

РУТЕНИЙ-СОДЕРЖАЩАЯ ПОЛИМЕРСТАБИЛИЗИРОВАННАЯ КАТАЛИТИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ГИДРИРОВАНИЯ СМЕСЕЙ БЕНЗОЛ-ТОЛУОЛ

©Быков А. В., ORCID: 0000-0003-4717-7746, SPIN-код: 6822-7219, канд. хим. наук,
Тверской государственный технический университет,
г. Тверь, Россия, bykovav@yandex.ru

©Демиденко Г. Н., ORCID: 0000-0003-3619-6394, SPIN-код: 7315-0074,
канд. хим. наук, Тверской государственный технический университет,
г. Тверь, Россия, xt345@mail.ru

RUTHENIUM-CONTAINING POLYMER-STABILIZED CATALYST SYSTEM FOR THE HYDROGENATION OF BENZENE-TOLUENE MIXTURES

©Bykov A., ORCID: 0000-0003-4717-7746, SPIN-code: 6822-7219, Ph.D.,
Tver State Technical University, Tver, Russia, bykovav@yandex.ru

©Demidenko G., ORCID: 0000-0003-3619-6394, SPIN-code: 7315-0074, Ph.D.,
Tver State Technical University, Tver, Russia, xt345@mail.ru

Аннотация. Исследование направлено на создание полимерстабилизированной рутений-содержащей каталитической системы для жидкофазного гидрирования аренов в среде алканов, в том числе для создания каталитических систем облагораживания топлив двигателей внутреннего сгорания. В качестве каталитической системы предложен катализатор на основе соединений рутения, стабилизированного в промышленной полистирольной сетке MN100. Модельным растворителем реакции выбран додекан. В ходе исследования было изучено влияние температуры и давления водорода на скорость и дифференциальную селективность процесса гидрирования бензола и толуола в их смеси в додекане. Показано, что дифференциальная селективность гидрирования по бензолу возрастает с ростом температуры до 160°C и уменьшается с ростом общего давления в реакционной смеси. В ходе исследования природы активной фазы каталитической системы методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии показано, что в ходе восстановления катализатора формируется оксид рутения (IV).

Abstract. The study is aimed at creating a polymer-stabilized ruthenium-containing catalytic system for liquid-phase hydrogenation of arenes in alkanes, including the creation of catalytic systems for upgrading the fuels of internal combustion engines. As a catalyst system, a catalyst based on ruthenium compounds stabilized in an industrial hypercrosslinked polystyrene MN100 has been proposed. Dodecane was selected as a model reaction solvent. During the study, the effect of temperature and pressure of hydrogen on the speed and differential selectivity of the hydrogenation of benzene and toluene in their mixture in dodecane was studied. It was shown that the differential selectivity of hydrogenation with respect to benzene increases with temperature up to 160°C and decreases with an increase in the total pressure in the reaction mixture. A study of the nature of the active phase of the catalytic system by X-ray photoelectron spectroscopy showed that ruthenium (IV) oxide is formed during the reduction of the catalyst.

Ключевые слова: каталитическое гидрирование, смесь бензол-толуол, рутений, дифференциальная селективность.

Keywords: catalytic hydrogenation, benzene-toluene mixture, ruthenium, differential selectivity.

Введение

Процессы гидрирования ароматических соединений широко используются в современной промышленности, являясь основой технологии облагораживания моторных топлив, гидрирования бензола до циклогексана в синтезе найлона, гидрировании ароматических компонент в тонком органическом синтезе [1–5]. Типичными катализитическими системами гидрирования ароматических веществ являются катализаторы на основе никеля или платины на неорганической подложке [1, 6], в качестве продуктов таких процессов обычно получают как продукты насыщения ароматического кольца, так и продукты раскрытия цикла.

Настоящая работа посвящена изучению катализитической системы на основе рутения, стабилизированного в ароматической полимерной матрице в процессе жидкофазного гидрирования бензола и толуола в их смесях с алканами, а также установлению природы активной фазы катализитической системы.

Материал и методы исследования

Основной хлорид рутения (IV), бензол, толуол и додекан соответствуют марке х.ч. Промышленный полимерный сорбент марки MN100 производства Purolite Inc. квалификации чистоты не имеет.

Методика синтеза катализатора

Катализитическая система Ru/MN100 с массовым содержанием рутения 2% была получена пропиткой по влагоёмкости последовательно промытого ацетоном и дистиллированной водой сухого порошка MN100 (Purolite Inc.) раствором основного хлорида рутения (IV). После пропитки полимер был высушен на воздухе при 70 °C.

