

УДК 547.264+66.095.832.094.25+544.478+544.473

*В.В. Білов, В.І. Марков, В.В. Шипіло***ГІДРОАМІНУВАННЯ *n*-БУТАНОЛУ НА *Cu*-ВМІСНИХ АНІОННО-МОДИФІКОВАНИХ КАТАЛІЗАТОРАХ**

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпро, Україна

Метою роботи є встановлення взаємозв'язку між складом нових *Cu*-вмісних аніонно-модифікованих композицій і їх каталітичним потенціалом у синтезі дибутиламину – важливого напівпродукту для виробництва таких значущих продуктів як лікарські засоби, інсектициди, прискорювачі вулканізації гумових сумішей, багатофункціональні інгібітори корозії та інші. Композитні матеріали приготовано термічним розкладанням мідно-аміачно-карбонатного розчину у присутності солей хромату, молібдату, вольфрамату алюмінію, метагідроксиду алюмінію, карбонату лантану. Активний стан нових каталізаторів формувався в умовах низькотемпературного термооброблення (250°C) та відновлення (240°C), які забезпечують неповне видалення модифікуючих аніонів  $\text{OH}^-$  та  $\text{CO}_3^{2-}$ . Дослідження каталітичної ефективності нових зразків у процесі парофазного гідроамінування *n*-бутанолу здійснювали у проточному реакторі при молярному співвідношенні *n*-бутанол:аміак:водень, рівному 1,0:2,0:6,0, навантаженні спирту 0,4 год<sup>-1</sup> та температурах 200–240°C. Серед досліджуваних каталізаторів найвищу ефективність показав зразок, попередником якого є змішана «складна» сіль гідроксокарбонат міді-хромат алюмінію: конверсія спирту та селективність за цільовим дибутиламином становлять 86,3% та 82,7%, відповідно (при 220°C). Найменш активним виявився зразок, попередником якого є змішана «складна» сіль гідроксокарбонат міді-карбонат лантану. Проаналізовано фактори, які можуть впливати на каталітичну ефективність нових матеріалів.

**Ключові слова:** дибутиламін, *n*-бутанол, амінування, каталізатор, змішані «складні» солі, мідь, алюміній, лантан.

DOI: 10.32434/0321-4095-2023-146-1-50-55

**Вступ**

Нижчі симетричні аліфатичні діалкіламіни відносяться до промислово важливих азотовмісних органічних сполук з широким спектром практичного застосування. Зокрема, дибутиламін є цінним напівпродуктом для виробництва поліфункціональних інгібіторів корозії, прискорювачів вулканізації гумових сумішей, лікарських засобів, інсектицидів, присадок до мастил та інших значущих продуктів.

Екологічно безпечним методом їх одержання вважається пряме амінування аліфатичних спиртів аміаком або первинними амінами на поверхні каталізатора. Присутність водню у вихідній суміші покращує селективність процесу та запо-

бігає дезактивації каталізатора. Беручи до уваги складний механізм хімічних перетворень [1], в даному процесі слід застосовувати біфункціональні каталізатори, які оптимально поєднують гідродегідруючі та кислотно-лужні властивості.

В якості компонентів каталізаторів синтезу амінів відомо використання, насамперед, сполук *Cu*, *Ni*, *Co*, *Fe* [1]. Спостерігається також постійна зацікавленість до сполук ренію через можливість маніпулювання природою лігандів у кластерах ренію [2] та встановлений позитивний вплив ренію на гідро-дегідруючі властивості металів VIII групи.

