



Ученые Института катализа



Новые подходы к целенаправленному синтезу и изучению каталитических систем

*К 65-летию со дня рождения
профессора Ю.И. Ермакова*

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Новосибирск 2000

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Омский филиал Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН

**Новые подходы к целенаправленному синтезу
и изучению каталитических систем**

Семинар памяти профессора Ю.И. Ермакова

6-8 июня 2000 г.
г. Новосибирск

ТЕЗИСЫ ДОКЛАДОВ

**New Approaches to Intentional Synthesis
and Characterization of Catalysts**

Yu.I. Yermakov Memorial Seminar

June 6-8, 2000
Novosibirsk, Russia

ABSTRACTS

Новосибирск-2000



Ю.И. ЕРМАКОВ

(1935 – 1986)

*Мемориальный семинар
«Новые подходы к целенаправленному синтезу
и изучению каталитических систем»*

Семинар приурочен к 65-летию со дня рождения профессора Юрия Ивановича Ермакова, известного российского ученого, талантливого организатора науки, крупного специалиста в области катализа, физической химии и химической технологии.

Юрий Иванович Ермаков родился 18 июня 1935 г. в Киеве. В 1958 г. он с отличием окончил Московский институт тонкой химической технологии им. М.В. Ломоносова, в 1959 г. поступил в аспирантуру Института катализа СО РАН к академику Г.К. Борескову, в 1965 г. защитил кандидатскую, а в 1973 г. – докторскую диссертации, в 1979 г. стал профессором.

В самом начале своего творческого пути Ю.И. проявил себя настолько ярким лидером, что уже в 1963 г., до защиты кандидатской диссертации, возглавил лабораторию каталитической полимеризации, в 1970 г. стал заместителем директора Института катализа по научной работе, а в 1972 г. – организовал и возглавил Отдел гомогенного и координационного катализа. В составе этого отдела им были созданы три новые лаборатории, в которых под его руководством были начаты исследования в области гомогенного катализа и закрепленных металлокомплексных катализаторов. В Отделе сформировалась научная школа профессора Ю.И. Ермакова, представители которой продолжают успешно работать в Институте катализа. Ученики Юрия Ивановича Ермакова работают в академических и отраслевых институтах Красноярска, Омска, Москвы, Тюмени и других городов России.

А начинал Юрий Иванович свою научную деятельность с исследования окисно-хромовых катализаторов полимеризации этилена. Ю.И. Ермаков первым применил методы математического моделирования для анализа кинетики каталитической полимеризации олефинов; первым же предложил и обосновал оригинальный вариант проведения процесса полимеризации в газофазном режиме (в настоящее время технология газофазной полимеризации приобрела лидирующее положение в промышленном производстве полиолефинов); впервые сформулировал представления об активном компоненте окиснохромового катализатора как поверхностном соединении хрома, ковалентно связанном с силикагелем-носителем, и о превращении активного компонента в активные центры под воздействием реакционной среды. На основании этих представлений им был предложен новый подход к приготовлению нанесенных катализаторов полимеризации путем целенаправленного синтеза поверхностных металлоорганических соединений за счет взаимодействия органических соединений переходных металлов с гидроксильными группами оксидных носителей.

Исследование этих каталитических систем привело Ю.И. Ермакова к выводу о возможности и плодотворности использования данного подхода к синтезу нанесенных катализаторов для широкого круга каталитических процессов. В таком синтезе поверхностные металлоорганические соединения, а в общем случае поверхностные металлокомплексные соединения, используются как предшественники для формирования

разнообразных поверхностных соединений и металлов в высокодисперсном состоянии на поверхности носителя.

С этого времени начинается новый этап его научной деятельности, результаты которой позволяют считать Ю.И. Ермакова основоположником нового направления в гетерогенном катализе – катализ закрепленными металлокомплексными соединениями. Для этого направления важнейшим элементом является целенаправленный синтез закрепленных на носителях металлоорганических, металлокомплексных, кластерных и металлических катализаторов.

Для этой области совершенно естественным явились представления о глубокой внутренней связи между гетерогенным и гомогенным катализом. Ю.И. Ермаковым и его сотрудниками выполнены многочисленные исследования, направленные на выявление общих закономерностей и отдельных различий для реакций, протекающих с участием гетерогенных и гомогенных катализаторов.

При проведении исследований было синтезировано более трех десятков функционализированных алюмооксидных и кремнийоксидных систем, содержащих привитые органические группировки с O, N, P и S гетероатомами, и на их основе было получено до сотни каталитических композиций, «имитирующих» гомогенные металлокомплексные катализаторы. Изучение таких систем позволило расширить представления о роли лиганда в металлокомплексном катализе (в частности, о влиянии хелатирования), о механизмах возникновения эффектов синергизма в действии биметаллических композиций (в том числе о «конвейерных» механизмах).

На многочисленных примерах каталитических систем, активных в реакциях окисления, гидрирования, карбонилирования было показано, что закрепление на поверхности носителей комплексных соединений приводит к появлению новых свойств, причиной чего является или агрегация нанесенных комплексов в ассоциаты (образование так называемых «островков»), или формирование сублигандных нанокластеров. Понимание этих причин позволило Ю.И. Ермакову и его сотрудникам выполнить пионерские исследования по целенаправленному синтезу монодисперсных нанокластерных полиметаллических систем и получить прямые данные о влиянии размера частиц активного компонента на его каталитические свойства. В этих исследованиях впервые были обнаружены эффекты стабилизации дисперсных частиц металлов платиновой группы ионами переходных металлов $d^4 - d^6$ конфигурации (впоследствии такого рода эффекты были названы «эффектом сильного взаимодействия металл-носитель» и явились областью многочисленных исследований и дискуссий).

Возможность получения через закрепленные металлокомплексы предшественников однородных активных центров позволила Ю.И. Ермакову и его школе установить состав и строение ряда промышленно важных каталитических композиций. Например, для Mo-содержащих катализаторов диспропорционирования олефинов было найдено,

что наиболее активным состоянием молибдена в этой реакции является Mo(IV). Для Pt-Re систем риформинга было установлено, что часть Re находится в ионном (Re(II)-Re(IV)) состоянии и служит в качестве лигандов, связывающих кластеры Pt с поверхностью алюмоксидного носителя. Для Co-Mo катализаторов гидрообессеривания были определены места локализации атомов Co и получены данные о структуре активного центра катализаторов гидрообессеривания. Кстати, когда в 1978 году Ю.И. прямо-таки «навязал» группе сотрудников тематику по изучению сульфидных катализаторов гидроочистки нефтяных фракций, многие сомневались, можно ли еще что-нибудь сделать в этой вдоль и поперек изученной области? Но именно новый подход, предложенный Ю.И. и связанный с целенаправленным синтезом активного компонента, позволил открыть новую страницу в понимании механизма действия катализаторов гидрообессеривания.

В 80-е годы Ю.И. заложил основы еще одного направления, связанного с получением пористых углеродных материалов с регулируемой текстурой для приготовления сорбентов и нанесенных катализаторов широкого круга процессов. Под его руководством был создан новый класс пористых углеродных материалов, известный под названием «Сибунит». В результате успешного развития этого направления были установлены общие закономерности формирования текстуры новых углеродных носителей и найдены факторы, позволяющие в ходе приготовления носителя целенаправленно регулировать объем и размер его пор, химический состав и структуру поверхности, форму и размер гранул. Это позволило создать научные основы приготовления промышленно важных катализаторов «палладий на угле».

Под руководством Ю.И. Ермакова в Институте катализа были начаты работы по применению металлокомплексного катализа в тонком органическом синтезе для получения ряда новых ценных органических полупродуктов для синтеза лекарств, химических средств защиты растений, красителей, пищевых продуктов, разделения изотопов, получения термостойких полимеров.

Ю.И. постоянно генерировал новые научные идеи и стремился реализовать их в самых разнообразных областях химии. Так, Ю.И. убедил одного из сотрудников заняться аэрогелями. Теперь в Институте готовят аэрогели для черенковых счетчиков такой оптической прозрачности, какую не могут обеспечить ни в США, ни в Японии. Засомневавшиеся в этом японцы сами проверили оптические показатели образцов и сами же доложили о превосходстве российских аэрогелей на международной конференции в Израиле.

Трудно в короткой статье отразить всю широту научных интересов Ю.И. Ермакова. Он – автор 486 научных трудов, среди которых более 100 авторских свидетельств и патентов и 3 монографии: «Окиснохромовые катализаторы глубокой полимеризации», «Закрепленные комплексы на окисных носителях в катализе», «Catalysis by Supported

Complexes». Под его руководством защищено более 30 кандидатских диссертаций, а пять его учеников стали докторами наук.

Организатором Ю.И. был уникальным. Зная 6 языков, он легко сходилась с людьми и в нашей стране, и за рубежом. Он был членом редколлегий журнала «Кинетика и катализ» и международных журналов «Сообщения по кинетике и катализу» и «Химия C₁-соединений», одним из организаторов регулярных международных двухсторонних семинаров (советско-японских, -индийских, -итальянских), ряда всесоюзных совещаний и конференций по катализу закрепленными металлокомплексами и нанесенным металлическим катализаторам.

Возглавив секцию «Катализ закрепленными металлокомплексами» Научного совета по катализу АН СССР и Комиссию по применению металлоорганических соединений в каталитических процессах Научного совета АН СССР по элементоорганической химии, Ю.И. объединил ведущих специалистов всей страны (бывшего СССР), работающих в этой области катализа. Он был заместителем председателя общества СССР-Франция (Новосибирского отделения). Ю.И. неизменно оставался «душой» многочисленных дискуссий и круглых столов, посвященных проблемам катализа.

И не только катализа! Ю.И. интересовали японская кухня и морские раковины, соборы Парижа и музыка Баха и Вивальди. В отпускное время он провел сотрудников Отдела по красивейшим местам Крыма, Кавказа, Средней Азии, Алтая и Восточной Сибири. Он радовался как ребенок, когда Отдел лидировал в остроумии на Менделеевских вечерах. А увидев однажды, как референт входит утром в его кабинет с выводком маслят на ладони, он, страстный грибник, тут же закричал: «Отпускаю! Всех! За грибами! До обеда!».