Методика восстановления катализатора

Восстановление катализатора проводилось в трубчатом стеклянном реакторе при непрерывном токе газообразного водорода и температуре 300 °C. Катализатор помещали в стеклоткань, загружали в реактор и продували азотом для удаления воздуха. Затем, в реактор подавали водород со скоростью 100 мл/мин и разогревали реактор до 300±10 °C. После достижения заданной температуры восстановление вели 3 часа, затем реактор охлаждали не прекращая ток водорода. После охлаждения трубчатый реактор продували азотом и извлекали катализатор. Полученный катализатор хранят в бюксе на воздухе.

Методика гидрирования смеси бензол-толуол

Гидрирование смеси бензол-толуол производилось в изобарическом режиме в периодическом стальном реакторе-автоклаве производства Parr Instruments снабженный магнитной мешалкой. В реактор засыпался катализатор 0,1000±0,0001 г. После чего в него вносили 1±0,05 мл бензола, 1,4±0,05 мл толуола и 40±0,1 мл додекана, создавая концентрации бензола 0,27 и толуола 0,32 моль/л. Реактор герметизировался, продувался азотом для удаления воздуха, после чего устанавливалось давление азота 5 МПа. Задавалась скорость перемешивания 1500 об/мин, и реактор разогревался до выбранной температуры в диапазоне 100–180 °C. После достижения выбранной температуры отбиралась нулевая проба реакционной смеси, реактор продувался водородом и в нём устанавливалось необходимое давление (1–7 МПа). В ходе катализитического эксперимента в установленное время из реактора отбирали пробы катализата.

Метод анализа катализата

Анализ катализата проводился с применением метода газовой хроматографии на газовом хроматографе КристалЛюкс 4000М. Разделение реакционной смеси осуществлялось на капиллярной колонке ZebroneZB-WAX длиной 60 м, внутренний диаметр 0,53 мм и толщиной пленки фазы 1 мкм. В ходе исследования катализата была использована

следующая температурная программа: 50 °C (5 мин) → 10 °C/мин (90 °C) → 40 °C/мин (160 °C) → 3 мин (160 °C). Время анализа 14 минут. Количественное определение происходило по методу абсолютных концентраций.

Методика анализа поверхности методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии

Фотоэлектронные спектры были получены с предварительно дегазированных в вакууме образцов с помощью модернизированного электронного спектрометра ЭС-2403 СКБ АП РАН, оснащенного анализатором энергии PHOIBOS 100-5MCD (производство Specs GmbH, Германия) и рентгеновским источником MgKa/AlKa XR-50 (производство Specs GmbH, Германия). Для получения спектров применялось характеристическое излучение MgKa мощностью 250 Вт. Обзорные спектры регистрировались в диапазоне 1000–0 эВ с шагом энергии 0,5 эВ и выдержкой в точке 0,4 с; энергия пропускания анализатора соответствовала 40 эВ. Спектры высокого разрешения были получены с шагом энергии 0,05 эВ; энергия пропускания анализатора соответствовала 7 эВ. Сбор данных проводился в программном комплексе SpecsLab2. Для анализа спектров был использован программный пакет CasaXPS.

Результаты и обсуждение

Для выявления влияния физических условий на дифференциальную селективность процесса жидкофазного гидрирования смесей бензол-толуол в среде додекана в присутствии катализитической системы Ru/MN100 был проведен ряд катализитических тестов в температурном диапазоне 100–180 °C и общем давлении в реакторе 1–7 МПа.

Влияние температуры реакционной массы

Для выявления влияния температуры процесса на скорости жидкофазного гидрирования бензола и толуола в среде додекана была проведена серия экспериментов при температурах 100–180 °C с шагом 10 °C. В ходе каждого эксперимента температура поддерживалась с точностью $\pm 0,1$ °C.

Кинетические кривые расходования бензола и толуола представлены на рисунках 1 и 2.

Как следует из представленных данных, скорость гидрирования бензола и толуола увеличивается с ростом температуры до 160 °C, при превышении 160 °C скорость обоих процессов снижается. Вне зависимости от температуры реакционной массы в качестве продуктов реакции обнаружены только бензол и толуол.

Температура кипения додекана при атмосферном давлении составляет 216 °C, а парциальное давление равновесного пара над жидкостью при 100 и 180 °C составляет 0,005 и 0,04 МПа соответственно [7]. В диапазоне температур 100–180 °C согласно [7–10] парциальное давление равновесного пара бензола увеличивается практически линейно от 0,18 до 1,0 МПа. По данным [7, 11–14] при росте температуры от 100 до 180 °C парциальное давление равновесного пара толуола повышается с 0,073 до 0,5 МПа. Таким образом, увеличение температуры эксперимента приводит к уменьшению парциального давления водорода с ростом температуры (Таблица 1) и при достижении температуры выше 160 °C возможно значительное смещение адсорбционного равновесия водорода на поверхности катализитически активной фазы.