Для окисно-відновних процесів, які перебігають при температурах нижче 450°C, відомо

© В.В. Білов, В.І. Марков, В.В. Шипіло, 2023



This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

*V.V. Bilov, V.I. Markov, V.V. Shipilo*

використання як каталізаторів аніонно-модифікованих оксидів (АМО) перехідних металів. Структура останніх містить значну кількість дефектів, присутність яких стабілізує катіони у більш кращій для них координації. АМО формуються при термічному розкладанні вихідних сполук-попередників, наприклад, гідроксидів або гідроксокарбонатів, в умовах відносно низьких температур (200–500°C). При цьому має місце неповне видалення зі структури аніонів  $\text{OH}^-$  та  $\text{CO}_3^{2-}$  [3]. Аніонні домішки здатні значно впливати на структуру як власне оксиду-попередника, так і активного каталізатора, яка формується з цього оксиду у ході відновлення [4–6], а, отже, і на каталітичні властивості композиції, стабілізуючи її активний компонент. Можливість простого синтезу, широкого варіювання структурних і кислотних властивостей, доступність дозволяють розглядати АМО як перспективні каталізатори амінування кисеньвмісних сполук.

Метою даної роботи є встановлення взаємозв'язку між складом нових  $\text{Cu}$ -вмісних аніонно-модифікованих композицій і їх каталітичним потенціалом в синтезі переважно дибутиламіну. Це дослідження спрямоване на пошук перспективних каталітичних систем, які могли б стати основою «зелених» промислових процесів виробництва аліфатичних амінів.

#### **Експериментальна частина**

Каталітичні властивості оксидних мідьвмісних каталізаторів значною мірою визначаються не лише хімічним і фазовим складом сполук-попередників, що утворюються при синтезі каталізаторів на початковій стадії, а й умовами їх термооброблення та подальшої відновної активації.

Аміачно-карбонатна технологія приготування  $\text{Cu}$ -вмісних каталізаторів, яка заснована на термічному розкладанні мідь-аміачно-карбонатного розчину (МАКР) у присутності твердого носія, поєднує в собі позитивні сторони методів змішування та співосадження і виключає утворення стічних вод.

Недостатня закріпленість активного  $\text{Cu}$ -компонента з носієм призводить у ході цільової реакції до поверхневої міграції та агломерації міді в об'ємні кластери, тобто до зниження активної поверхні, і як наслідок – до значного зниження ключових показників (конверсія, селективність) каталізатора. Для підвищення стабільної роботи каталізаторів до їх складу часто вводять сполуки  $\text{Al}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Mo}$ ,  $\text{W}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{Re}$ .

Нові композитні матеріали («складні» солі)

приготовано термолізом МАКР з розчином хромату алюмінію (1), на порошки, відповідно, молібдату алюмінію (2), вольфрамату алюмінію (3), псевдобеніту ( $\text{AlOOH}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ) фірми Sasol під назвою Disperal (4), лантану вуглекислого 6-водного (5). Хімічний склад одержаних прекурсорів (табл.) наведено у перерахунку на вміст оксидів у прожареному стані.

В дослідах використано комерційний двічі перегнаний  $n$ -бутиловий спирт (I), етиловий спирт (96,0 об.%), водень марки Б (99,95%), аміак марки А (мас. частка не менше 99,9%), азот підвищеної чистоти (не менше 99,95%).

Для оцінювання каталітичного потенціалу кожен композитний зразок у кількості 3,000 г (зерення 0,25–0,50 мм) завантажувався в кварцевий реактор проточного типу (внутрішній діаметр 15 мм) і піддавався попередньому обробленню в однакових умовах: витримуванню при 250°C у потоці азоту та активації воднево-азотною сумішшю (50:50 об.%) при поступовому підвищенні температури від 180°C до 240°C.

З метою досягнення максимальних виходу та селективності за дибутиламином (IV) умови синтезу обрані наступними: навантаження 0,4 г I/(г<sub>кат</sub>·год), молярне співвідношення  $\text{I}:\text{NH}_3:\text{H}_2=1,0:2,0:6,0$ , інтервал температур 200–240°C.