Наступил июнь 1986 года. Казалось бы, ничто не предвещало трагедии. Жизнь была «расписана по минутам» на дни, недели и годы вперед. Тогда еще жили пятилетками и, подписывая планы Отдела, Ю.И. весело острил, что через пять лет обязательно спросит с каждого сотрудника по пунктам. Сам он (помимо основной работы) собирался написать за будущую пятилетку две монографии для издательства «Эльзевир». Шли напряженные дни в преддверии открытия V Международного симпозиума по связи между гомогенным и гетерогенным катализом, инициатором и одним из основных организаторов которого он был. Ю.И. старался предусмотреть все текущие дела на ближайшие несколько дней до командировки, в которую он собирался.

В пятницу, 6 июня, Ю.И. сетовал референту, что командировка, похоже, затянется, и свой день рождения (51 год) ему придется отмечать в дороге. И никто не догадывался, что шли последние часы его жизни.

В субботу, 7 июня 1986 года Юрия Ивановича не стало, и вместо командировки его провожали в последний путь.

Юрия Ивановича Ермакова нет уже 14 лет. И так грустно сознавать, что многие его ученики стали старше своего учителя. Отдел гомогенного и координационного катализа успешно работает, развивая заложенные им научные направления, но так не хватает самого Ю.И.! Его всегда будут помнить те, для кого он был и остался учителем, коллегой, другом.

*О милых спутниках, которые наш свет
Своим сопутствием для нас животворили,
Не говори с тоской: ИХ НЕТ,
Но с благодарностью: БЫЛИ.*

В.А. Лихолобов
Л.Н. Арзамаскова
В.А. Захаров
А.Н. Старцев
В.А. Семиколенов
Л.Я. Старцева

**ПЛЕНАРНЫЕ
ЛЕКЦИИ**

RECENT ASPECTS OF SURFACE ORGANOMETALLIC CHEMISTRY**J.M. Basset**

*Laboratory of Surface Organometallic Chemistry
UMR CNRS-CPE 9986
43 Bd 11 Nov. 1918
69426 Villeurbanne France.*

It is now possible to design and construct on surfaces well defined active sites for catalysis with a quasi uniform distribution. Almost all the sites are active (single sites catalysts) and the rational choice of the coordination sphere can be deduced from the knowledges accumulated for the last decades in the field of organometallic chemistry and homogeneous catalysis. In particular the coordination sphere that can be simply deduced from the mechanism usually admitted in homogeneous catalysis. In other cases completely new coordination spheres can be discovered by reaction of organometallic complexes with surfaces, leading to new catalytic reactions which have no equivalent either in molecular or in surface catalysis.

In particular we shall consider the following catalytic reactions:

Alkanes metathesis into lower and higher alkanes

Depolymerization of polyolefins (Ziegler Natta depolymerization)

Asymmetric epoxidation of allylic alcohols

References

J. Corker, F. Lefevbre, C. Lecuyer, V. Dufaud, F. Quignard, A. Choplin, J. Evans, and J.-M. Basset, *Science*, 271, 966, (1996)

V. Vidal, J. Thivolle Cazat and J.-M. Basset, *Science*, 276, 99, (1997)

V. Dufaud and J.-M. Basset, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 110, 848, (1998)

V. Dufaud and J.M. Basset, French Patent, 95 08552

D. Meunier, A. Piechaczyk, A. De Mallmann and J.M. Basset, *Angew. Chem. Int. Ed.* , 38, 3540 (1999).

ПЛ-2

ПРИМЕНЕНИЕ ИДЕОЛОГИИ ЦЕЛЕНАПРАВЛЕННОГО СИНТЕЗА КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ В РЕШЕНИИ ПРОБЛЕМ МАЛОТОННАЖНОГО ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА

В.А. Лихолобов

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

В докладе рассмотрены современные тенденции развития методов конструирования каталитических композиций для осуществления процессов малотоннажного органического синтеза. Эти тенденции характеризуются переходом от применения чисто гомогенных или чисто гетерогенных каталитических композиций к использованию мультифазных гомогенных, гетерогенизированных гомогенных, гомогенизированных гетерогенных (стабилизированных коллоидов), гомогенно-гетерогенных систем. Новейшим этапом развития методов конструирования таких катализаторов является вовлечение сопряжения с ними фото-, электро- и биокатализаторов.

На специально подобранных примерах процессов малотоннажного органического синтеза продемонстрированы важные для конструирования таких полифункциональных структурно-организованных каталитических систем подходы: образование микрогетерогенных фаз в мультифазных гомогенных системах на основе сульфатированных фенил- и нафтилфосфинов, перевода растворенного компонента катализатора в состав дендримеров двуокиси кремния, стабилизация и промотирование золь металлов полиоксометаллатами, реализация «конвейерных» механизмов сопряжения участия каталитически активных центров разной природы.

**СТРОЕНИЕ МЕТИЛАЛЮМОКСАНА (МАО)
И ФОРМИРОВАНИЕ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ
В КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ ЦИРКОНОЦЕН/МАО**

В.А. Захаров

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

Рассмотрены экспериментальные данные о составе, строении и реакционной способности МАО - высокоэффективного активатора металлоценовых катализаторов полимеризации олефинов. Дополнительно к результатам, известным ранее для МАО в растворе, представлены экспериментальные данные о составе, реакционных центрах и термической стабильности МАО в твердом состоянии. Предложены молекулярные модели МАО, полученные с использованием квантовохимических DFT расчетов и наиболее полно учитывающие последние экспериментальные данные о составе, строении и превращениях МАО в растворе и твердом состоянии.

Обсуждаются экспериментальные данные о взаимодействии МАО с цирконоценом, составе и строении ионных интермедиатов, образующихся в этой системе. С использованием квантовохимических DFT расчетов рассмотрен ряд схем взаимодействия Cr_2ZrMe_2 с МАО и образования ионных пар, являющихся предшественниками активных центров металлоценовых катализаторов полимеризации олефинов.

PL-4

STRUCTURE AND ACTIVITY: GOLD NANOPARTICLES PREPARED BY COPRECIPITATION AND PULSED LASER DEPOSITION

László Guzzi

Department of Surface Chemistry and Catalysis, Institute of Isotope and Surface Chemistry, Chemical Research Center, HAS, P. O. Box 77, Budapest H-1525, Hungary

Size reduction of metal particles leads to several changes in its surface properties. The primary change is observed in the electron properties characterized by the *shift in the photoelectron spectra* towards higher binding energies in UPS and XPS as well as in the Auger parameters. Furthermore, small metal particles are more sensitive to the morphological environment, such as *ion-metal interaction* influencing also the electron properties of the metal surface. As small metal particles have a short range ordering, these particles are in metastable state, thus they tend to be *stabilized by coalescence* to form large metal particles.

The major properties of the nanosize metal particles strongly influence their adsorption and catalytic behaviour. The electron structure, i. e. any alterations in the electron binding energies affect the binding between the substrate and the surface atoms, consequently structure of the intermediates leading to final products, is different. The change in the surface morphology shifts e.g. the ratio of the single/multiple bonded intermediates which affects reaction selectivity.

There are several ways to prepare nanoparticles. Of these we are concerned with the pulse laser deposition (PLD). By this metal nanoparticles are deposited onto a model support such as Si(100) or onto its modified version.

The lecture deals with the model gold catalysts prepared by coprecipitation and PLD. Their morphology are studied by TEM and their electronic properties are investigated by UPS and XPS. We wish to make correlation between structure of gold nanoparticles and their catalytic properties. Other metals, like silver, cobalt and platinum, will also be reported in the lecture and a correlation between the surface structure and their chemisorption properties will be presented.

**УСТНЫЕ
ДОКЛАДЫ**

**ФОРМИРОВАНИЕ И ПРИРОДА МИКРОГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ
НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ****Ф.К. Шмидт, Л.Б. Белых, Т.В. Черенкова***Иркутский государственный университет,
664003, Иркутск, ул. К.Маркса, 1,
E-mail: aschmidt@chem.isu.ru*

Предложен новый способ синтеза микрогетерогенных катализаторов гидрирования. Изучен механизм формирования катализаторов гидрирования на основе $\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$, в том числе модифицированного третичными фосфинами. Превращение комплекса типа $\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2\text{PR}_3$ под действием различных восстановителей (водород, гипофосфит натрия) характеризуется межфазным разделением с образованием фазы, обогащенной палладием, и палладийфосфорорганических полимеров [1]. Катализ реакции гидрирования осуществляется на микрогетерогенных частицах, формирующихся из кластеров палладия с фосфиниденовыми лигандами. Применение высших фосфинов (триоктилфосфин) увеличивает растворимость палладийкомплексных катализаторов, находящихся в коллоидно-дисперсном состоянии, повышая более чем на порядок их активность в гидрировании ненасыщенных углеводородов.

Уменьшение содержания третичного фосфина в каталитической системе $\text{Pd}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2+n\text{PR}_3$ ($n=1-0,25$) приводит к более глубокой деструкции третичного фосфина с образованием фосфидов палладия различного состава (Pd_xP , $x=4,8; 6$).

Моделирование фосфиниденовых и фосфидокомплексов палладия путем реакций соединений палладия с соответствующими фосфидами щелочных металлов позволило установить их вклад в гидрогенизационный катализ. В отличие от фосфиниденовых, нитреновые и амидные комплексы палладия не устойчивы в атмосфере водорода и восстанавливаются в процессе гидрирования ненасыщенных углеводородов до Pd-черни.

Приводятся общие схемы формирования микрогетерогенных палладиевых каталитических систем гидрирования.