Анализ соотношения скоростей гидрирования бензола и толуола (Рисунок 3) показывает, что при конверсиях бензола менее 70% скорость гидрирования бензола превышает скорость гидрирования толуола и при конверсиях бензола до 40% при температурах процесса 120 °C и выше скорость гидрирования бензола в 2–3 раза выше скорости гидрирования толуола, что может быть объяснено конкурентной адсорбцией субстратов: более высокой адсорбцией бензола на активную фазу катализатора.

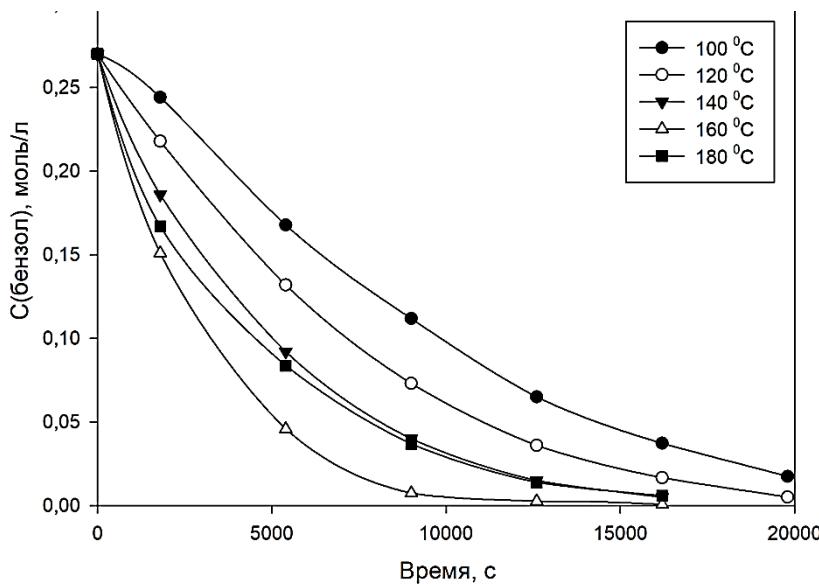


Рисунок 1. Кинетические кривые расходования бензола в зависимости от температуры реакционной массы

ЗАВИСИМОСТЬ ПАРЦИАЛЬНОГО ДАВЛЕНИЯ ВОДОРОДА
 ОТ ТЕМПЕРАТУРЫ РЕАКЦИОННОЙ СМЕСИ

Temperatura, °C	100	120	140	160	180
Парциальное давление водорода, МПа	4,7	4,7	4,5	3,9	3,5

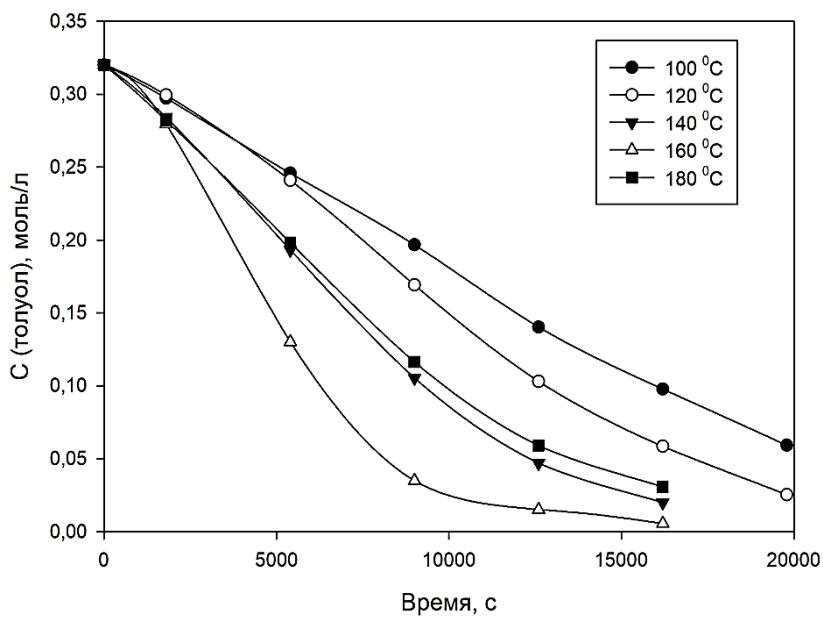


Рисунок 2. Кинетические кривые расходования толуола в зависимости от температуры реакционной массы

