

ляется 55—62 %-ный водный раствор муравьиной кислоты.

Показатели процесса получения муравьиной кислоты на пилотной установке в оптимальных условиях:

Входная концентрация CH_3OH , об.%6,3—7,0
Выход CH_2O , % 90—92
Выход HCOOH на превращенный формальдегид, %87—88
Выход HCOOH на превращенный метанол, %79—81
Расход CH_3OH на 1 кг 85 %-ной HCOOH , кг0,75—0,80

Результаты испытаний демонстрируют эффективность разработанного способа получения муравьиной кислоты. Данные, полученные на пилотной установке, достаточны для проектирования промышленного процесса. При этом повышение мощности достигается путем увеличения числа трубок при сохранении их конструктивных параметров.

Литература

1. <http://www.ihs.com/products/chemical/planning/ceh/formic-acid.aspx?pu=1&rd=chemihs>
2. Reutemann W., Kieczka H. / Formic Acid. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. 2011.
3. Агуйло А., Хорленко Т. // Нефть, газ, нефтехимия за рубежом. 1980. № 11. С. 104.
4. Патент № 2049770 (РФ). Способ получения муравьиной кислоты / М.Г. Макаренко, Т.В. Андрушкевич, Г.А. Зенковец. 1995.
5. Патент № 2356626 2007 (РФ) Катализатор и способ получения муравьиной кислоты / Т.В. Андрушкевич, Г.Я. Попова, И.А. Золотарский. 2010.
6. Данилевич Е.В., Попова Г.Я., Золотарский И.А., Ермакова А., Андрушкевич Т.В. // Катализ в промышленности. 2010. № 6. С. 15.
7. <http://www.greenchemistry.ru>
8. Кагырманова А.П., Золотарский И.А., Верниковская Н.В., Смирнов Е.И., Кузьмин В.А., Чумакова Н.А. // Теоретические основы химической технологии. 2006. Т. 40. № 2. С. 171.

УДК 54-4 + 547.652.9

СИНТЕЗ 2-МЕТИЛ-1,4-НАФТОХИНОНА (ВИТАМИН К3) С ПРИМЕНЕНИЕМ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ЗОЛОТОСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ В УКСУСНОЙ КИСЛОТЕ И В СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ ДИОКСИДЕ УГЛЕРОДА

© 2013 г. Е.И. Шиманская, В.Ю. Долуда, Э.М. Сульман

Тверской государственный технический университет

Введение

В настоящее время стехиометрическое окисление является основным способом промышленного получения кислородсодержащих соединений в тонком органическом синтезе. Использование дорогих и токсичных окислителей, таких как оксиды марганца, хрома и свинца, перманганаты и бихро-

маты, азотная кислота и др., неизбежно порождает проблему утилизации большого количества отходов. Кроме того, селективность стехиометрического окисления, как правило, невысока, и возникает проблема отделения и утилизации побочных продуктов. Классическим примером такого процесса

Таблица 1

Катализаторы окисления 2-метилнафталина

Каталитические системы	Недостатки
$H_2Cr_2O_7$, H_5IO_6 , $(NH_4)_2S_2O_8$	Токсичные
CeIV, CrVI, CH_3ReO_3	Гомогенные системы, загрязняющие продукт
Растворы фосфорномолибдованадиевых гетерополикислот (ГПК) общей формулы $H_{3+n}PV_nMo_{12-n}O_{40}$	ГПК ядовита
Водные растворы различных солей ГПК состава $Me_zH_{3+n-z}PV_nMo_{12-n}O_{40}$ (z – заряд катиона Me). Реакцию окисления проводят при интенсивном перемешивании фаз в атмосфере инертного газа при 40–70 °С. Достигнут выход 75 %	1. Невысокая избирательность катализатора в целевой реакции. 2. Необходимость использования больших объемов горючего органического растворителя (гексан, петролейный эфир или бензин). 3. Невысокая производительность. 4. Низкая стабильность
Водно-уксуснокислый (10–20 мас.% HOAc) раствор 0,2–0,45 М ГПК или ее кислой соли	Неполное окисление, трудности в разделении фаз, однако катализатор обладает высокой избирательностью
Мезопористый титан-силикат Ti-MMM-2	Большое количество побочных продуктов
Железосодержащий фталоцианин, закрепленный на силикагеле ($FePcS/SiO_2/\check{S}aco$)	Большое количество побочных продуктов