Литература

1. Шмидт Ф.К., Белых Л.Б., Уманец В.А., Черенкова Т.В., Белоногова Л.Н. // Кинетика и катализ. 1999. Т. 40, № 3. С. 466-471

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 99-03-32090) и Министерства образования РФ (№ 97-0-9.3-58).

ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЕ НОСИТЕЛИ С ОСТРОВКОВОЙ СТРУКТУРОЙ ПРИВИТОГО СЛОЯ

Г.В. Лисичкин

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва

Применение метода химического модифицирования носителей позволяет получить на их поверхности разнообразный функциональный покров, состоящий из лигандов и/или уже готовых активных центров. В простейшем случае привитый слой однороден, однако имеется возможность синтезировать организованные надмолекулярные регулярные структуры закрепленных молекул.

В докладе рассматриваются методы получения привитого слоя, состоящего из ковалентно закрепленных островковых структур нанометрового масштаба. Логично предположить, что такие структуры будут существенно влиять на селективность катализаторов, полученных на их основе.

Для синтеза привитых островковых структур нами использован метод молекулярных (матричных) отпечатков [1], который, в сочетании с химическим модифицированием поверхности [2], позволил получить гидrolитически и термически стабильные образцы. Идея метода состоит в том, что на первом этапе на поверхности носителя адсорбируют молекулы-шаблоны при заполнении существенно меньшем монослойного; далее проводят химическое модифицирование свободной поверхности; и, наконец, десорбируют шаблон [3,4].

В зависимости от поставленных целей, полученные островки подвергают последующему химическому модифицированию модификатором другой природы.

Для получения закрепленных островковых структур мы использовали в качестве носителей “голый” кремнезем и кремнезем, химически модифицированный гамма-аминопропилтриэтоксисиланом; шаблонами служили различные производные фталоцианина, в том числе, нафталоцианин меди, фталоцианин дихлоркремния, тетра-*трет*-бутильные производные фталоцианинов дихлоролова и дихлоркремния; десорбцию шаблонов осуществляли действием реагентов-вытеснителей.

Строение полученных образцов доказано методами ЭПР-спектроскопии введенных парамагнитных меток (нитроксильных радикалов), спектроскопии диффузного отражения, адсорбционными измерениями и химическим анализом.

В докладе рассматриваются различные варианты синтеза носителей с островковой структурой привитого слоя с применением молекулярных отпечатков различной химической природы.

Литература

1. Поляков М.В. ЖФХ, 1931, т.2, №6, с.799; 1933, т.4, №4, с.454.
2. Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии. Под ред. Г.В.Лисичкина. М., Химия, 1986, 248 с.
3. Лисичкин Г.В., Фадеев А.Ю. ЖРХО им. Д.И. Менделеева, 1996, т.40, №3, с.65.
4. Fadeev A.Yu., Lisichkin G.V. Studies in surface science and catalysis. V.99. “Adsorption on new and modified inorganic sorbents”, Elsevier, 1996, p.926.

**МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИЕ НАНО-ЧАСТИЦЫ В ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦАХ:
ПОЛУЧЕНИЕ, СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА****С.П. Губин**

*Институт общей и неорганической химии им. Н.С.Курнакова, РАН,
117907, Москва, Ленинский пр., 31; FAX: (095) 954-12-79;
E-mail: gubin@ionchran.rinet.ru*

В последние годы интерес к нано-частицам различного состава растёт лавинообразно в основном из-за их уникальных физических характеристик, существенно отличных от свойств соответствующих компактных материалов. Чрезвычайно высокая химическая активность наряду со способностью самопроизвольно компактироваться с потерей отмеченных выше параметров делают актуальной задачу стабилизации нано-частиц; наиболее удобны для этих целей полимерные матрицы различных типов.

Разработан комплекс методов, позволяющих формировать нано-частицы: а) в раствор-расплавах полимеров (преимущественно - карбоцепных), б) в момент образования предкерамических полимеров - поликарбосиланов, в) в олигомерах с последующей (или одновременной) полимеризацией, г) в Ленгмюр-Блоджет плёнках. Показано, что можно вводить в полимерные матрицы в виде нано-частиц металлы, сплавы, оксиды, галогениды, карбиды и т.п. в количествах вплоть до 50% вес.

С использованием комплекса физических методов (Мессбауэровской спектроскопии, X-ray RED, X-ray emission, SAXS, EXAFS, STM, AFM) в ряде случаев установлен состав и строение нано-частиц и их взаимодействие с полимерной матрицей. Показано, что образующиеся нано-частицы, как правило, многосоставны; наряду с металлическим ядром имеется карбидная и оксидная оболочки и прямые связи М-С с полимерной матрицей.

Выявлены уникальные физические свойства полученных таким путём наноматериалов, в первую очередь магнитные и электрофизические.

НАНОСТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИТ**Б.В. Романовский***Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва*

Ультрадисперсные металлы и их сплавы, а также оксиды и металлокомплексы с макролигандами, имеющие размеры от 1 до 10 нм и инкорпорированные в пористые матрицы, в последние годы привлекают внимание исследователей как новые перспективные материалы весьма широкого спектра практического применения - от оптоэлектронных устройств до биомиметиков. Оптические и магнитные свойства нанокластерных материалов можно, в частности, регулировать не только путем варьирования химического состава, но и изменяя размер кластеров и распределение по размерам. Кластеры металлов и оксидов, а также макрокомплексы, стабилизированные в пористых носителях, обнаруживают свойства, которые приближают их по активности и селективности к молекулярным катализаторам.

Одна из главных трудностей при синтезе такого типа систем связана с высокой поверхностной свободной энергией нанокластеров и, как следствие, с их термодинамической неустойчивостью. Это стимулировало поиски синтетических путей, позволяющих получать материалы, где ультрадисперсные частицы стабилизированы в межкристаллических пустотах микро- и мезопористых твердых тел, в которых размер кластеров строго ограничен размерами этих пустот. С этой точки зрения цеолиты и цеолитоподобные молекулярные сита с их строго регулярной системой каналов и полостей с размерами от 0,3 до 10 нм представляют собой почти идеальные матрицы для инкорпорирования и стабилизации в них нанокластеров. Высокая термическая и химическая стабильность позволяет получать на их основе нанокомпозиты, которые могут функционировать в широком интервале температур и давлений, а также в умеренно агрессивных средах.

В докладе рассмотрены методы синтеза, результаты исследования физико-химических свойств и области применения наноматериалов на основе микро- и мезопористых молекулярных сит.

НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ И НОСИТЕЛЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВОДЫ В СУБКРИТИЧЕСКОМ И СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ СОСТОЯНИЯХ

А.А. Галкин, Б.Г. Костюк, Н.Н. Кузнецова, М. Поляков*,
А.О. Туракулова, В.В. Лунин

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва
**Химический факультет Ноттингемского университета, Англия*

Активность и селективность гетерогенных катализаторов являются сложной функцией химического состава и параметров микро- и макроструктуры. Дефектность кристаллической и керамической структуры, состояние поверхности, природа активных центров, концентрация и распределение примесных фаз, в свою очередь, определяются условиями синтеза и последующей термообработки катализатора. В связи с этим, разработка новых методов приготовления катализаторов и носителей имеет первостепенное значение как для создания новых эффективных катализаторов, так и для изменения свойств традиционных катализаторов и носителей.

В данной работе оксидные катализаторы состава $\text{Ce}_{0.5}\text{Zr}_{0.5}\text{O}_2$, $\text{Ce}_{0.1}\text{Y}_{0.1}\text{Zr}_{0.8}\text{O}_2$, $\text{Ce}_{0.1}\text{Y}_{0.06}\text{Zr}_{0.84}\text{O}_2$, La_2CuO_4 , $\text{Y}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$, $\text{In}_x\text{Zr}_{1-x}\text{O}_2$, нанесенные катализаторы Pd/ZrO_2 и Rh/ZrO_2 , а также носители CeO_2 и ZrO_2 были приготовлены с использованием новой технологии путем гидролиза соответствующих растворов металлов в суб- и сверхкритической воде ($P=250-300$ атм, $T=300-400$ °С). Данная методика характеризуется высокой экспрессностью и производительностью, является экологически чистой, позволяет контролируемо изменять в широких пределах фазовый и химический состав и свойства многокомпонентных оксидных систем.

Характеристика полученных образцов включала рентгенофазовый анализ, измерение удельной поверхности, температурно-программируемое восстановление, просвечивающую электронную микроскопию, дифференциально-термический анализ. Показано, что все приготовленные катализаторы и носители являются нанокристаллическими с размером частиц 5-30 нм, характеризуются развитой удельной поверхностью 120-200 м²/г и высокой подвижностью кислорода. Несмотря на малый размер частиц и развитую поверхность, полученные образцы отличаются высокой термостабильностью и не спекаются. После термообработки при температурах 900-1000 °С их удельная поверхность составляет 90-100 м²/г.

УД-6

**ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ СОПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ВИНИЛОВЫХ
МОНОМЕРОВ И МОНООКСИДА УГЛЕРОДА**

Г.П. Белов

*Институт проблем химической физики РАН
Черноголовка, Московская обл. 142432
E-mail: gbelov@cat.icp.ac.ru*

В последнее десятилетие внимание исследователей в ведущих мировых научных центрах и фирмах, занимающихся разработкой новых перспективных полимеров, обращено на поиск и изучение катализаторов, способных сополимеризовать монооксид углерода и различные мономеры (олефины, диены и др.). При этом образуются строго чередующиеся сополимеры (т.н. поликетоны), представляющие новое поколение функциональных сополимеров. Некоторые из них уже нашли свои области применения и промышленное производство их расширяется.

В докладе будет рассмотрена история развития этого нового направления и ситуация, сложившаяся к 2000 г., обсуждены особенности синтеза, применяемые катализаторы, природа активных центров, механизм сополимеризации, физико-химические и механические свойства поликетонов.