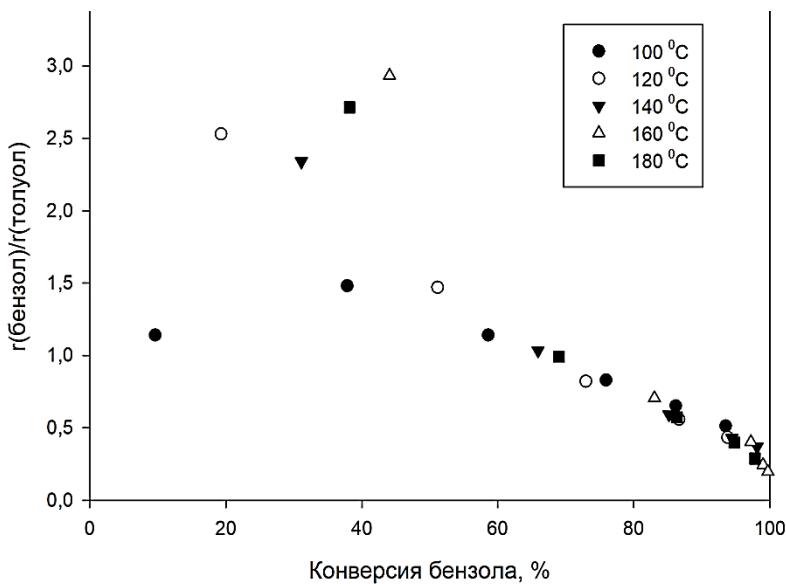


Рисунок 3. Соотношение скоростей гидрирования бензола и толуола в зависимости от конверсии бензола при различных температурах реакционной массы

Влияние общего давления

Для выявления общего влияния давления на скорость и дифференциальную селективность процесса жидкофазного гидрирования смесей бензол-толуол в додекане была проведена серия экспериментов при различных давлениях. Общее давление в реакторе варьировалось от 1 до 7 МПа с шагом 1 МПа.

Анализ полученных данных показывает, что скорость гидрирования как бензола, так и толуола растет пропорционально общему давлению и достигает максимума при 5 МПа. При более высоких давлениях скорость обоих процессов снижается. При этом отношение скоростей гидрирования бензола к толуолу тем выше, чем ниже общее давление в реакторе (Рисунок 4). Как следует из данных Рисунка 4, скорость гидрирования бензола выше скорости гидрирования толуола не зависимо от общего давления и, как следствие, парциального давления водорода, при конверсиях бензола ниже 60%, что объясняется конкурентной адсорбцией субстратов на поверхности активной фазы катализатора.

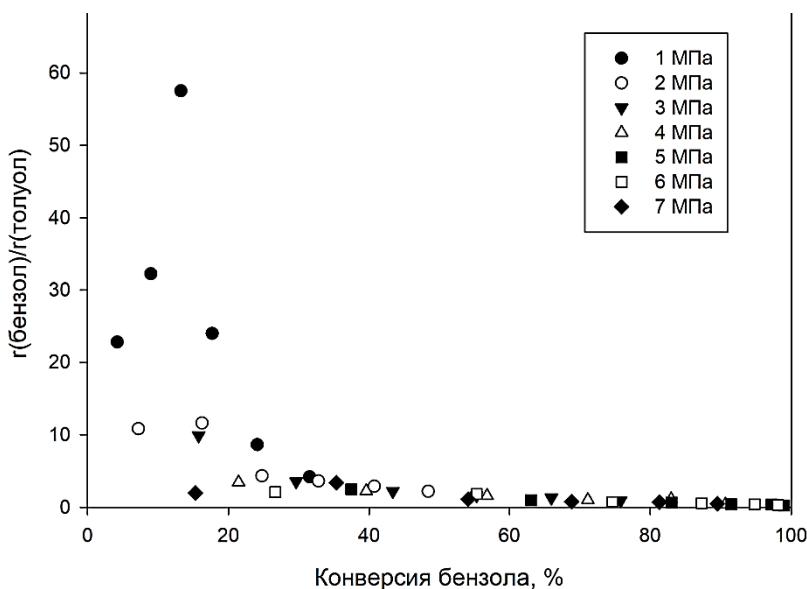


Рисунок 4. Соотношение скоростей гидрирования бензола и толуола в зависимости от конверсии бензола при различных давлениях

Таким образом, каталитическая система Ru/MN100 способна избирательно вести процесс гидрирования бензола в смесях бензол-толуол, а конкурентный характер процессов гидрирования позволяет утверждать, что дифференциальная селективность по бензолу в процессе жидкофазного гидрирования будет тем выше, чем выше соотношение концентраций бензол/толуол.

Исследование природы активной фазы катализатора методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии

Для установления изменений состава поверхности каталитической системы в ходе синтеза и восстановления, а также для установления природы активной фазы катализатора был проведён анализ поверхности исходного полимера, не восстановленного и восстановленного катализаторов методом рентгенофотоэлектронной спектроскопии.

На основе обзорных фотоэлектронных спектров был рассчитан состав поверхности подвергнутых анализу систем (Таблица 2).