является производство синтетического витамина К3 (2-метил-1,4-нафтохинон, менадион), который широко используется в медицине как препарат для повышения свертываемости крови и обладает более высокой антигеморрагической активностью по сравнению с природными витаминами К1 и К2 [1, 2]. В промышленном масштабе менадион получают путем стехиометрического окисления 2-метилнафталина высокотоксичным оксидом хрома(VI) в серной кислоте с выходом 40–50 %. В этом процессе образуется большое количество хромосодержащих отходов (на 1 кг целевого продукта — 18 кг отходов) [3–5]. Известно большое число катализаторов (табл. 1), применяемых в синтезе менадиона, однако в большинстве своем они характеризуются низкой селективностью (до 40 %), являются токсичными, загрязняют основной продукт и дают большое количество побочных продуктов. Кроме того, они нерентабельны из-за необходимости частой регенерации и больших затрат электроэнергии на под-

держание высоких температур в течение процесса синтеза. Лучше всего себя показали каталитические системы на основе фосфорномолибдованадиевых гетерополикислот, выход основного продукта на них достигает 80 %, однако такие системы тоже имеют ряд недостатков, основным из которых является использование большого количества ядовитой ванадийсодержащей гетерополикислоты [6–9].

Некоторые исследователи предлагают в качестве субстрата использовать 2-метил-1-нафтол [10–12]. Его окисление протекает с высокой селективностью (до 99 %), однако 2-метилнафтол является более дорогим субстратом. Таким образом, необходимым является подбор условий окисления 2-метилнафталина, позволяющих снизить загрязнение окружающей среды.

В данной работе предлагается использовать в качестве окислителя нетоксичный 30 %-ный пероксид водорода, а для предотвращения переокисления использовать наноструктурированные золотые катализаторы, нанесенные на сверхсшитый полистирол (СПС), представляющий собой уникальную полимерную сеть, в которой поры формируются спонтанно в ходе синтеза полимера. В связи с его высокой степенью сшивки (может превышать 100 %), СПС состоит из наноразмерных (2–3 нм) жестких пустот [13]. Его получают путем химического включения

Шиманская Е.И. – аспирант, ст. преподаватель кафедры «Биотехнология и химия» Тверского государственного технического университета. Тел.: (4822) 44-93-17. E-mail: shimanskaya-tstu@yandex.ru

Долуда В.Ю. – канд. хим. наук, доц. той же кафедры того же университета. Тел. тот же. E-mail: doludav@mail.ru

Сулман Э.М. – д-р хим. наук, проф. той же кафедры того же университета. Тел. тот же. E-mail: sulman@online.tver.ru

метиленовых групп между соседними фенильными кольцами в растворенном гомополимере полистирола или гелеобразном поли(стирол-*n*-дивинилбензол)-сополимере в присутствии дихлорэтилена [14]. Кроме того, в работе предпринята попытка замены уксусной кислоты (растворитель) на так называемый «зеленый растворитель» — сверхкритический диоксид углерода, который не вызывает коррозии, не токсичен, не горюч и относительно инертен [15]. Углекислый газ легко отделяется от реагентов и продуктов. Сверхкритическое состояние для CO₂ легко достижимо, так как его критическая температура невысока — всего 304 К [16, 17]. Сверхкритический газ характеризуется более быстрым массовым передвижением по сравнению с традиционными жидкими органическими растворителями [18].

Хотя плотность сжатых газов лишь немного меньше плотности жидкости, по динамической вязкости сжатые газы, скорее, соответствуют нормальному газообразному состоянию. Для сверхкритического газа коэффициент диффузии более чем в десять раз больше, чем для жидкости [19].

Экспериментальная часть

Материалы

Вещества, использованные в экспериментах: сверхсшитый полистирол (Purolite Int. (U.K.) с маркировкой Macronet MN-270), уксусная кислота (ледяная) ГОСТ 61—75, серная кислота (98 %-ная) ГОСТ 2184—77, 2-метилнафталин (98 %-ный, Acros), 2-метил-1-нафтол (98 %-ный, Acros), 2-метил-1,4-нафтохинон (98 %-ный, Acros), пероксид водорода (50 %-ный, ТУ 2611-027-78119972—2011), вода дистиллированная (ГОСТ 6709—72), азот (высший сорт, ГОСТ 9292—94), гелий (ГОСТ 20461—75), перманганат калия (ГОСТ 20490-75). Углекислый газ был приобретен у местного поставщика газа.