ГЕТЕРОГЕНИЗАЦИЯ МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ И АНАЛИЗ НЕОДНОРОДНОСТИ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ

**Л.А. Новокшонова, Н.Ю. Ковалева, И.Н. Мешкова Т.М. Ушакова,
Ю.А. Гаврилов, В.Г. Крашенинников, Т.А. Ладыгина,
И.О. Лейпунский*, А.Н. Жигач*, М.Л. Кусков***

*Институт химической физики им. Н.Н.Семенова РАН, 117977 Москва,
e-mail: lnov@center.chph.ras.ru*

**Институт энергетических проблем химической физики РАН, 117977 Москва*

Гетерогенизация металлоорганических катализаторов полимеризации олефинов на неорганических носителях приводит к образованию различных активных поверхностных соединений в зависимости от предварительной модификации поверхности носителя, типа катализатора, метода гетерогенизации. Кроме того, поверхность носителей является неоднородной и содержит не один тип центров, способных взаимодействовать с компонентами катализатора. Эти факторы ведут к полицентровой природе нанесенных катализаторов Циглера-Натта. При гетерогенизации растворимых металлоценов важной задачей является не только сохранить высокую активность и стереоспецифичность, но также попытаться сохранить одноцентровую природу исходных растворимых катализаторов.

Обычный путь гетерогенизации металлоценовых катализаторов включает обработку носителя MAO с последующим добавлением металлоцена. Мы синтезировали MAO непосредственно на поверхности носителя - SiO_2 и цеолита. Показано, что MAO, полученный на цеолите реакцией AlMe_3 с внутренней водой цеолита, дает с $\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$ катализатор высокоактивный в полимеризации этилена без добавления свободного MAO или другого алюминийорганического соединения. Экспериментальные данные позволяют заключить, что активные центры в полученных системах локализованы в основном на носителе.

Масс-спектрометрическое исследование продуктов ТПД с поверхности катализатора на начальных стадиях полимеризации олефина позволяет проанализировать неоднородность активных центров (АЦ) в зависимости от состава и структуры катализатора. Этим методом регистрируются углеводородные (полиолефиновые) молекулы, выделяющиеся при термической деструкции "живых" активных металл-полимерных связей, когда полимерные цепи еще очень короткие, в зависимости от температуры нагревания. Линейный нагрев образцов дает информацию об энергетическом распределении АЦ. Были исследованы начальные стадии полимеризации этилена на различных гетерогенизированных катализаторах: нанесенных титановых, Ti-Mg-катализаторах, нанесенных металлоценовых. Вид ТПД спектров - число максимумов на кривых ТПД, их положение на оси температур и относительные интенсивности - зависят от природы катализатора.

Экспериментальные данные позволяют рассчитать энергии активации термической деструкции активных Мт-С связей, расположенных в различающихся АЦ, и получить энергетический спектр АЦ катализатора.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 99-03-33444а.

УД-8

**ТРОЙНЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ
МЕТАЛЛОЦЕНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ, ТРИИЗОБУТИЛАЛЮМИНИЯ,
ПЕРФТОРФЕНИЛБОРАТОВ В ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА**

Н.М. Бравая, А.Н. Панин

*Институт проблем химической физики РАН
142432 Черноголовка Московской области
Факс: (096) 515 3588, e-mail: nbravaya@cat.icp.ac.ru*

В работе проводится анализ каталитического действия тройных систем цирконоценовый прекатализатор/триизобутил алюминия/перфлюорофенил борат в полимеризации этилена, а также сравнение различных путей активации (полиметилалюмоксаном (МАО) - комбинированным активатором) ряда цирконоценов в полимеризации этилена. Анализ каталитических свойств систем и свойств образующегося полиэтилена позволил выявить существенные различия каталитического действия цирконоценовых комплексов под действием МАО и комбинированного активатора, проявляющиеся как в реакциях роста, так и в реакциях передачи цепи, связанные с различным строением активных центров. На основе анализа кинетики полимеризации, модифицирующего действия оснований Льюиса, анализа строения полимерных продуктов (^1H ЯМР, ИК), молекулярно-массовых характеристик образцов ПЭ (ГПХ) сделано заключение о том, что ключевым интермедиатом в тройных каталитических системах является нейтральный Zr–Al комплекс, который при взаимодействии с боратом образует катионный гетероядерный активный центр, а также о возможности протекания реакции равновесного вытеснения алюминий триалкила из гетероядерного катионного комплекса с образованием специфических катионных металл алкильных активных центров с экстра координированным субстратом. Проанализирована роль строения прекатализатора в возможности протекания тех или иных реакций, ведущих к образованию активных центров разного типа. Показано, что в исследованном диапазоне концентраций Al^iBu_3 не является агентом передачи цепи. Целенаправленный дизайн каталитической системы металлоцен/комбинированный активатор позволяет синтезировать полиэтилен с широким спектром свойств, от линейного, высокомолекулярного ($M_w > 1 \cdot 10^6$ г/моль) до низкомолекулярного ($M_w \sim 2000$ г/моль) разветвленного полимерного продукта.

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПРОПИЛЕНА НА КАТАЛИЗАТОРАХ ЦИГЛЕРА-НАТТА:
ЧИСЛО И КОНСТАНТА СКОРОСТИ РОСТА ДЛЯ
СТЕРЕОСПЕЦИФИЧЕСКИХ И НЕСТЕРЕОСПЕЦИФИЧЕСКИХ ЦЕНТРОВ**

Г.Д. Букатов, В.А. Захаров

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

Исследована полимеризация пропилена на традиционных и нанесенных катализаторах различного состава: $TiCl_3-AlEt_3$ (I); $TiCl_4/D_1/MgCl_2-AlEt_3$ (II) и $TiCl_4/D_1/MgCl_2 - AlEt_3 - D_2$ (III), где D_1 -дibuтилфталат и D_2 тетраэтоксисилан и дициклопентилдиметоксисилан. Для каждой системы были определены число активных центров (C_p) и константы скорости роста (K_p) для трех фракций полипропилена: фракция, растворимая в кипящем пентане (атактический ПП); фракция, растворимая в кипящем гептане (стереоблочный ПП); фракция, нерастворимая в кипящем гептане (изотактический ПП). Значения C_p и K_p были определены при $70^\circ C$ с помощью ингибитора ^{14}CO в отсутствии и присутствии водорода [1].

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы.

1. В исследованных каталитических системах значения K_p увеличиваются в следующем порядке: атактические центры < стереоблочные центры < изотактические центры (от 200 до $\approx 3 \cdot 10^3$ л/моль·с).
2. Значения K_p для центров разной стереоспецифичности существенно отличаются между собой и мало различаются при изменении состава каталитической системы (системы I, II, III). Следовательно, соответствующие активные центры для традиционных (I) и нанесенных (II, III) катализаторов имеют близкую структуру.
3. При введении в каталитическую систему внешнего донора (система III) доля стереоспецифических центров заметно увеличивается (до $\approx 60\%$), но общее число активных центров слабо изменяется. По-видимому, под действием силана нестереоспецифические центры переходят в стереоспецифические.

1. G.D.Bukatov, V.S.Goncharov, V.A.Zakharov, Macromol. Chem. Phys., 196, 1751 (1995)

УД-10

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПРОПИЛЕНА В МАССЕ НА МЕТАЛЛОЦЕНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ. ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ КАТАЛИЗАТОРА НА АКТИВНОСТЬ СИСТЕМЫ, МИКРОСТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПОЛИПРОПИЛЕНА

В.И. Цветкова, П.М. Недорезова, А.М. Аладышев, Д.В. Савинов, А.Н. Клямкина, Д.А. Леменовский*

*Институт химической физики им. Н.Н.Семенова РАН,
117977 Москва, ул.Косыгина 4.*

Факс: (095) 137-82-84, e-mail: pned@center.chph.ras.ru

**Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва*

В докладе рассматриваются последние достижения в области использования металлоценовых каталитических систем для производства новых материалов на основе полипропилена и этилен-пропиленовых сополимеров с регулируемой микроструктурой полимерной цепи и молекулярно-массовыми характеристиками, а также при исследовании механизма каталитического и стереоспецифического действия металлоценовых систем.

В ходе выполнения работы синтезированы мостичные стерически затрудненные анса-комплексы на основе Zr, отличающиеся типом симметрии (C_1 , C_2 , C_s), природой мостиков и лигандов (замещенные и незамещенные циклопентадиенильные, инденильные и флуоренильные).

Изучена взаимосвязь между составом и структурой металлоценов, их каталитической активностью и свойствами ПП. Показано, что применение металлоценов позволяет регулировать микроструктуру ПП и получать с высокими выходами изо-ПП (до 1100 кгПП/гкат.час) с M_w до 10^6 , синдио-ПП (до 300 кгПП/гкат.час) с M_w до $5 \cdot 10^5$ и гемиизотактический ПП (до 70 кгПП/гкат.час) с M_w до $9 \cdot 10^4$, обладающие ценным комплексом свойств.

Для ряда систем определены величины отношения констант скоростей реакций роста и передачи цепи на мономер и водород.

Для определения возможных областей применения полученных материалов исследованы теплофизические, деформационно-прочностные и оптические свойства.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 99-03-32948а.

КОНСТРУИРОВАНИЕ НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ

В.К. Дуплякин

Омский филиал Института катализа им. Г.К. Борескова, Омск

Подходы к конструированию катализаторов заложены Ю.И.Ермаковым в начале 70-х годов. Им даже был введен новый термин - “точные катализаторы”, который не прижился в научной литературе. Развитие идей Ю.И.Ермакова привело нас к формулированию системного подхода конструирования катализаторов, который основан на понимании и управлении многочисленными процессами, входящими в понятие приготовления катализатора. Включение в цикл исследований технических аспектов, как неременной части разработки катализатора, дает возможность перейти к конструированию промышленных катализаторов.

Наиболее последовательно и полно этот подход реализовался при разностороннем исследовании каталитической системы платина на окиси алюминия. Было установлено, что работающий катализатор содержит две формы платины: высокодисперсную металлическую (Pt^0) и ионную (Pt^{II}). Детальное изучение физико-химических и каталитических свойств позволило разработать стратегию создания нового поколения промышленных катализаторов риформинга нефтяных фракций.