Реакційні маси аналізувались методом ГРХ на хроматографі «Chrom-5», детектор ДІП-2, колонка 3,0 м×3 мм, насадка: нерухома фаза – 15% карбовакс-20 М і модифікатор – 5% гідроксиду калію, які нанесені на хроматон N фракції 0,200–0,250 мм. Умови аналізу: температура колонки в термостаті 84°C, температура випарника 210°C, витрата газу-носія 60 мл/хв, водню 40 мл/хв, повітря 400 мл/хв. Хроматограми записано на шкалі 10-10А, швидкість діаграмної стрічки 720 мм/год.

Для ідентифікації продуктів реакції використано метод порівняння за часом утримання хроматографічно чистих індивідуальних сполук, що входять до складу реакційної суміші. Кількісне визначення компонентів реакційної суміші виконували з використанням методу внутрішнього стандарту, в якості якого застосовано толуол (приблизно 8% від маси проби), розчинник – етиловий спирт.

#### **Результати та обговорення**

На підставі аналізу складу реакційних мас та враховуючи раніше встановлені закономірності [1], перетворення, що супроводжують процес гідроамінування спирту I аміаком, схематично можна уявити як:



вання та активація) з прекурсору **1**, внаслідок неповного видалення аніонів  $\text{CO}_3^{2-}$  та  $\text{OH}^-$ , формується аніонно-модифікована композиція, яка включає мідь (частинки  $\text{Cu}^0$  та/або  $\text{Cu}^{\delta+}$ ) на хроматі алюмінію та розупорядкованих аніонно-модифікованих оксидах  $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Cr}_2\text{O}_3$  (твердий аніонно-модифікований розчин). Стабілізація мідного компонента сполуками  $\text{Cr}(\text{III})$  та  $\text{Al}$ , а також модифікація оксидного носія аніонами  $\text{OH}^-$  та  $\text{CO}_3^{2-}$  сприяють високій активності зразка **1** в досліджуваному процесі.

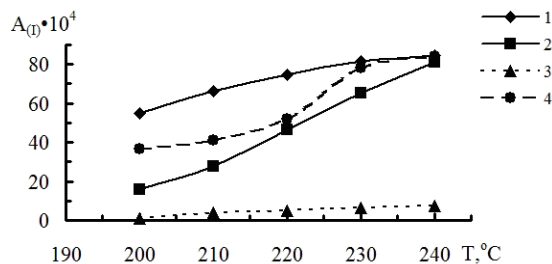


Рис. 1. Залежність питомої каталітичної активності  $A_{(IV)}$  (моль  $\text{I}/(\text{г}_{\text{CuO}}\cdot\text{год})$ ) мідьвмісних композицій **1–4** від температури синтезу

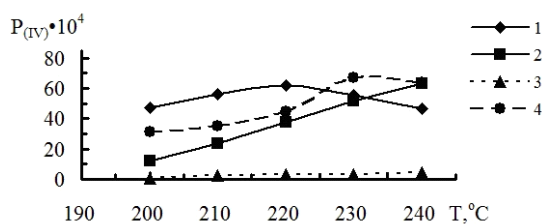


Рис. 2. Залежність продуктивності за дибутиламином  $P_{(IV)}$  (моль  $\text{IV}/(\text{г}_{\text{CuO}}\cdot\text{год})$ ) мідьвмісних зразків **1–4** від температури синтезу

В аналогічних умовах стадій термолізу та попередньої підготовки зі змішаної «складної» солі **2** формується аніонно-модифікована система, яка містить здебільшого мідь на молібдаті алюмінію та оксидах  $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{MoO}_3$ . Істотне зниження каталітичної активності зразка **2** в амінуванні **I** у порівнянні з каталізатором **1**, імовірно, слід пов'язати зі зниженням відновлюваності активної складової ( $\text{Cu}^{2+}$ ), яка обумовлена характером її взаємодії з аніонно-модифікованою поверхнею носія (сполуки  $\text{Mo}(\text{VI})$  та  $\text{Al}$ ). Можливо, що температура відновлення (до  $240^\circ\text{C}$ ) є недостатньою для переведення попередника **2** в активний стан ( $\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^0, \text{Cu}^{\delta+}$ ) з проявом максимальної каталітичної дії. На користь цього припущення опосередковано свідчить погіршення здатності до відновлення каталізатора  $\text{CuO}-\text{ZnO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  з вмістом міді 45 мас. % при введенні модифікуючої добавки  $\text{MoO}_4^{2-}$  [7]: зсув максимумів відновлення з  $250^\circ\text{C}$  до  $290-320^\circ\text{C}$ . Для порівняння: введення моди-