Методика некаталитического окисления

Эксперимент проводился следующим образом: в реактор загружали 20 мл уксусной кислоты, 0,1 г 2-метилнафталина (2-метил-1-нафтола), после чего его термостатировали при температуре 95 °С. В ходе эксперимента, длящегося 4—5 ч, в раствор добавляли по 1 мл H₂O₂ каждые 15 мин. При этом через такие же интервалы времени отбирались пробы и проводился их анализ методом газовой хроматографии на хромато-масс-спектрометре Shimadzu-2010 MS.

Методика каталитического окисления

Эксперимент проводился следующим образом: в реактор загружали 20 мл уксусной кислоты, 0,1 г 2-метилнафталина (2-метил-1-нафтола) и 0,05 г катализатора 5 % Au/СПС (сверхсшитый полистирол, формальная степень сшивки 200 %). Реактор термостатировали при заданной температуре (50—100 °С). Каждые 15—30 мин в раствор добавляли по 1 мл H₂O₂. Процесс окисления вели 4—5 ч. В ходе эксперимента каждые 15 мин отбирали пробы и проводили их анализ методом газовой хроматографии на хромато-масс-спектрометре Shimadzu-2010 MS.

Синтез катализаторов

Катализатор Au/СПС получали следующим образом: 3 г полимера пропитывали раствором 0,0623 г HAuCl₄·2H₂O в 8,5 мл тетрагидрофурана по влагоемкости. Образец сушили при 70 °С, затем обрабатывали раствором 0,2 г Na₂CO₃ в 12 мл H₂O и проводили его повторную сушку, после чего отмывали до pH = 7.

Методика окисления

в сверхкритическом диоксиде углерода

Реакцию окисления проводили в периодическом реакторе PARR 4251 (рис. 1) — устройстве, которое

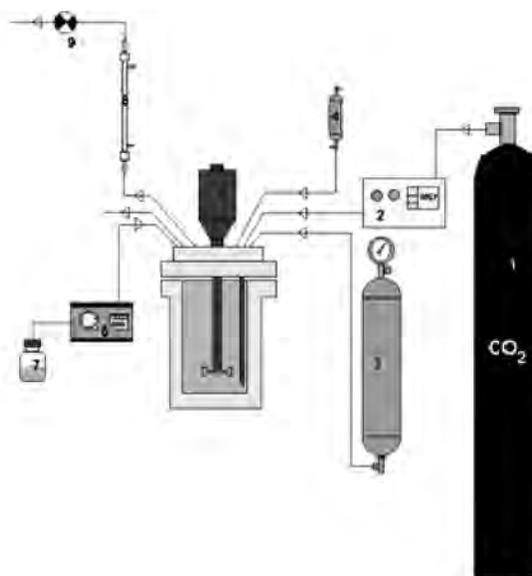


Рис. 1. Схема установки для окисления в растворе сверхкритического диоксида углерода: 1 – баллон с CO₂; 2 – насос для подачи CO₂; 3 – газовая бюретка; 4 – пипетка для жидкости; 5 – реактор высокого давления; 6 – насос для подачи реагентов; 7 – стеклянная бутылка для реагентов; 8 – кулер; 9 – обратный клапан

позволяет контролировать концентрацию субстрата, температуру, давление CO_2 и скорость перемешивания.

Раствор субстрата заданной концентрации в соответствующем растворителе (150 мл) помещали в реактор и подавали CO_2 . Скорость подачи CO_2 контролировали встроенным датчиком расхода. Периодически отбирали пробы реакционной смеси для анализа. Процесс окисления проводили при температуре 50 °С, давлении CO_2 150 бар, концентрации субстрата 0,05 моль/л.

Анализ реакционной смеси

Анализ субстратов и продуктов проводили с помощью хроматографа GC-MS (Shimadzu MS-2010) с капиллярной колонкой HP-1MS (США) длиной 30 м и внутренним диаметром 0,3 мм. Температура термостата 260 °С, температура испарителя 280 °С, время анализа 25 мин, объем выборки 1 мкл. Для определения концентрации промежуточных продуктов была использована калибровка.

Инфракрасная фурье-спектроскопия (ИК) была проведена в специально сконструированной из нержавеющей стали камере высокого давления с давлением до 200 бар при температуре окружающей среды (ИНФРАЛЮМ ФТ02). Ячейка оснащена ИК-кюветами из ZnSe диаметром 10 мм и длиной 25 мм.