По сравнению с промышленными катализаторами риформинга отечественного и зарубежного производства новые катализаторы показали большую селективность и стабильность в ароматизации нефтяного сырья, что демонстрируется данными эксплуатации промышленных установок ОАО “Рязанский НПЗ” и ОАО “Кинеша”.

УД-12

**КАРБОНИЛЫ МЕТАЛЛОВ В ПРИГОТОВЛЕНИИ НАНЕСЕННЫХ
КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ РЕАКЦИЙ С УЧАСТИЕМ МОНОКСИДА
УГЛЕРОДА**

Б.Н. Кузнецов, Н.В. Чесноков, Н.М. Микова, Л.В. Наймушина

*Институт химии и химической технологии СО РАН,
660036 Красноярск, Академгородок
Факс: (3912)439342, e-mail: inm@icct.krsk.infotel.ru*

В данном докладе рассмотрены различные направления использования нанесенных на оксидные подложки карбониллов металлов, заложенные пионерскими работами проф. Ю.И. Ермакова и его последователей.

С целью создания гетерогенных аналогов, способных заменить растворенные карбониллы Co и Rh в промышленных процессах гидроформилирования, были разработаны различные методы закрепления карбониллов Co и Rh на поверхности твердого носителя. Однако, полностью не удалось предотвратить переход соединений металлов в реакционную среду при проведении процесса гидроформилирования в жидкой фазе. В газофазном процессе со временем наблюдалось изменение состава закрепленных металлокомплексов.

Успехи, достигнутые за последние десятилетия в синтезе кластерных карбониллов металлов, позволили исследовать влияние состава нанесенных на оксидные подложки карбониллов Fe, Rh, Os, Co на их каталитические свойства. Было установлено, что нанесенные карбониллы металлов обладают уникально высокой селективностью в синтезе индивидуальных углеводородов из CO и H₂. Однако, использование этих систем в качестве модельных объектов для установления природы каталитически активных центров и механизма протекающих превращений осложняется высокой химической активностью нанесенных карбонильных соединений. Вследствие взаимодействия с функциональными группами оксидного носителя могут происходить существенные изменения их состава.

Термическим разложением нанесенных на оксидные подложки карбониллов в инертной или восстановительной среде получены катализаторы с частицами наноразмеров. Данные системы являются удобными объектами для исследования ряда фундаментальных проблем катализа на металлах.

**МОЛЕКУЛЯРНЫЙ МЕХАНИЗМ КАТАЛИЗА СУЛЬФИДНЫМИ
КАТАЛИЗАТОРАМИ ГЛУБОКОЙ ГИДРООЧИСТКИ
НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ**

А.Н. Старцев

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

Обобщены результаты детального исследования на молекулярном уровне структуры активного компонента и механизма действия сульфидных катализаторов гидроочистки нефтяных фракций. Полученные экспериментальные результаты и квантово-химические исследования положены в основу развиваемой концепции в области катализа сульфидами, альтернативной общепринятой в литературе. Проанализирована и обоснована идея окислительного присоединения и окклюдирования водорода в активном компоненте сульфидных катализаторов гидрообессеривания. Получены новые свидетельства реализации концертного механизма протекания реакции гидрогенолиза тиофена на сульфидных биметаллических катализаторах различного химического состава.

СХОДСТВО И РАЗЛИЧИЕ МЕЖДУ ГОМОГЕННЫМИ И ГЕЛЬ-ИММОБИЛИЗОВАННЫМИ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫМИ КАТАЛИТИЧЕСКИМИ СИСТЕМАМИ

В.И. Сметанюк

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН
117912, Москва, Ленинский пр., 29, (095)230-22-24, tips@ips.ac.ru*

Металлокомплексные гель-иммобилизованные каталитические системы (ГИКС) представляют собой нано-кластеры комплексов переходных металлов с полимерными лигандами, диспергированные в объеме набухающей полимерной матрицы [1-3]. Побудительным мотивом для их создания явилось осознание того, что, во-первых, гомогенные металлокомплексные системы (МКС), обладающие богатейшими химическими возможностями, имеют ограниченные перспективы практического применения вследствие низких технологичности и экологичности процессов на их основе, и, во-вторых, потому что в значительной мере были исчерпаны возможности традиционных гетерогенных катализаторов для осуществления новых реакций и процессов. Принципиально, что конструирование ГИКС осуществляется на трех уровнях: микро- и субмикроуровне и макроуровне. С химической точки зрения (на микроуровне) ГИКС построены аналогично МКС циглеровского типа и механизмы их действия близки. Единственное, но существенное отличие ГИКС от МКС состоит в том, что в ГИКС роль лиганда играет полимерный макролиганд. Это обеспечивает высокую стабильность ГИКС, способность к многократной регенерации, прочность связывания переходного металла, исключаящую его вымывание в раствор, что роднит ГИКС с гетерогенными катализаторами. Функциональные группы макролиганда, формально не участвующие в координации переходного металла, могут оказывать существенное влияние на прочность его связывания и селективность действия ГИКС, практически не влияя на их активность. В частности, это наблюдалось для никелевых ГИКС димеризации олефинов при возникновении системы межцепных донорно-акцепторных или водородных связей в азотсодержащих макролигандах.

Конструирование ГИКС на субмикроуровне относится к их морфологической структуре, которая способствует максимальной доступности активных центров за счет высокой дисперсности макролиганда в объеме полимерного носителя и обеспечивает эффективный массо- и теплообмен за счет сродства последнего с реакционной средой. С этих позиций ГИКС близки к МКС.

В отличие от классических гетерогенных систем, протекание реакции в присутствии ГИКС не зависит от характеристик поверхности и свободно от влияния хемосорбции и продукта реакции на пути к активному центру. Поэтому состав продуктов реакции в реакционном объеме и вблизи активных центров практически одинаков. Это позволяет получить существенно более точную информацию о механизме процесса.

Литература

1. В.А.Кабанов, В.И.Сметанюк. V Международный симпозиум по связи между гомогенным и гетерогенным катализом. Том II, часть 1, с. 3. Новосибирск, 1986
2. В.И.Сметанюк. Нефтехимия. Т. 35. № 2. С. 127
3. В.И.Сметанюк, А.В.Иванюк, А.И. Прудников. Нефтехимия. 2000. Т. 40. № 1. С. 23

МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ С ПАМЯТЬЮ

А.А. Эфендиев¹, Л.С. Молочников², С.Ю. Меньшиков³

¹*Институт полимерных материалов АН Азербайджана
ул. Самеда Вургуня 124, Сумгаит, 373204, Азербайджанская Республика,
факс: (994164) 20400, E-mail: aiaz@dcacs.ab.az*

²*Уральская государственная лесотехническая Академия, Сибирский тракт 37,
Екатеринбург, 620032, Россия, факс: 7 (3432) 240337,
E-mail: L.Molochnikov@usfea.ru*

³*Институт органического синтеза Уральского отделения РАН России,
ул. С. Ковалевской 20, Екатеринбург 620219, Россия, факс: 7 (3432) 745954,
E-mail: kox@ios.uran.ru*

Разработан новый принцип конструирования металлополимерных комплексных катализаторов, основанный на использовании памяти полимерной композиции и заключающийся в предварительной настройке макромолекул исходного полимера на комплексообразующий металл и катализируемый субстрат, с последующей фиксацией образовавшихся в результате такой настройки конформаций межмолекулярным сшиванием. После удаления субстрата из сшитого полимера система может “запоминать” положение, когда макромолекулы были связаны с субстратом, что приводит к уменьшению энергии активации сорбции субстрата на активных центрах катализатора и улучшению его каталитических свойств.

С использованием этого принципа получены металлополимерные комплексные катализаторы с фосфорильными, карбоксильными, пиридиновыми, аминными и иминными функциональными группами. Они были настроены на комплексообразование с медью, кобальтом и никелем и на жидкофазное окисление этилбензола, н-декана, L-цистеина, а также гидрирование аллилового спирта. Методом ЭПР установлено, что при настройке на металл в фазе полимера формируются комплексы более однородного состава и строения по сравнению с ненастроенными образцами. При настройке на субстрат возникает стерео-соответствие между ним и катализатором, имеющее место в ферментативных процессах. Оба явления приводят к существенному повышению активности и селективности катализаторов.

Работа выполнена в сотрудничестве с профессором М.Мухаммедом (Королевский Институт Технологии, Стокгольм, Швеция), профессором Д.Верле (Университет г. Бремен, Германия), профессором Ф.Чиарделли (Университет г. Пиза, Италия), докторами Д.Д.Оруджевым, Ю.М.Султановым и Э.Б.Амановым (Институт Теоретических Проблем Химической Технологии АН Азербайджана им. М.Ф.Нагиева, Баку) в рамках Программы ИНТАС (проект № 961911).

Авторы выражают глубокую благодарность академику В.А.Кабанову за основополагающие идеи и ценные советы.

УД-16

КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ВОДОРОДА И МОНООКСИДА УГЛЕРОДА ГЕТЕРОГЕНИЗИРОВАННЫМИ НА ПОВЕРХНОСТИ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ КОМПЛЕКСАМИ ПЛАТИНЫ И ПАЛЛАДИЯ

**В.К. Яцимирский, Л.П. Олексенко, О.Ю. Болдырева,
Л.А. Белякова, А.К. Трофимчук**

*Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко, Владимирская, 64,
01033, Киев, Украина
e-mail: yats@chem.univ.kiev.ua
vkyats@netscape.net*

Гетерогенизированные на SiO_2 привитые комплексы платины и палладия с серу- и кислородсодержащими лигандами в сравнении с нанесенными катализаторами Pt и Pd были исследованы в реакциях окисления водорода и монооксида углерода. Привитые ацетилацетонаты платины и палладия $[\text{Pt}$ и $\text{Pd}(\text{acac})_2]$, а также комплексы платины и палладия с N-аллил-N'-пропилтиомочевинной $[\text{Pt}$ и $\text{Pd}(\text{N-АПТМ})_2]$ получали методом химической сборки. Содержание металлов в ацетилацетонатах составляло 0.024 и 0.64% , а в комплексах с серусодержащим лигандом - 0.024 и 0.3 %.