На поверхности полимера MN100 содержащего третичные аминогруппы идентифицированы такие элементы как углерод, кислород, азот и хлор. На поверхности каталитических систем обнаружены углерод, кислород, рутений и хлор. Отношение содержаний рутения к хлору на поверхности исходного катализатора составляет 6,5:1, что позволяет заключить, что большая часть введенного основного хлорида рутения (IV), который был использован к качестве прекурсора металла, в ходе приготовления каталитической системы претерпел превращения.

Содержание кислорода на поверхности катализатора более чем в три раза выше, чем у исходной полимерной матрицы. Этот факт позволяет предположить, что рутений поверхности исходного катализатора входит в состав кислородсодержащих соединений.

Сравнение состава поверхности исходного и восстановленного катализатора показывает, что в ходе восстановления на поверхности катализатора резко снижается содержание кислорода и азота, что может быть связано с изменением кислородсодержащих форм рутения и с гидрированием связи C–N аминогрупп полимерной матрицы с образованием аммиака или летучих в условиях восстановления катализатора низкомолекулярных аминов.

Таблица 2.
ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ ПОВЕРХНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ

Элемент	MN100	Ru/MN100	Ru/MN100_H2_300 °C
C 1s	92,0	76,0	88,1
O 1s	5,6	17,5	8,7
N 1s	2,1	3,5	0,7
Cl 2p	0,3	0,4	0,4
Ru 3p _{3/2}	0,0	2,6	2,1

Для анализа состава фаз, содержащих рутений были зарегистрированы спектры высокого разрешения подуровня рутения 3d и углерода 1s исходной и восстановленной каталитических систем (Рисунки 5 и 6). На основе полученных данных были построены модели фотоэлектронных полос Ru 3d и C 1s.

Анализ данных показывает, что энергия связи подуровня Ru 3d_{5/2} исходного катализатора составляет 282,9 эВ, и в ходе восстановления уменьшается, приобретая значение 281,0 эВ, что свидетельствует об образовании оксида рутения (IV) [15]. Значения энергий связи Ru 3d_{5/2} 282,9–283,1 эВ позволяют предположить наличие на поверхности

рутенат-анионов и остаточных количеств основного хлорида рутения (IV), использованного в качестве прекурсора металла в ходе синтеза катализатора [15].

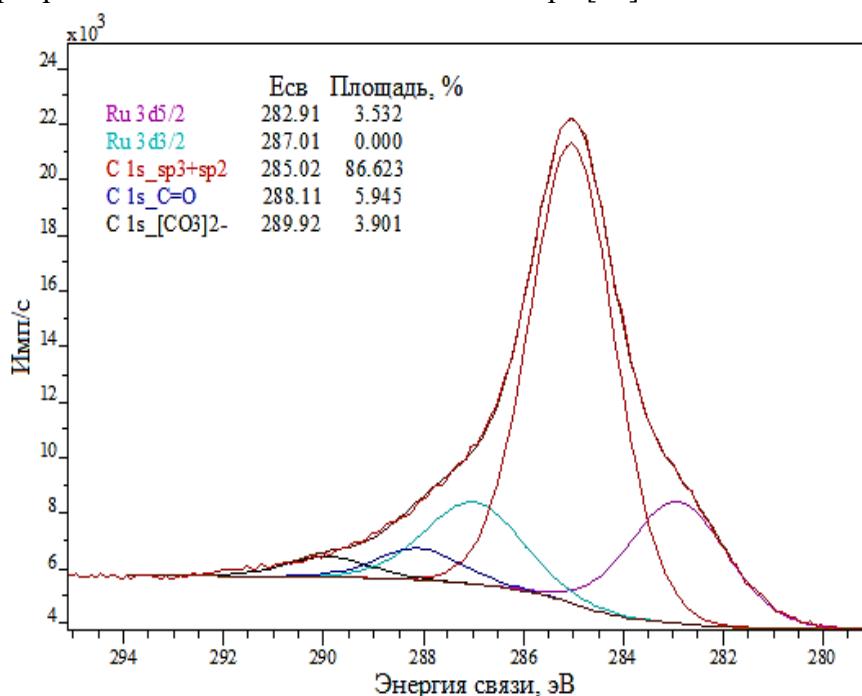


Рисунок 5. Спектр высокого разрешения 1s подуровня углерода и 3d подуровня рутения для образца исходного катализатора Ru/MN100