Результаты и их обсуждение

Окисление 2-метилнафталина

При окислении 2-метилнафталина в ходе реакции субстрат расходуется на образование 2-метил-1,4-нафтохинона и 2-метил-6,9-нафтохинона (рис. 2); 6-метил-1,4-нафтохинон — неустойчивое соединение, и оно переходит в изомерный метилфталевый ангидрид. 2-Метил-1,4-нафтохинон превращается в 2-метил-2,3-эпоксидигидро-1,4-нафтохинон, а тот в свою очередь — во фталевый ангидрид (важный исходный продукт в производстве различных производных фталевой кислоты, сложных эфиров, фталимида, фталонитрила и др.; конденсацией фталевого ангидрида с фенолами получают красители, например фенолфталеин). Таким образом, процесс является сложным, в ходе него образуется большое количество продуктов переокисления.

Для увеличения селективности процесса по 2-метил-1,4-нафтохинону был использован катализатор, представляющий собой наноструктурированную систему, нанесенную на полимерный носитель. Для

сравнения некаталитического процесса окисления 2-метилнафталина с каталитическим было проведено исследование зависимости выхода основного продукта от времени при различных температурах (рис. 3–6).

Исходя из полученных данных, была определена оптимальная температура процесса — 80 °С, и дальнейшие эксперименты проводились при этой температуре.

Максимальный выход 2-метил-1,4-нафтохинона при некаталитическом окислении составил 39 %, в то время как при каталитическом окислении он достиг 58 % (табл. 2).

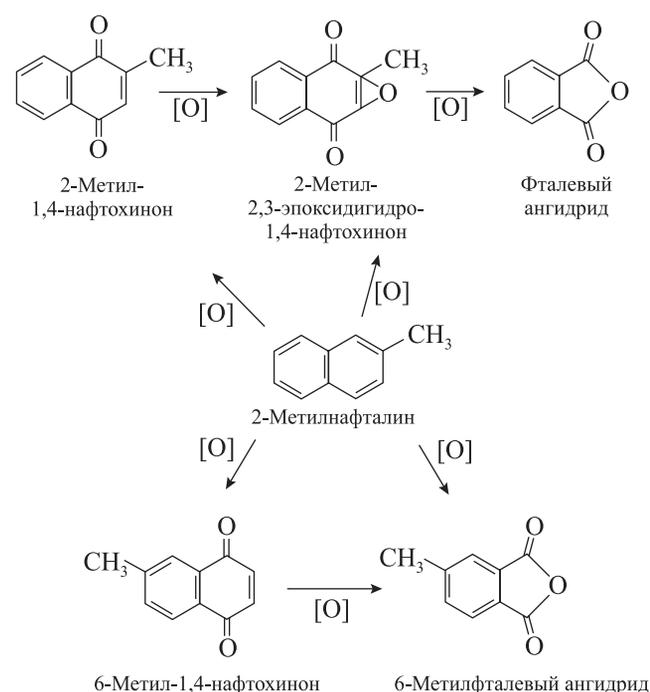


Рис. 2. Схема окисления 2-метилнафталина пероксидом водорода в уксусной кислоте

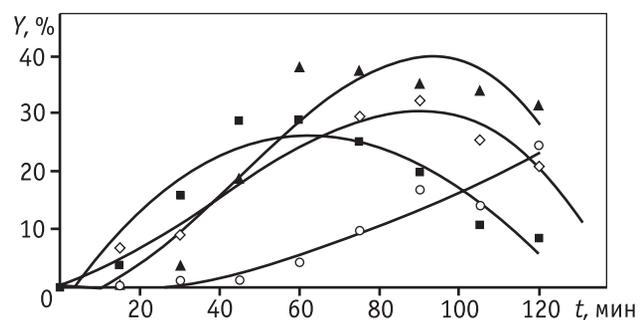


Рис. 3. Зависимость выхода 2-метил-1,4-нафтохинона (Y) от времени для некаталитического процесса при температурах, °С: ○ — 70, ▲ — 80, ◇ — 90, ■ — 100