фікуючої добавки  $\text{WO}_4^{2-}$  не приводить до зміни відновлювальних властивостей зазначеного каталізатора. Зроблене припущення, безперечно, вимагає проведення додаткового дослідження. Його результатам буде присвячене окреме повідомлення.

Змішана «складна» сіль (зразок **3**) після попереднього оброблення є аніонно-модифікованою композицією з міддю на вольфраматі алюмінію і проявляє дуже слабкі каталітичні властивості в досліджуваному процесі. Імовірно, це може бути наслідком низьких однорідності інгредієнтів контактної маси (нерівномірного розподілення іонів міді) через погану розчинність вольфрамату алюмінію в МАКР та хімічної взаємодії на стадії термолізу.

На зниження каталітичного потенціалу композицій **1–3** може впливати зміна кислотних функцій їх поверхонь на основі солей алюмінію – похідних хромової, молібденової та вольфрамової кислот: як відомо їх кислотні властивості монотонно слабшають в зазначеній послідовності.

Попередником каталізатора **4** є змішана «складна» сіль, яку приготовано при внесенні високодисперсного кристалічного беміту («псевдо беміт») в МАКР. У процесі термолізу утвореної суспензії слід очікувати часткового розчинення метагідроксиду алюмінію в аміачному розчині з утворенням аніонів  $\text{Al}(\text{OH})_4^-$  та зв'язування їх в гідроксоалюмінат та (або) гідроксокарбоалюмінат міді з різним співвідношенням гідроксидної та карбонатної складових. При подальшому обробленні прекурсора **4** відбувається терморозклад мідьвмісних попередників і відновлення з утворенням високодисперсної металічної  $\text{Cu}$  на аніонно-модифікованому  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , яка і буде визначати активність та стійкість каталізатору **4**. Останній при  $220^\circ\text{C}$  поступається зразку **1** за конверсією реагенту **I** (60,5%) та виходом аміну **IV** (51,9%) (табл.). Як видно з рис. 1, зразок **4** у порівнянні з каталізатором **1** демонструє меншу ПКА при температурах до  $230^\circ\text{C}$ , однак з подальшим зростанням даного чинника ця перевага практично нівелюється. Вихід цільового **IV** на каталізаторі **1** проходить через максимум при  $220^\circ\text{C}$  (71,4%), а на зразку **4** максимальний вихід спостерігається при  $230^\circ\text{C}$  (78,0%). Тобто, при практично однаковій кількості активного  $\text{Cu}$ -компонента заміна частини  $\text{Al}$ -вмісної складової на  $\text{Cr}$ -вмісну (зразок **1**) сприяє підвищенню активності при більш низькій температурі  $200-220^\circ\text{C}$ . Але подальше зростання температури призводить до зниження селективності за аміном **IV** через посилення перебігу побічних реакцій дегідування проміжного бутила-

міну (III) в бутиронітрил (VI) та подальшого перетворення IV в трибутиламін (V).

Композитний матеріал на основі змішаної «складної» солі 5, на відміну від зразка 4, виявився неактивним в амінуванні спирту I до температури 220°C (табл.), а при 230°C конверсія реагенту I становить 7,4%, вихід аміну IV всього 1,4%, селективність 18,9%. Його низьку каталітичну активність можна пояснити наступним чином. В результаті внесення малорозчинного гексагідрату карбонату лантану в МАКР виникає гетерогенна суміш, в якій при термолізі можливе утворення гідроксокарбонату та гідроксиду лантану з висаджуванням ГKM. Подальше оброблення виділеного прекурсора 5 аналогічно формуванню каталізаторів 1–4 приводить до композиції – мідь на оксиді лантану, модифікованому аніонами  $\text{CO}_3^{2-}$  та  $\text{OH}^-$ . Кислотно-основні властивості носіїв на основі сполук La та Al можна приблизно оцінити порівнянням величин констант основності, точніше величин  $\text{pK}_b$  їх гідроксидів, які є рівними 3,3 та 8,86, відповідно. Імовірно, посилення основних властивостей носія при переході від каталізатора 4 до зразка 5 не сприяє проходженню досліджуваної реакції.