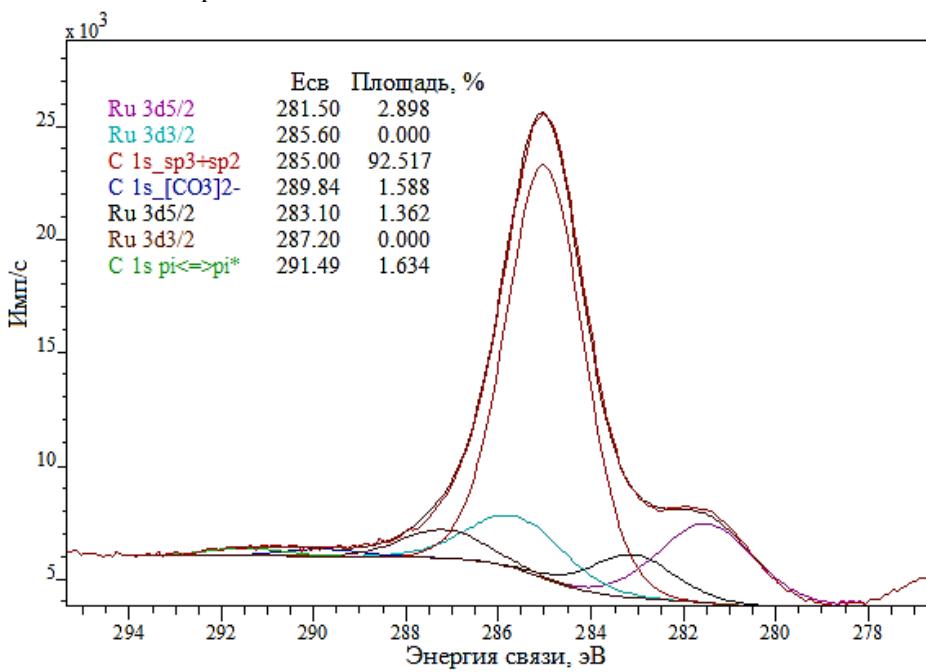


Рисунок 6. Спектр высокого разрешения 1s подуровня углерода и 3d подуровня рутения для образца, восстановленного в водороде при 300 °C катализатора Ru/MN100

Таким образом, в ходе восстановления катализитической системы в токе газообразного водорода при 300 °C формируется оксидная фаза рутения (IV), которая и проявляет катализическую активность в процессе гидрирования аренов в катализитической системе Ru/MN100.

Анализ фотоэлектронной полосы N 1s для исходного и восстановленного катализаторов, показывает (Рисунок 7), что для обоих систем характерная энергия связи полосы 400,0 эВ отвечающая азоту в составе амино-групп [15], т. е. природа содержащих азот функциональных групп в ходе восстановления не изменяется.

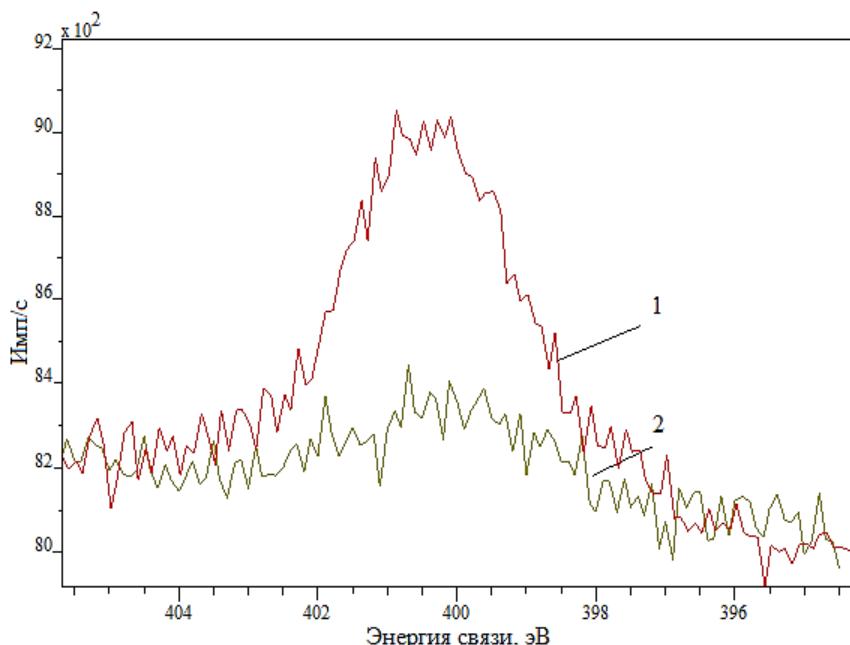


Рисунок 7. Спектр высокого разрешения 1s подуровня азота исходного (1) и восстановленного (2) катализатора

Заключение

В ходе исследования было показано, что катализитическая система на основе стабилизированного в сверхсшитом полистироле марки MN100 рутения может быть эффективно применена в процессе жидкофазного гидрирования ароматических веществ в алканах, в том числе в топливах.

Катализитическая система позволяет эффективно вести гидрирование бензола в присутствии толуола.

В ходе исследования показано, что катализитически активной фазой является оксид рутения (IV).

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 18-08-00435).