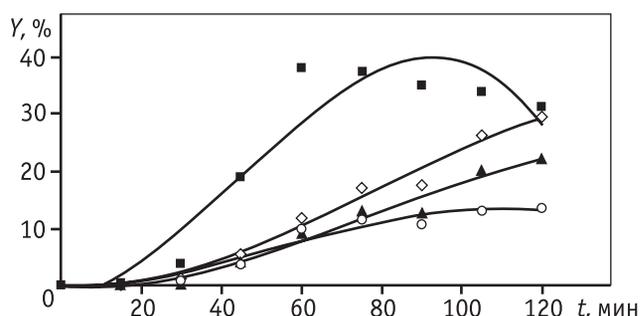


Рис. 4. Зависимость выходов (Y) основных продуктов окисления 2-метилнафталина от времени для некаталитического процесса при 80 °С: ○ – изомерный ангидрид, ▲ – фталевый ангидрид, ◇ – эпоксидигидрохинон, ■ – 2-метил-1,4-нафтохинон

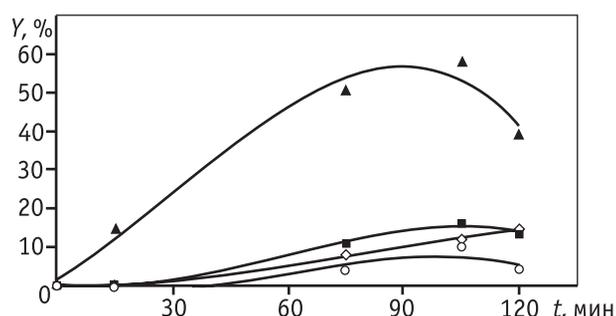


Рис. 6. Зависимость выходов (Y) основных продуктов окисления 2-метилнафталина от времени реакции на катализаторе 5 % Au/СПС при 80 °С: ○ – изомерный ангидрид, ◇ – фталевый ангидрид, ■ – эпоксидигидрохинон, ▲ – 2-метил-1,4-нафтохинон

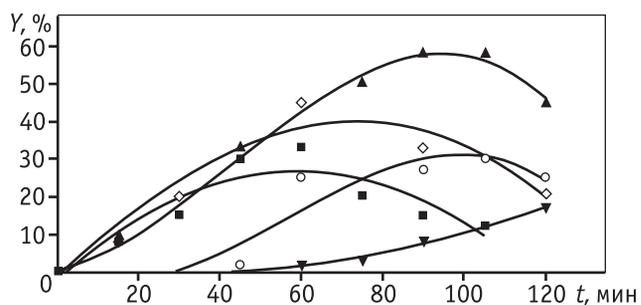


Рис. 5. Зависимость выхода (Y) 2-метил-1,4-нафтохинона от времени реакции для каталитического процесса при температурах, °С: ▼ – 60, ○ – 70, ▲ – 80, ■ – 90, ◇ – 100

Окисление 2-метилнафталина в сверхкритическом диоксиде углерода проводили смесью перекиси водорода и уксусной кислоты при 80 °С в уксусной кислоте, начальная концентрация субстрата была равна 0,05 моль/л. Давление сверхкритического диоксида углерода составляло 150 бар. Использование сверхкритического CO_2 в качестве растворителя при каталитическом и некаталитическом окислении 2-метилнафталина приводит к уменьшению конверсии и селективности процесса (см. табл. 2).

Таблица 2

Конверсия 2-метилнафталина и селективность его окисления в 2-метил-1,4-нафтохинон (продолжительность 2 ч, температура 80 °С)

Катализатор	Окислитель	Растворитель	Конверсия, %	Селективность, %
–	H_2O_2	CH_3COOH	93	42
		CO_2	2	26
Au(5 %)/СПС	H_2O_2	CH_3COOH	95	61
	$\text{H}_2\text{O}_2/\text{CH}_3\text{COOH}$	CO_2	2	26

Основным окислителем в процессе окисления 2-метилнафталина является надуксусная кислота, которая образуется при взаимодействии уксусной кислоты и пероксида водорода [20, 21]. Наличие надуксусной кислоты в реакционной смеси в среде сверхкритического диоксида углерода определяли методом ИК фурье-спектроскопии. Анализ надуксусной кислоты проводился при атмосферном давлении, анализ реакционной смеси со сверхкритическим диоксидом углерода — при давлении 100 бар. Диапазон измерений 960–840 см^{-1} . Анализ показал отсутствие надуксусной кислоты в присутствии сверхкритического диоксида углерода.