Отримані результати підтверджують усталену точку зору, що структура найближчого оточення активного іона значною мірою визначає каталітичні властивості твердих оксидів перехідних металів.

#### **Висновки**

1. В реакції гідроамінування н-бутанолу аміаком вперше досліджено каталітичні властивості нових аніонно-модифікованих Cu-вмісних композицій, приготованих за аміачно-карбонатною технологією та проактивованих в умовах низьких температур (до 240–250°C).

2. Встановлено зниження каталітичного потенціалу композитних матеріалів, приготованих зі сполук міді та солей алюмінію з аніонами, які включають елементи підгрупи хрому, у послідовності хромат – молібдат – вольфрамат. Підтвердження цьому наступні: зниження питомої каталітичної активності (при 220°C) 0,00748, 0,00465, 0,00049 моль н-бутанолу/(г<sub>CuO</sub>·год), а також продуктивності 0,00618, 0,00376, 0,00030 моль дибутиламіну/(г<sub>CuO</sub>·год), відповідно. Результат, що спостерігається, обумовлений, імовірно, послабленням глибини взаємодії вихідних компонентів рецептури на початковому етапі формування сполук-попередників, а також зниженням кислотних властивостей поверхні зазначених зразків.

3. Композиція, яка приготована терморозкладом мідь-аміачно-карбонатного розчину на псевдобеміт, до температури 220°C поступається

за питомими показниками активності та продуктивності каталізатору, синтезованому з використанням хромату алюмінію. Проте при 230°C вона демонструє більш високу питому продуктивність ніж зразок для порівняння: 0,00669 та 0,00559 моль дибутиламіну/(г<sub>CuO</sub>·год), відповідно, завдяки менш вираженому перебігу побічних реакцій дегідрування проміжного бутиламіну в бутиронітрил та подальшого перетворення дибутиламіну в трибутиламін.

4. Зразок, одержаний термолізом мідь-аміачно-карбонатного розчину на карбонат лантану, виявився малоактивним через, ймовірно, слабку взаємодію компонентів рецептури на початковому етапі формування сполук-попередників та основний характер його поверхні.

5. Приготування каталітичних матеріалів покращеної рецептури за аміачно-карбонатною технологією, а також умови виконання синтезу, які наведені в даній роботі, можуть стати основою промислового процесу виробництва як дибутиламіну, так і інших диалкіламінів.

#### **Подяки**

Роботу виконано за фінансової підтримки Міністерства освіти та науки України в рамках держбюджетної теми № 0115U003159 «Нові синтетичні методи дизайну нітроген- та сульфурвмісних біологічно-активних сполук».

