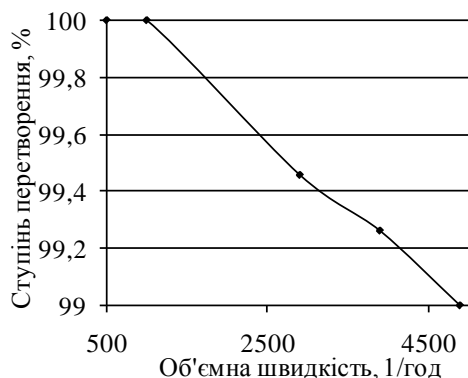


Рис. 8. Залежність ступеня перетворення ЧХВ (концентрація ЧХВ у повітрі 4,47 об. %) при окисненні його на каталізаторі 3 мас. % CoCrO₄/A від об'ємної швидкості при температурі 295 °С

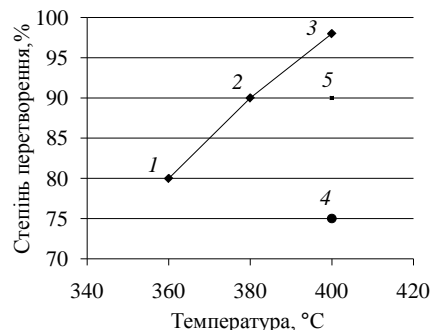


Рис. 9. Залежність ступеня перетворення ЧХВ при окисненні його киснем на каталізаторі 3 мас. % CoCrO₄/A від температури (концентрація ЧХВ у кисні 50 об. %, об'ємна швидкість 90 год⁻¹): точка 4 — після двох годин роботи при 400 °С; точка 5 — проведення реакції після прогріву каталізатора в кисні при 400 °С протягом 2 год

Очевидно, що при температурі 360 °С досягається ступінь перетворення 80 % при об'ємній швидкості 90 год⁻¹. Підвищення температури реакції до 400 °С збільшує ступінь перетворення до 97 %. Однак активність каталізатора падає й через дві години роботи знижується до 80 %. Заміна потоку реакційної суміші на кисень і прогрів каталізатора при 450 °С у ньому протягом двох годин практично повністю відновлює його активність.

Висновки

1. Для хлорорганічних сполук принцип енергетичної відповідності, який полягає в тому, що залежність між енергією зв'язку кисню з поверхнею оксидних каталізаторів та каталітичною активністю оксидів щодо великої кількості процесів окиснення передається графічно вулканоподібною кривою і максимум активності приблизно відповідає половині теплового ефекту каталітичної реакції, не виправдовується.

Присутність атомів хлору в молекулах органічних речовин значно ускладнює процес їх глибокого окиснення порівняно з іншими органічними речовинами, оскільки в продуктах реакції є хлор та хлористий водень. Вони взаємодіють з поверхнею каталізаторів і таким чином поверхня каталізаторів змінює свій склад, а отже й властивості.

2. Результати глибокого окиснення тетрахлорметану та гексахлоретану на оксидах металів показують, що на перебіг реакції впливає не тільки енергія зв'язку кисню з поверхнею каталізатора, а й процес утворення та розкладу хлоридів металів. Активним і стабільним каталізатором при окисненні хлорвуглеводнів буде той, для якого процеси розкладу хлоридів на поверхні переважають їх утворенню.

3. Дослідження залежності швидкості реакції окиснення хлоромісних алканів від кількості атомів хлору у їх складі показали, що чим більше атомів хлору в молекулі, тим більшою є її реакційна здатність при каталітичному перетворенні.

4. Розроблено спосіб утилізації хлорорганічних відходів (C₁—C₂) шляхом їх каталітичного окиснення до діоксиду вуглецю й хлору. Знайдено стійкий у роботі оксидний кобальт-хромовий каталізатор, що не містить у своєму складі благородних металів. Розроблений каталізатор відзначається невеликим вмістом активних компонентів, простий за способом одержання, має достатню активність.

Процес здійснюють при температурах 300—400 °С, об'ємних швидкостях 400—300 год⁻¹ і концентрації відходів у повітрі до 9 об. %. Застосування реакційних сумішей з більш високим вмістом відходів призводить до дезактивації каталізатора.

Для регенерації каталізатора його необхідно прогріти при температурах 400—450 °С у повітрі.

ЛІТЕРАТУРА

1. Занавескин Л. Н., Конорев О. А., Аверьянов В. А. Окислительные методы переработки и детоксикации хлорорганических отходов. Курс на ресурсосбережение и экологическую безопасность // Химическая промышленность. — 2002. — № 2. — С. 1—17.
2. Курта С. А., Закржевський О. Ю., Курта О. С. Вивчення дегідрохлорування хлорорганічних відходів на границі розділу фаз // Фізика і хімія твердого тіла. — 2006. — Т. 7, № 3. — С. 523—526.
3. Занавескин Л. Н., Конорев О. А., Аверьянов В. А. Четыреххлористый углерод. Методы переработки в экологически безопасные продукты и перспективы их развития (обзор) // Химическая промышленность. — 2002. — № 9. — С. 1—18.
4. Musialik-Piotrowska A., Mendyka B. Catalytic oxidation of chlorinated hydrocarbons in two-component mixtures with selected VOCs // Catalysis Today. — 2004. — 90. — P. 139—144.
5. Koye-Golkowska A., Musialik-Piotrowska A., Rutkowski J. D. Oxidation of chlorinated hydrocarbons over Pt-Pd-based catalyst. Part 1. Chlorinated methanes // Catalysis Today. — 2004. — V. 90. — P. 133—138.
6. Pinard L., Mijoin J., Ayrault P., Canaff C., Magnoux P. On the mechanism of the catalytic destruction of dichloromethane over Pt zeolite catalysts // Applied Catalysis B: Environmental. — 2004. — V. 51. — P. 1—8.
7. López-Fonseca R., Gutiérrez-Ortiz J. I., Gutiérrez-Ortiz M. A., González-Velasco J. R. Catalytic oxidation of aliphatic chlorinated volatile organic compounds over Pt/H-BETA zeolite catalyst under dry and humid conditions // Catalysis Today. — 2005. — V. 107—108. — P. 200—207.
8. Kang M., Lee Chang-Ha. Methylene chloride oxidation on oxidative carbon-supported chromium oxide catalyst // Applied Catalysis A: General. — 2004. — 266. — P. 163—172.
9. Gutiérrez-Ortiz J. I., de Rivas B., López-Fonseca R., González-Velasco J. R. Combustion of aliphatic C2 chlorohydrocarbons over ceria-zirconia mixed oxides catalysts // Applied Catalysis A: General. — 2004. — 269. — P. 147—155.
10. Pinard L., Magnoux P., Ayrault P. and Guisnet M. Oxidation of chlorinated hydrocarbons over zeolite catalysts 2. Comparative study of dichloromethane transformation over NaX and NaY zeolites // Journal of Catalysis. — 2004. — V. 221. — P. 662—665.