Окисление 2-метил-1-нафтола

Окисление 2-метил-1-нафтола является селективным процессом по сравнению с окислением 2-метилнафталина: селективность некаталитического процесса превышает 98 % (табл. 3). Применение Au-содержащих катализаторов для окисления 2-метил-1-нафтола приводит к увеличению конверсии субстрата, в то время как селективность остается практически неизменной.

Таблица 3

Конверсия 2-метил-1-нафтола и селективность его окисления в 2-метил-1,4-нафтохинон (продолжительность 2 ч, температура 80 °С)

Катализатор	Окислитель	Растворитель	Конверсия, %	Селективность, %
–	H ₂ O ₂	CH ₃ COOH	41	99
		CO ₂	54	99
Au(5 %)/СПС	H ₂ O ₂	CH ₃ COOH	64	98
	H ₂ O ₂ /CH ₃ COOH	CO ₂	87	99

Каталитическое окисление 2-метил-1-нафтола в сверхкритическом диоксиде проводили смесью перекиси водорода и уксусной кислоты при 80 °С с начальной концентрацией субстрата, равной 0,05 моль/л.

Окисление 2-метил-1-нафтола в сверхкритическом диоксиде углерода приводит к увеличению конверсии на 10–15 %, что указывает на то, что отсутствие надуксусной кислоты в случае окисления 2-метил-1-нафтола в сверхкритическом диоксиде углерода не влияет на механизм реакции. Увеличение скорости реакции может происходить за счет увеличения массообмена в этих условиях. Катализатор Au(5 %)/СПС показал высокую стабильность: его активность не менялась при использовании в 5 рециклах.

Заключение

Исследовано получение 2-метил-1,4-нафтохинона (витамина К3) окислением 2-метилнафталина и 2-метил-1-нафтола с применением наноструктурированных золотых катализаторов, нанесенных на сверхсшитый полистирол (5 % Au/СПС). В качестве растворителя использовали уксусную кислоту и сверхкритический CO₂.

При окислении 2-метил-1-нафтола в уксусной кислоте без катализатора выход витамина К3 близок к 100 %, а при окислении 2-метилнафталина не превышает 38 % и увеличивается до 58 % в присутствии катализатора Au(5 %)/СПС. Применение катализатора при окислении 2-метил-1-нафтола приводит к увеличению его конверсии без изменения селективности.

Замена стандартного растворителя (уксусной кислоты) на сверхкритический CO₂ при окислении 2-метилнафталина приводит к снижению конверсии и селективности по целевому продукту, что, вероятно, обусловлено тем, что в этих условиях не образуется надуксусная кислота, являющаяся основным окислителем в данном процессе.

Использование сверхкритического CO₂ в процессе окисления 2-метил-1-нафтола приводит к повышению конверсии на 10–15 %, при этом селективность реакции не изменяется, это указывает на то, что смена растворителя не влияет на механизм окисления 2-метил-1-нафтола. Повышение конверсии объясняется увеличением скорости массообмена в этих условиях.

В результате исследования показана эффективность применения катализатора Au(5 %)/СПС при получении витамина К3 окислением 2-метилнафталина и 2-метил-1-нафтола. Использование сверхкритического CO₂ позволяет сделать процесс экологически чистым, однако возможность его применения в промышленном масштабе требует дальнейшего изучения.

Литература

1. Kholdeeva O.A., Zalomaeva O.V., Sorokin A.B., Ivanchikova I.D., Pina C.D., Rossi M. // *Catal. Today*. 121 (2007) 58.
2. Zalomaeva O.V., Kholdeeva O.A., Sorokin A.B. // *Comptes Rendus Chimie*. 10 (2007) 598.
3. Patriarche G.J., Lingane J.J. // *Analytica Chimica Acta*. 49 (1970) 241.
4. Yamazaki S. // *Tetrahedron Letters*. 42 (2001) 3355.
5. Narayanan S., Murthy R., Reddy K.M., Premchander N. // *Applied Catalysis A: General*. 228 (2002) 161.
6. Eremin D.V., Petrov L.A. // Optimization of Conditions for Preparing Vitamin K3 by Oxidation of 2-Methylnaphthalene with Chromium Trioxide in Acid Solutions. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2009. Vol. 82. № 5. P. 866–870.
7. Beller M., Feng Shi, Man Kin Tse // Selective oxidation of naphthalene derivatives with ruthenium catalysis using hydrogen peroxide as terminal oxidant. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 270. 2007. P. 68–71.
8. Oscar A. Anunziata, Liliana B. Pierella, Andrea R. Beltramone // Synthesis of menadione over selective oxidation zeolites // *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. 149. 1999. P. 255–261.