#### **СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ**

1. Wang H., Li X., Zhang J. Progress in the hydroamination of alcohols // *Top. Chem. Mater. Eng.* – 2018. – Vol.1. – No. 1. – P.191-194.
2. *Synthesis*, characterization, in vivo antitumor properties of the cluster rhenium compound with GABA ligands and its synergism with cisplatin / Shtemenko A.V., Collery P., Shtemenko N.I., Domasevitch K.V., Zabitskaya E.D., Golichenko A.A. // *Dalton Trans.* – 2009. – No. 26. – P.5132-5136.
3. Yurieva T.M. Method to affect catalytic properties of low-temperature transition metal oxides // *React. Kinet. Catal. Lett.* – 1985. – Vol.29. – P.49-54.
4. Planar defect of the nano-structured zinc oxide as the site for stabilization of the copper active species in Cu/ZnO catalysts / Khassin A.A., Pelipenko V.V., Minyukova T.P., Zaikovskii V.I., Kochubey D.I., Yurieva T.M. // *Catal. Today.* – 2006. – Vol.112. – No. 1-4. – P.143-147.
5. Interaction of hydrogen with Cu-Zn mixed oxide model methanol synthesis catalyst / Khassin A.A., Jobic H., Filonenko G.A., Dokuchits E.V., Khasin A.V., Minyukova T.P., Shtertser N.V., Plyasova L.M., Yurieva T.M. // *J. Mol. Catal. A Chem.* – 2013. – Vol.373. – P.151-160.
6. Effect of anionic admixtures on the copper–magnesium mixed oxide reduction / Khassin A.A., Filonenko G.A.,

Minyukova T.P., Molina I.Yu., Plyasova L.M., Larina T.V., Anufrienko V.F. // *React. Kinet. Mech. Catal.* – 2010. – V.101. – No. 1. – P.73-83.

7. *Изучение* влияния катионного и анионного модифицирования на активность CuZnAlO-катализатора в реакции окислительного обессеривания дибензотиофена в модельном дизельном топливе / Яшник С.А., Сальников А.В., Керженцев М.А., Исмагилов З.Р., Яминг Й., Косеоглу О.Р. // *Химия в интересах устойчивого развития.* – 2015. – Т.23. – № 4. – С.459-467.

Надійшла до редакції 17.10.2022

#### ГІДРОАМІНУВАННЯ n-БУТАНОЛУ НА Cu-ВМІСНИХ АНІОННО-МОДИФІКОВАНИХ КАТАЛІЗАТОРАХ

*В.В. Білов, В.І. Марков, В.В. Шипіло*

Метою роботи є встановлення взаємозв'язку між складом нових Cu-вмісних аніонно-модифікованих композицій та їх каталітичним потенціалом у синтезі дибутиламіну – важливого напівпродукту для виробництва таких значущих продуктів як лікарські засоби, інсектициди, прискорювачі вулканізації гумових сумішей, багатофункціональні інгібітори корозії та інші. Композитні матеріали приготовано термічним розкладанням мідно-аміачно-карбонатного розчину у присутності солей хромату, молібдату, вольфрамату алюмінію, метагідроксиду алюмінію, карбонату лантану. Активний стан нових катализаторів формувалася в умовах низькотемпературних термооброблення (250°C) та відновлення (240°C), які забезпечують повне видалення модифікуючих аніонів OH<sup>-</sup> та CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Дослідження каталітичної ефективності нових зразків у процесі парофазного гідроамінування n-бутанолу здійснювали у проточному реакторі при молярному співвідношенні n-бутанол:аміак:водень, рівному 1,0:2,0:6,0, навантаженні спирту 0,4 год<sup>-1</sup> та температурах 200–240°C. Серед досліджуваних катализаторів найвищу ефективність показав зразок, попередником якого є змішана «складна» сіль гідрокарбонат міді-хромат алюмінію: конверсія спирту та селективність за цільовим дибутиламіном становлять 86,3% та 82,7%, відповідно (при 220°C). Найменш активним виявився зразок, попередником якого є змішана «складна» сіль гідрокарбонат міді-карбонат лантану. Проаналізовано фактори, які можуть впливати на каталітичну ефективність нових матеріалів.