Список литературы:

1. Garba M. D., Galadima A. Catalytic Hydrogenation of Hydrocarbons for Gasoline Production // Journal of Physical Science. 2018. V. 29. №2. P. 153-176. <https://doi.org/10.21315/jps2018.29.2.10>
2. Erofeev V. I., Khomyakov I. S., Egorova L. A. Production of high-octane gasoline from straight-run gasoline on ZSM-5 modified zeolites // Theoretical Foundations of Chemical Engineering. 2014. V. 48. №1. P. 71-76. <https://doi.org/10.1134/S0040579514010023>

3. Agarwal A. K., Gupta T., Bothra P., Shukla P. C. Emission profiling of diesel and gasoline cars at a city traffic junction // Particuology. 2015. V. 18. P. 186-193. <https://doi.org/10.1016/j.partic.2014.06.008>
4. Ou J., Guo H., Zheng J., Cheung K., Louie P. K. K., Ling Z., Wang D. Concentrations and sources of non-methane hydrocarbons (NMHCs) from 2005 to 2013 in Hong Kong: A multi-year real-time data analysis // Atmospheric environment. 2015. V. 103. P. 196-206. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.12.048>
5. H.-X. Yuan Q.-H. Xia, H.-J. Zhan, X.-H. Lu, K.-X. Su. Catalytic oxidation of cyclohexane to cyclohexanone and cyclohexanol by oxygen in a solvent-free system over metal-containing ZSM-5 catalysts // Applied Catalysis A: General. 2006. V. 304. P. 178-184. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.02.037>
6. Kazantsev, R. V., Gaidai, N. A., N. V. Nekrasov, N. V., Tenchev, K., Petrov, L., Lapidus, A. L. Kinetics of benzene and toluene hydrogenation on a Pt/TiO₂ catalyst // Kinetics and catalysis. 2003. V. 44. №4. P. 529-535. (Translated from Kinetika i Kataliz, V. 44, No. 4, 2003, pp. 580-586). <https://doi.org/10.1023/A:1025194117868>
7. Williamham C. B.; Taylor, W. J.; Pignocco, J. M.; Rossini, F. D. Vapor pressures and boiling points of some paraffin, alkylcyclopentane, alkylcyclohexane, and alkylbenzene hydrocarbons // Journal of Research of the National Bureau of Standards. 1945. V. 35. №3. P. 219-244. <https://doi.org/10.6028/jres.035.009>
8. Eon C., Pommier C., Guiochon G. Vapor pressures and second virial coefficients of some five-membered heterocyclic derivatives // Journal of Chemical & Engineering Data. 1971. V. 16. №4. P. 408-410. <https://doi.org/10.1021/je60051a008>
9. Deshpande D. D., Pandya M. V. Thermodynamics of binary solutions. Part 2. Vapour pressures and excess free energies of aniline solutions // Transactions of the Faraday Society. 1967. V. 63. P. 2149-2157. <https://doi.org/10.1039/tf9676302149>
10. Kalafati D. D., Rasskazov D. S., Petrov E. K. Experimental Determination of a Dependence of a Saturated Vapor Pressure of Benzene on Temperature // Zhurnal Fizicheskoi Khimii. 1967. V. 41. P. 1357-1359
11. Besley L. M., Bottomley G. A. Vapour pressure of toluene from 273.15 to 298.15 K // The Journal of Chemical Thermodynamics. 1974. V. 6. №6. P. 577-580. [https://doi.org/10.1016/0021-9614\(74\)90045-7](https://doi.org/10.1016/0021-9614(74)90045-7)
12. Gaw W. J., Swinton F. L. Thermodynamic properties of binary systems containing hexafluorobenzene. Part 3. Excess Gibbs free energy of the system hexafluorobenzene+cyclohexane // Transactions of the Faraday Society. 1968. V. 64. P. 637-647. <https://doi.org/10.1039/tf9686400637>
13. Ambrose D., Broderick B. E., Townsend R. The vapour pressures above the normal boiling point and the critical pressures of some aromatic hydrocarbons // Journal of the Chemical Society A: Inorganic, Physical, Theoretical. 1967. P. 633-641. <https://doi.org/10.1039/j19670000633>
14. Pitzer K. S., Scott D. W. The thermodynamics and molecular structure of benzene and its methyl derivatives // Journal of the American Chemical Society. 1943. V. 65. №5. P. 803-829. <https://doi.org/10.1021/ja01245a019>
15. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, NIST Standard Reference Database Number 20, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899 (2000), doi:10.18434/T4T88K

References:

1. Garba, M. D., & Galadima, A. (2018). Catalytic Hydrogenation of Hydrocarbons for Gasoline Production. *Journal of Physical Science*, 29(2), 153-176. <https://doi.org/10.21315/jps2018.29.2.10>
2. Erofeev, V. I., Khomyakov, I. S., & Egorova, L. A. (2014). Production of high-octane gasoline from straightrun gasoline on ZSM-5 modified zeolites. *Theor. Found. Chem. Eng.*, 48(1), 71–76. <https://doi.org/10.1134/S0040579514010023>.
3. Agarwal, A. K., Gupta, T., Bothra, P., & Shukla, P. C. (2015). Emission profiling of diesel and gasoline cars at a city traffic junction. *Particul.*, 18, 186–193. <https://doi.org/10.1016/j.partic.2014.06.008>
4. Ou, J. Guo, H., Zheng, J., Cheung, K., Louie P. K. K., Ling, Z., & Wang, D. (2015). Concentrations and sources of non-methane hydrocarbons (NMHCs) from 2005 to 2013 in Hong Kong: A multi-year real-time data analysis. *Atmosph. Environ.*, 103, 196–206. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2014.12.048>
5. H.-X. Yuan Q.-H. Xia, H.-J. Zhan, X.-H. Lu, & K.-X. Su. (2006). Catalytic oxidation of cyclohexane to cyclohexanone and cyclohexanol by oxygen in a solvent-free system over metal-containing ZSM-5 catalysts. *Applied Catalysis A: General*, 304, 178–184. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2006.02.037>
6. Kazantsev, R. V., Gaidai, N. A., Nekrasov, N. V., Tenchev, K., Petrov, L., & Lapidus, A. L. (2003). Kinetics of benzene and toluene hydrogenation on a Pt/TiO₂ catalyst. *Kinetics and catalysis*, 44(4), 529-535. <https://doi.org/10.1023/A:1025194117868>
7. Williamham, C. B., Taylor, W. J., Pignocco, J. M., & Rossini, F. D. (1945) Vapor Pressures and Boiling Points of Some Paraffin, Alkylcyclopentane, Alkylcyclohexane, and Alkylbenzene Hydrocarbons, *J. Res. Natl. Bur. Stand. (U.S.)*, 35(3), 219-244. <https://doi.org/10.6028/jres.035.009>
8. Eon, C., Pommier, C., Guiochon, G. (1971) Vapor pressures and second virial coefficients of some five-membered heterocyclic derivatives, *J. Chem. Eng. Data*, 16(4), 408-410. <https://doi.org/10.1021/je60051a008>
9. Deshpande, D. D., & Pandya, M. V. (1967) Thermodynamics of Binary Solutions. Part 2. Vapour Pressures and Excess Free Energies of Aniline Solutions, *Trans. Faraday Soc.*, 63, 2149-2157. <https://doi.org/10.1039/tf9676302149>
10. Kalafati, D. D., Rasskazov, D. S., & Petrov, E. K. (1967) Experimental Determination of a Dependence of a Saturated Vapor Pressure of Benzene on Temperature, *Zh. Fiz. Khim.*, 41, 1357-1359
11. Besley, L. M., & Bottomley, G. A. (1974) Vapour Pressure of Toluene from 273.15 to 298.15 K, *J. Chem. Thermodyn.*, 6(6), 577-580. [https://doi.org/10.1016/0021-9614\(74\)90045-7](https://doi.org/10.1016/0021-9614(74)90045-7)
12. Gaw, W. J., & Swinton, F. L. (1968) Thermodynamic Properties of Binary Systems Containing Hexafluorobenzene. Part 3. Excess Gibbs Free Energy of the System Hexafluorobenzene + Cyclohexane, *Trans. Faraday Soc.*, 64, 637-647. <https://doi.org/10.1039/tf9686400637>
13. Ambrose, D., Broderick, B. E., & Townsend, R. (1967) The Vapour Pressures Above the Normal Boiling Point and the Critical Pressures of Some Aromatic Hydrocarbons, *J. Chem. Soc. A*, 633-641. <https://doi.org/10.1039/j19670000633>
14. Pitzer, K. S., & Scott, D. W. (1943) The thermodynamics and molecular structure of benzene and its methyl derivatives, *J. Am. Chem. Soc.*, 65, 803-829. <https://doi.org/10.1021/ja01245a019>

15. NIST X-ray Photoelectron Spectroscopy Database, NIST Standard Reference Database Number 20, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899 (2000), <https://doi.org/10.18434/T4T88K>

Работа поступила
в редакцию 11.10.2019 г.

Принята к публикации
16.10.2019 г.

Ссылка для цитирования:

Быков А. В., Демиденко Г. Н. Рутений-содержащая полимерстабилизированная катализическая система гидрирования смесей бензол-толуол // Бюллетень науки и практики. 2019. Т. 5. №11. С. 26-36. <https://doi.org/10.33619/10.33619/2414-2948/48/03>

Cite as (APA):

Bykov, A., & Demidenko, G. (2019). Ruthenium-containing Polymer-stabilized Catalyst System for the Hydrogenation of Benzene-Toluene Mixtures. *Bulletin of Science and Practice*, 5(11), 26-36. <https://doi.org/10.33619/10.33619/2414-2948/48/03> (in Russian).