9. *Симонова М.В., Жижина Е.Г.* Получение витамина К3 по реакции диенового синтеза в растворах Мо-V-фосфорных гетерополикислот // Химия в интересах устойчивого развития. 2005. Т. 13. С. 479—482.
10. *Anunziata O.A., Pierella L.B., Beyer H.K., Nagy J.B.* Studies in Surface Science and Catalysis, Elsevier. 1995. Vol. 94. P. 574.
11. *Kowalski J., Peoszyeska J., Sobkowiak A.* Catalysis Communications. 4 (2003) 603.
12. *Murahashi S.-I., Fujii A., Inubushi Y., Komiya N.*: Synthesis of 2-substituted quinones, vitamin K3, and vitamin K1 from p-cresol. BF₃·OEt₂-catalyzed methyl migration of 4-tertbutyldioхусyclohexadienones. Tetrahedron Letters. 51 (2010) 2339—2341.
13. *Быков А.В., Коняева М.Б., Демиденко Г.Н., Матвеева В.Г., Тямина И.Ю., Сульман Э.М.* Физико-химические исследования полимерстабилизированных платиновых катализаторов энантиоселективного гидрирования кетонов // Катализ в промышленности. 2012. № 4. С. 67—72.
14. *Tsyurupa M.P., Blinnikova Z.K., Proskurina N.A., Pastukhov A.V., Pavlova L.A., Davankov V.A.* Hypercrosslinked polystyrene: The first nanoporous polymeric material // Nanotechnologies in Russia. 2009. Т. 4. № 9—10. С. 665—675.
15. *Selvaraj M., Kandaswamy M., Park D.W., Ha C.S.* Catal. Today. 2010. 158(3—4). P. 377—384.
16. *Strukul G., Somma F., Ballarini N., Cavani F., Frattini A., Guidetti S., Morselli D.* Applied Catalysis A: General. 356 (2009) 162.
17. *Jessop P.G.* The Journal of Supercritical Fluids. 38 (2006) 211.
18. *Isaacs N.S., Keating N.J.* Chem. Soc., Chem. Commun. 876 (1992).
19. *Отто М.* Современные методы аналитической химии. М: Техносфера, 2004. Т. 2. 288 с.
20. *Anunziata O.A., Beltramone A.R., Cussa J.* Applied Catalysis A: General. 270 (2004) 77.
21. *Anunziata O.A., Pierella L.B., Beltramone A.R.* Journal of Molecular Catalysis A: Chemical. 149 (1999) 255.

УДК 547.313 + 661.7 :
: 678.6 + 66.094.18

ВЛИЯНИЕ ПРОМОТИРОВАНИЯ КОБАЛЬТОМ И ЦИНКОМ НА ГИДРИРУЮЩУЮ И ОЛИГОМЕРИЗУЮЩУЮ АКТИВНОСТЬ Pd/Al₂O₃ КАТАЛИЗАТОРА В ПРОЦЕССЕ ГИДРИРОВАНИЯ БТК-ФРАКЦИИ

© 2013 г. **И.Ф. Халилов**²,
И.Р. Ильясов¹, **А.В. Герасимова**¹,
А.А. Ламберов¹, **А.Ш. Бикмурзин**²,
В.М. Шатилов²

¹ Казанский (Приволжский) федеральный университет

² ОАО «Нижекамскнефтехим», г. Нижнекамск

Введение

Каталитические характеристики и межрегенерационный период работы нанесенных Pd/Al₂O₃ систем в реакции гидрирования диеновых и винилароматических углеводородов в бензол-толуол-кислотной (БТК) фракции определяются свойствами алюмооксидного носителя и состоянием активного компонента. При этом дезактивация катализатора обусловлена двумя факторами: протеканием по-

бочных реакций олигомеризации на кислотнo-основных центрах оксида алюминия и на поверхности электронно-ненасыщенных частиц палладия.

Ранее [1] нами были исследованы кислотные и текстурные характеристики алюмооксидного носителя и их влияние на активность и стабильность нанесенных на оксид алюминия палладиевых катализаторов. Было установлено, что для катализато-