**Ключові слова:** дибутиламін, n-бутанол, амінування, катализатор, змішані «складні» солі, мідь, алюміній, лантан.

#### HYDROAMINATION OF n-BUTANOL ON Cu-CONTAINING ANION-MODIFIED CATALYSTS

*V.V. Bilov\*, V.I. Markov, V.V. Shipilo*

Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

\*e-mail: belovvladimir956@gmail.com

The purpose of the work is to establish the relationship between the composition of new Cu-containing anion-modified compositions and their catalytic potential in the synthesis of dibutylamine, which is an important intermediate for the production of such significant products as medicines, insecticides, vulcanization accelerators for rubber compounds, multifunctional corrosion inhibitors, etc. Composite materials were prepared by thermal decomposition of a copper-ammonia-carbonate solution

in the presence of chromate, molybdate, aluminum tungstate, aluminum metahydroxide, and lanthanum carbonate salts. The active state of the new catalysts was formed under the conditions of low-temperature heat treatment (250°C) and reduction (240°C), which ensure incomplete removal of modifying OH<sup>-</sup> and CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> anions. The study of the catalytic efficiency of new samples in the process of vapor-phase hydroamination of n-butanol was carried out in a flow reactor at the n-butanol:ammonia:hydrogen molar ratio equal to 1.0:2.0:6.0, an alcohol load of 0.4 h<sup>-1</sup> and temperatures of 200–240°C. Among the catalysts tested, the sample whose precursor was a mixed «compound» salt hydroxocarbonate copper-aluminum chromate showed the highest performance as follows: alcohol conversion and selectivity to the target dibutylamine of 86.3% and 82.7%, respectively (at 220°C). The least active was the sample, the precursor of which was a mixed «compound» salt hydroxocarbonate copper-lanthanum carbonate. Factors that can affect the catalytic efficiency of new materials were analyzed.

**Keywords:** dibutylamine; n-butanol; amination; catalyst; «compound» salts; copper; aluminum; lanthanum.

#### REFERENCES

1. Wang H, Li X, Zhang J. Progress in the hydro-amination of alcohols. *Top Chem Mater Eng.* 2018; 1(1): 191-194. doi: 10.26480/icnmim.01.2018.191.194.
2. Shtemenko AV, Collery P, Shtemenko NI, Domasevitch KV, Zabitskaya ED, Golichenko AA. Synthesis, characterization, in vivo antitumor properties of the cluster rhenium compound with GABA ligands and its synergism with cisplatin. *Dalton Trans.* 2009; (26): 5132-5136. doi: 10.1039/b821041a.
3. Yurieva TM. Method to affect catalytic properties of low-temperature transition metal oxides. *React Kinet Catal Lett.* 1985; 29: 49-54. doi: 10.1007/BF02067948.
4. Khassin AA, Pelipenko VV, Minyukova TP, Zaikovskii VI, Kochubey DI, Yurieva TM. Planar defect of the nano-structured zinc oxide as the site for stabilization of the copper active species in Cu/ZnO catalysts. *Catal Today.* 2006; 112: 143-147. doi: 10.1016/j.cattod.2005.11.047.
5. Khassin AA, Jobic H, Filonenko GA, Dokuchits EV, Khasin AV, Minyukova TP, et al. Interaction of hydrogen with Cu-Zn mixed oxide model methanol synthesis catalyst. *J Mol Catal A Chem.* 2013; 373: 151-160. doi: 10.1016/j.molcata.2013.03.014.
6. Khassin AA, Filonenko GA, Minyukova TP, Molina IY, Plyasova LM, Larina TV, et al. Effect of anionic admixtures on the copper-magnesium mixed oxide reduction. *Reac Kinet Mech Cat.* 2010; 101: 73-83. doi: 10.1007/s11144-010-0211-1.
7. Yashnik SA, Sal'nikov AV, Kerzhentsev MA, Ismagilov ZR, Yaming J, Koseoglu OR. Izuchenie vliyaniya kationnogo i anionnogo modifitsirovaniya na aktivnost' CuZnAlO-katalizatora v reaktsii okislitel'nogo obesserivaniya dibenzotiofena v model'nom dizel'nom toplive [Study of the effect of cationic and anionic modification on the activity of the CuZnAlO catalyst in the oxidative desulfurization reaction of dibenzothiophene in model diesel fuel]. *Khimiya v Interesakh Ustoichivogo Razvitiya.* 2015; 23(4): 459-467. (in Russian). doi: 10.15372/KhUR20150416.