Установлено, что привитые ацетилацетонаты Pt и Pd высокоактивны в обеих реакциях без предварительной обработки в реакционной смеси. Температуры полного превращения для комплексов с различным содержанием металлов находятся в пределах 0-80°C в реакции окисления водорода и 140-160°C в реакции окисления CO. Комплексы Pt и $\text{Pd}(\text{N-АПТМ})_2$ высокую активность проявляют только после обработки при температуре 260-280°C, т.е. после разложения комплекса.

Исследование кинетики реакций в избытке кислорода в дифференциальном реакторе показало, что для окисления H_2 порядок по H_2 равен 1, а по O_2 - 0 для всех исследуемых катализаторов. Для окисления CO характерно наличие гистерезиса на кривых зависимости $r = f(\text{C}_{\text{O}_2})$ в случае привитых Pt и $\text{Pd}(\text{acac})_2$ и его отсутствие для закрепленных комплексов Pt и $\text{Pd}(\text{N-АПТМ})_2$. На кривых зависимости $r=f(\text{C}_{\text{CO}})$ наблюдается максимум при 150°C для ацетилацетонатов Pt и Pd и при 165-175°C для тиомочевинных комплексов. При этом гистерезисные явления, характерные для нанесенных Pt и Pd, отсутствуют. Отличия в каталитической активности и кинетических закономерностях протекания исследованных реакций в случае нанесенных и закрепленных на поверхности активных центров, по-видимому, связаны с различным валентным состоянием каталитически активных металлов.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОКЛАСТЕРОВ ПРИ CVD-СИНТЕЗЕ КАТАЛИЗАТОРОВ

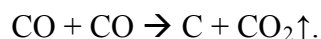
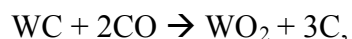
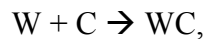
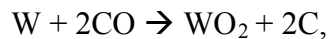
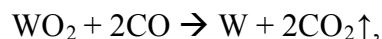
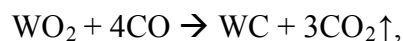
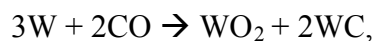
А.А. Дулов, Л.А. Абрамова, С.П. Баранов*, А.А. Уэльский**

*Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского РАН,
117913 Москва, Ленинский просп., 47. E-mail: aad@ioc.ac.ru;*

**Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН,
117924 Москва, Ленинский просп., 53. E-mail: baranov@sgi.lpi.msk.su;*

***Государственный научный центр РФ “Государственный НИИ химии и технологии
элементоорганических соединений”,
111123 Москва, ш. Энтузиастов, 38. Факс: (095) 273 1323.*

Мы рассматриваем образование металлических кластеров в условиях химического парофазного осаждения при различных температурах. В качестве примера исследуется разложение гексакарбонила вольфрама в интервале температур 300 – 700°C. Основной процесс $W(CO)_6 \rightarrow W + 6CO$ сопровождается рядом поверхностных реакций с участием оксида и карбида вольфрама и адсорбированной окиси углерода:



При моделировании для констант равновесия этих реакций принималась Аррениусовская зависимость от температуры $k=f_c \exp(-E/T)$. Помимо этого учитывались диффузия и спонтанная десорбция адсорбированной CO. Одновременное протекание перечисленных реакций приводит к сложному химическому составу образующихся покрытий, который к тому же существенно меняется с температурой. Результаты численного моделирования находятся в хорошем согласии с экспериментальными данными.

Работа выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (грант № 99-03-32061)

УД-18

НА ПУТИ К КАТАЛИЗАТОРАМ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА АММИАКА. РЕЗУЛЬТАТЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ

В.Б. Шур, С.М. Юнусов

*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,
Москва 117813, ул. Вавилова, 28*

Проблема создания катализаторов, которые могли бы осуществлять низкотемпературное гидрирование азота водородом, привлекает внимание исследователей еще со времен Габера, однако лишь в последние десятилетия в этой важной области наметился значительный прогресс. Первым шагом было обнаружение того факта, что системы, получающиеся при обработке соединений переходных металлов избытками сильных восстановителей, способны связывать молекулярный азот в растворах при комнатной температуре с образованием нитридных производных, дающих при гидролизе аммиак. В дальнейшем было установлено, что подобного рода системы могут быть с успехом использованы в качестве гетерогенных катализаторов синтеза аммиака из N_2 и H_2 .

В настоящем докладе суммированы результаты, полученные при исследовании этих нетрадиционных катализаторов синтеза аммиака. Основное внимание будет уделено катализаторам на основе нанесенных карбонильных кластеров железа, рутения и осмия и металлического калия в качестве промотора. Будут также рассмотрены системы, не содержащие промотирующих добавок металлического калия. Эффективность катализаторов меняется в широких пределах в зависимости от природы кластера и носителя, содержания калия в образце и других факторов. Наилучшие из найденных систем значительно превосходят по своей активности (при атмосферном давлении) промышленный катализатор синтеза аммиака. Некоторые системы активны даже при 150 °С. Обсуждается механизм синтеза аммиака на этих новых катализаторах и их связь с гомогенными азотфиксирующими системами.

Работа проводилась при финансовой поддержке Министерства науки и технологии Российской Федерации, Комиссии европейских сообществ (программа РЕСО) и Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 99-03-32396).

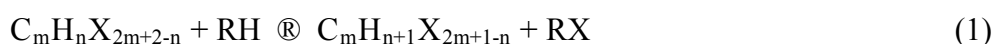
**УСТНЫЕ
СООБЩЕНИЯ**

**ОСОБЕННОСТИ РАДИКАЛЬНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ
ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫХ НА МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ АКТИВНЫХ
ЦЕНТРАХ В РАСТВОРЕ И НА ПОВЕРХНОСТИ**

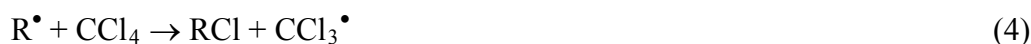
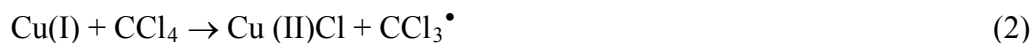
Е.Н. Голубева, В.В. Смирнов

Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва

Редокс реакции ионов меди часто сопровождаются образованием или гибелью свободных радикалов. Эти процессы определяют механизм высокоселективного каталитического действия медных комплексов в новой реакции метатезиса С-галоген связи:



Медьсодержащие центры участвуют не только в образовании свободной валентности (2), но и в обратной реакции передачи цепи (3), где происходит регенерация каталитических центров. Константы скорости реакции (5) с участием ионов меди на несколько порядков выше соответствующих значений для других переходных металлов и могут быть близки к диффузионным. Поэтому образование продуктов метатезиса происходит как на стадиях продолжения цепи (3), (4), так и на стадии (5). В то же время стадия (6) может конкурировать с квадратичным обрывом (7).



В докладе показано, что направленный дизайн медьсодержащих центров, с высокой скоростью вступающих в реакции (2), (5) и (6), приводит одновременно к повышению каталитической активности и селективности. Эти реакции протекают по двум механизмам – через перенос электрона или лиганда. Важнейшую роль играют стерическая доступность иона меди или координированного с ним галогенид аниона. По нашим данным, повышение нуклеарности комплексов и прочности связей медь-лиганд и медь-галоген приводит к снижению активности. На основании экспериментальных и расчетных данных по хлоридным и силоксановым производным меди проанализировано влияние электронных свойств металлокомплекса и носителя, а также характера их взаимодействия на эффективность в метатезисе С-галоген связи.

Работа поддержана РФФИ и ФЦП «Интеграция» (грант А0114).

УС-2

**СИЛЕСЕКВИОКСАНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ КАК
МОДЕЛИ КАТАЛИЗАТОРОВ «ПЕРЕХОДНЫЙ МЕТАЛЛ В КРЕМНИЙ-
КИСЛОРОДНОЙ МАТРИЦЕ»**

В.Л. Кузнецов, А.Н. Усольцева, Г.Л. Елизарова

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

Системы, содержащие ионы переходных металлов, стабилизированные в кремний-кислородных и кислородных матрицах, являются перспективными для создания новых селективных катализаторов окисления. В данной работе представлены результаты исследования каталитических свойств гомо- и гетероядерных силсесквиоксановых комплексов Fe, Ni, Cu в реакциях: окисления H_2O , разложения H_2O_2 , окисления циклогексана и циклогексена перекисью водорода в сравнении с другими системами, содержащими Fe в кремний-кислородном и кислородном окружении. В качестве систем сравнения были использованы: Fe-содержащие цеолиты ZSM-5, гидроксокомплексы Fe с известной структурой, нанесенный на окисленную сажу высокодисперсный оксид железа- Fe_3O_4/C и $Fe(ClO_4)_2$.

Полученные данные по активности исследуемых систем рассматриваются в сопоставлении со строением их активных центров. Так, установлено, что для реакции разложения H_2O_2 атомные активности Fe в гомоядерном (Fe_6) и гетероядерном (Ni_4Fe_2) силсесквиоксановых комплексах практически совпадают, для реакции окисления циклогексана H_2O_2 атомная активность Fe в гомоядерном комплексе выше, чем в гетероядерном, а в реакции окисления H_2O гетероядерный комплекс практически неактивен, в отличие от высокоактивного гомоядерного комплекса. На основании данных метода ингибиторов свободных радикалов и анализа состава продуктов реакции предположено, что реакция окисления органических молекул, катализируемая Fe-силсесквиоксанами, протекает по нерадикальному механизму (без выхода в реакционный объем свободных радикалов).

Полученные данные по активности силсесквиоксановых комплексов Fe в сравнении с другими Fe-содержащими системами позволяют сделать выводы относительно взаимосвязи между строением активного центра и каталитическими свойствами.

СТРУКТУРА ПОВЕРХНОСТИ ПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ НОСИТЕЛЕЙ И СТАБИЛЬНОСТЬ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ИХ ОСНОВЕ

**В.А. Семиколенов, Г.В. Плаксин, В.И. Зайковский,
А.И. Боронин, Г.С. Литвак**

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

Уникальная способность углерода образовывать множество разнообразных форм и структур привлекает внимание исследователей, занимающихся разработкой новых материалов и технологий. Для пористых материалов строение поверхностного слоя предопределяет микро-геометрию поверхности, состав функционального покрова и электронное состояние поверхностных атомов. Эти параметры определяют основные физико-химические характеристики пористого материала, такие как взаимодействие с активным компонентом катализатора или химическая коррозия носителя под действием агрессивной среды.

С использованием различных методов пиролиза газообразных углеводородов нами создана серия новых пористых углеродных материалов, предназначенных для приготовления катализаторов и сорбентов, и детально изучено их строение. В рамках этой серии хорошо охарактеризованных углеродных материалов можно проследить особенности строения их поверхности в зависимости от метода получения и способа модифицирования структуры. Кроме того, представляет интерес выяснить влияние структуры поверхности углеродных материалов на такие характеристики катализатора как устойчивость носителя к окислению кислородом, что важно для разработки катализаторов селективного окисления, а также на поведение нанесенных металлических частиц в атмосфере H_2 , что необходимо для создания стабильно работающих катализаторов гидрирования. Решению указанных проблем посвящена настоящая работа.

Методами РФЭС и электронной микроскопии высокого разрешения изучены особенности строения поверхности серии пористых углеродных материалов, полученных пиролизом углеводородного сырья: композиционных материалов глобулярной структуры; волокнистых материалов, получаемых каталитическим пиролизом углеводородов и высокопористого материала ячеистой структуры. Проведено сопоставление характеристик РФЭ спектров и структуры поверхности углеродных материалов.

УС-3

Методом термического анализа изучена устойчивость к окислению на воздухе серии пористых углеродных материалов различной структуры. Показано, что ключевым параметром, определяющим устойчивость к окислению пористого углеродного материала, является протяженность и ориентация на поверхности графитоподобных слоев углерода. Обнаружено, что пористые углеродные материалы могут проявлять высокую устойчивость к окислению до температуры 700 °С, соответствующей температуре окисления графита.

Изучены особенности осаждения коллоидных частиц Pt на поверхность углеродных носителей различной геометрической формы и структуры. Показано, что частицы Pt локализуются на участках поверхности, образованных торцами графитовых сеток или не кристаллизованного углерода. Изучено поведение Pt частиц на поверхности носителей с различной микроструктурой. Обнаружено, что при нагревании катализатора в H₂ происходит реконструкция структуры углерода вокруг частиц Pt. Выяснено влияние ориентации базальных плоскостей углерода на особенности миграции частиц Pt. Изучены кинетические закономерности дезактивации катализаторов Pt/C.

ФОРМИРОВАНИЕ И СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОКИСНОМ НОСИТЕЛЕ

А.Д. Шебалдова, Л.А. Сафронова

*НИИХимии Саратовского госуниверситета им. Н.Г.Чернышевского
410026, Саратов, Астраханская, 83; e-mail: seller@sgu.ssu.runnet.ru*

Свойства нанесенных металлокомплексов как катализаторов определяются характером связи комплекса с носителем, что, в свою очередь, зависит от принципов синтеза катализатора.

На примере комплексов Pd (2+) с азосоединениями (АС) - 4-(2-пиридил-азо)резорцином (ПАР), 1-(2-пиридилазо)нафтолом и др. изучено влияние способа формирования катализатора на его активность. В качестве носителя выбран оксид алюминия (γ -Al₂O₃), содержащий на поверхности активные центры амфотерного характера. Из возможных способов формирования катализаторов - путем поочередной пропитки АС, а затем солью K₂PdCl₄ (или в обратном порядке), а также пропиткой носителя раствором комплекса, наиболее эффективным оказался первый. Этот факт нельзя не связать со способностью γ -Al₂O₃ за счет гидроксильных групп, Льюисовских кислотных и основных центров взаимодействовать с АС, что подтверждено данными ИК- и РФЭ-спектроскопии. Сравнение энергии связи 2р-электронов алюминия, изменение в частотах ν_{OH} в ИК-спектрах γ -Al₂O₃ и АС/Al₂O₃, а также других функциональных групп АС позволили сделать вывод о донорно-акцепторном взаимодействии лигандов с носителем. Обработка носителя с АС (АС/Al₂O₃) солью палладия приводит к образованию комплексного соединения на поверхности носителя. Сравнительный анализ ИК- и РФЭ-спектров нанесенных и свободных комплексов указывает на одинаковый способ координации АС к палладию, например, в случае ПАР - по атомам азота пиридинового кольца, азогруппы и депротонированной о-оксигруппе. Значения энергий связи 3d-электронов Pd в свободном, закрепленном комплексах и K₂PdCl₄ совпадают, что свидетельствует о сохранении в катализаторе степени окисления палладия (2+). Данные по формированию и строению нанесенных катализаторов на основе комплексов палладия с АС были использованы для создания селективных контактов восстановления нитрогруппы в ароматических и гетероциклических соединениях.

**ИЗУЧЕНИЕ ПРИРОДЫ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ КАТАЛИЗАТОРОВ
НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОВ ПОДГРУППЫ МЕДИ
В ПРОЦЕССАХ ПАРЦИАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ СПИРТОВ**

А.Н. Пестряков, В.В. Лунин*, О.Н. Темкин, Д.И. Кочубей*****

*Томский государственный архитектурно-строительный университет,
Томск 634003, пл. Соляная, 2, факс: 3822-520-808, e-mail: anp@tspace.ru*
**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, Москва*
***Московская академия тонких химических технологий, Москва*
****Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск*

Металлы подгруппы меди широко известны как селективные катализаторы окисления спиртов в альдегиды, однако вопрос о природе активных центров этих катализаторов остается открытым. Методами ИК-спектроскопии, электронной спектроскопии диффузного отражения, РФА, EXAFS, электронной микроскопии, хемосорбционными и каталитическими методами изучены различные электронные состояния серебра, золота и меди, как возможные активные центры катализаторов в процессах парциального окисления спиртов.

Установлено, что в условиях процесса окисления спиртов основными состояниями металлов в катализаторах являются M^0 и M^+ , как изолированные на поверхности носителя, так и входящие в состав частиц фаз и кластеров металла или оксида. Для медных образцов характерно также наличие ионов Cu^{2+} , однако их количество сравнительно невелико. Высших валентных состояний серебра и золота в катализаторах не отмечено. Соотношение долей $M^0/M^+/M^{2+}$ зависит от природы носителя, наличия модифицирующих добавок оксидов ряда металлов с различными донорно-акцепторными свойствами, условий приготовления и работы катализаторов. Дисперсность металла практически не оказывает влияния на процесс, т.к. в окислении спиртов используются катализаторы с низкой удельной поверхностью и высоким содержанием активной фазы.

Сопоставление спектральных и каталитических данных показывает, что наибольшую селективность проявляют катализаторы, содержащие максимальную долю ионов M^+ с высоким эффективным зарядом. Снижение эффективного заряда ионов, а также переход в состояние M^{2+} (для меди) ухудшает селективность образования альдегидов и интенсифицирует глубокое окисление спиртов. Полученные данные позволяют рассматривать однозарядные катионы M^+ как возможные активные центры металлических катализаторов парциального окисления спиртов.

О СОВРЕМЕННЫХ РАБОТАХ ПО ИНТЕНСИФИКАЦИИ ГИДРОКАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

А.Н. Логинова, М.В. Китова, В.А. Тыщенко, Н.А. Плешакова, Т.Н. Шабалина

*ОАО «Св НИИ НП», Сам ГТУ
446200, Самарская обл., Новокуйбышевск, Главпочта
факс: (84635) 7-31-77 E-mail: svniinp@novo.samara.ru
443010, Самара, ул.Галактионовская, 141
факс: (8462) 32-42-35 E-mail: postman@star.sstu.samara.ru*

Вовлечение в состав дизельного топлива дизельных фракций с температурой конца кипения > 360 °С существенно снижает качество товарного дизельного топлива по таким показателям как содержание серы, температура застывания и цетановое число. Улучшить качество утяжеленных фракций в традиционном процессе гидроочистки также не представляется возможным, так как сернистые соединения, входящие в утяжеленные дизельные фракции, представлены трудноудаляемой остаточной серой. Кроме того, в условиях гидроочистки на применяемых катализаторах невозможно понизить температуру застывания и конца кипения дизельной фракции.

Наиболее целесообразным путем решения современных проблем получения высококачественных топлив и масел является разработка и ввод в промышленную эксплуатацию новых катализаторов. Даже незначительное улучшение их эксплуатационных характеристик повышает рентабельность гидрокаталитических процессов. Этим объясняются высокие темпы роста производства катализаторов. Ежегодно возрастают не только объемы производства и потребления катализаторов, но и расширяется их номенклатура.

Жесткие требования к качеству нефтяных топлив вызывают целесообразность перехода от использования индивидуальных катализаторов к каталитическим системам.

В отраслевой лаборатории по переработке нефти Самарского Государственного технического университета совместно с ОАО «Св НИИ НП» на протяжении ряда лет ведутся работы по созданию катализаторов гидрооблагораживания нефтяных фракций. Используя многолетний опыт эксплуатации катализаторов гидроочистки ГР-24М, ГР-26 и гидроизомеризации ПВЦ-85 на нефтеперерабатывающих заводах, разработана технология производства алюмоплатинового цеолитсодержащего катализатора гидроизомеризации нового поколения, исследовано влияние промотирующих добавок на соотношение реакции гидроизомеризации и гидрокрекинга н-парафиновых углеводородов, протекающих в процессе каталитической депарафинизации утяжеленных дизельных фракций с получением продукта с содержанием серы менее 0,05% масс. и температурой застывания $-35 \div -60$ °С.

**МЕТАЛЛОЦЕНОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ, НАНЕСЕННЫЕ НА
МОДИФИЦИРОВАННЫЙ И НЕМОДИФИЦИРОВАННЫЙ НОСИТЕЛЬ**

**Н.Ю. Ковалева, Т.М. Ушакова, Л.А. Новокшонова, Ю.А. Гаврилов,
В.Г. Крашенинников, Т.А. Ладыгина,
И.О. Лейпунский*, А.Н. Жигач*, М.Л. Кусков***

*Институт химической физики им. Н.Н.Семенова РАН, 117977 Москва, ул. Косыгина
e-mail: kovaleva@center.chph.ras.ru*

**Институт энергетических проблем химической физики РАН, 117977 Москва,
Ленинский пр. 38, строение 2*

Методом термопрограммируемой десорбции (ТПД) были исследованы: нанесенный на SiO_2 Cr_2ZrCl_2 ($\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2/\text{SiO}_2$), нанесенный на SiO_2 MAO (MAO/SiO_2) и нанесенный на SiO_2 комплекс Cr_2ZrCl_2 и MAO ($[\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2\text{-MAO}]/\text{SiO}_2$).

По данным ТПД с поверхности $\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2/\text{SiO}_2$, основные продукты десорбции ($m/z=66$ и 65) соответствуют циклопентаденильным группам. Значительный отрыв этих групп с поверхности катализатора начинается только при температуре выше 200°C . Поэтому низкую активность нанесенного $\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2/\text{SiO}_2$ в полимеризации этилена, по-видимому, нельзя объяснить разложением Cr_2ZrCl_2 во время его гетерогенизации.

На кривой ТПД с поверхности MAO/SiO_2 для массы 15 имеются два максимума в температурном интервале 200°C и 400°C . Очевидно, эти пики могут быть приписаны выделению метильных групп при термической деструкции Al-C связей в структурах $\text{AlO}(\text{Me})_2$ и AlO_2Me соответственно. При более высокой температуре (400°C) происходит деструкция олигомерных молекул MAO с выделением фрагментов: AlOMe ($m/z = 58$), AlOAl ($m/z=70$), AlOMe_2 ($m/z=73$), AlO_2Me ($m/z=74$), и циклические структуры Al_3O_3 ($m/z=131$ и $(\text{Al}_3\text{O}_3)\text{-O-}$ ($m/z=147$).

Была сделана попытка синтезировать MAO непосредственно на поверхности SiO_2 путем чередующейся адсорбции паров AlMe_3 и затем паров H_2O с повторением этой операции до восьми раз с образованием поверхностных структур $\equiv\text{Si-O-(AlMeO)}_8$. Исследования конечного продукта такой процедуры - $\text{MAO}^*/\text{SiO}_2$ - методом ТПД показали, что происходит выделение метильных групп $m/z=15$, а также продуктов с $m/z=70$ (структуры -Al-O-Al-), однако циклические структуры в случае $\text{MAO}^*/\text{SiO}_2$ среди продуктов ТПД отсутствуют. Исследована полимеризация этилена на $\text{Cr}_2\text{ZrCl}_2 + \text{MAO}^*/\text{SiO}_2$, с добавлением ТiВА, AlMe_3 или MAO.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 99-03-33444а.

ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА МЕТАЛЛОЦЕНОВОГО ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА

**П.М. Недорезова, В.И. Цветкова, А.М. Аладышев, Д.В. Савинов,
Э.Н. Векслер, Д.А. Леменовский***

*Институт химической физики им. Н.Н.Семенова РАН,
117977 Москва, ул.Косыгина 4.*

Факс: (095) 137-82-84, e-mail: pned@center.chph.ras.ru

**Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Москва*

С использованием ряда анса-бисинденилцирконоценов C_2 -симметрии, отличающихся природой мостиков и заместителями в мостике и лиганде и метилалюмоксана (МАО) как сокатализатора исследовано влияние способов формирования каталитических систем, условий синтеза ПП в среде жидкого мономера на изменение активности в ходе процесса полимеризации, микроструктуру полимеров и молекулярно-массовые характеристики. Исследована также возможность частичной замены МАО на ТЭА или ТИБА. Полимеризация пропилена проводилась в интервале температур 30 - 80 °С. Показано, что полимеры, полученные с использованием бисинденилов с незамещенными инденильными лигандами, отличаются невысокой ММ, которая в зависимости от природы мостика меняется от 13000 до 100000.

Исследованы пути активации анса-металлоценов, представляющих собой смесь рац и мезо форм. При использовании мостичного цирконоцена с модифицированными лигандами $Me_2Si(4-Ph-2-Et-Indenyl)_2ZrCl_2$ (рац : мезо = 1 : 2) / МАО образуется высокомолекулярный изотактический ПП (M_w достигает 10^6) с выходом 900 кгПП/гкат.ч, который по основным показателям близок к получаемому на гетерогенных ТМК, но характеризуется более узким ММР и более высокой степенью кристалличности. Определены энергетические характеристики процесса полимеризации. В присутствии водорода активность системы увеличивается в 1,5-2 раза. Полученные полимеры, независимо от величины молекулярной массы, имеют высокую температуру плавления (161-164 °С), что свидетельствует о высокой региоселективности этой каталитической системы. Металлоценовый ИПП обладает также высокими деформационно - прочностными характеристиками: модуль упругости достигает 1900 МПа, разрывное напряжение 45 МПа, удлинение при разрыве 650% и не уступает ИПП, синтезированному на ТМК.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 99-03-32948а.

**ИЗУЧЕНИЕ ПРИРОДЫ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ КАТАЛИЗАТОРОВ
ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА НА ОСНОВЕ БИС(ИМИН)ПИРИДИЛЬНЫХ
КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА(II)**

**Е.П. Талзи, Д.Э. Бабушкин, Н.В. Семиколенова, В.Н. Зудин,
В.Н. Панченко, В.А. Захаров**

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090, Новосибирск
Факс: 383 2 343766; E-mail: talsi@catalysis.nsk.su*

Методом ^1H ЯМР изучено строение комплексов железа(II), возникающих при взаимодействии 2,6- бис[1-(2,6 - диметилфенилимино)этил]пиридин железо(II) хлорида (**1**) с различными активаторами AlMe_3 , MAO, $\text{AlMe}_3/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ и $\text{AlMe}_3/\text{CPh}_3(\text{C}_6\text{F}_5)_4$. Установлено, что при взаимодействии комплекса **1** с MAO в толуоле исходный комплекс количественно превращается в новые комплексы **2** и **3**. Комплекс **2** преобладает при Al/Fe менее 50, а комплекс **3** при Al/Fe более 500. Согласно спектрам ^1H ЯМР, комплексы **2-3** содержат тот же тридентатный лиганд, что комплекс **1** и, кроме того, две дополнительные метильные группы. При взаимодействии с AlMe_3 комплекс **1** количественно переходит в новый комплекс **4**, спектр ЯМР которого чрезвычайно близок к таковому для комплекса **3**. Этот факт говорит о том, что **2-4** - нейтральные, а не катионные комплексы железа(II), поскольку образование катионных комплексов в реакции **1** с AlMe_3 крайне маловероятно. Предложено следующее строение для комплексов **2-4**: $\text{LFeL}_1(\mu\text{-Me})(\mu\text{-Cl})\text{AlMe}_2$ (**2**) и $\text{LFeL}_1(\mu\text{-Me})_2\text{AlMe}_2$ (**3,4**), где L - исходный лиганд, L_1 - Cl или Me. Сигналы мостиковых метильных групп не наблюдаются вследствие парамагнитного уширения. По данным ^1H ЯМР, активация комплекса **1** системами $\text{AlMe}_3/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ и $\text{AlMe}_3/\text{CPh}_3\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$ приводит к образованию новых комплексов железа(II) (**5** и **6**, соответственно). Набор сигналов в спектрах ЯМР комплексов **5** и **6** тот же, что в спектрах комплексов **2-4**, однако положение этих сигналов резко отличается для комплексов **5** и **6** с одной стороны и комплексов **2-4** с другой. На этом основании высказано предположение, что комплексы **5** и **6** представляют собой ионные пары следующего строения $[\text{LFe}(\mu\text{-Me})(\mu\text{-Cl})\text{AlMe}_2]^+[\text{MeB}(\text{C}_6\text{F}_5)_3]^-$ (**5**) и $[\text{LFe}(\mu\text{-Me})(\mu\text{-Cl})\text{AlMe}_2]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ (**6**). Весьма неожиданно, активность каталитической системы **1**/ AlMe_3 в полимеризации этилена оказалась выше, чем активность системы **1**/MAO, причём сокаталитическая активность MAO в исследуемой реакции значительно уменьшалась (в 5-10 раз) при уменьшении концентрации остаточного AlMe_3 в MAO. Такой эффект не был отмечен при использовании Cr_2ZrMe_2 в аналогичных условиях в качестве катализатора. Эти данные позволяют заключить, что активные частицы каталитических систем **1**/ AlMe_3 и **1**/MAO имеют одну природу и представляют собой нейтральные комплексы железа(II). Роль ближайших предшественников таких интермедиатов могут играть комплексы **2-4**. Каталитическая система **1**/ $\text{AlMe}_3/\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ имела меньшую активность в полимеризации этилена, чем каталитическая система **1**/ AlMe_3 . Следовательно, если ионная пара **5** и обладает полимеризационной активностью, то эта активность не выше, чем активность комплексов **2-4**.

**ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНАЯ ГОМО- И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА
С α -ОЛЕФИНАМИ НА ГОМОГЕННЫХ ЦИРКОНОЦЕНОВЫХ
КАТАЛИЗАТОРАХ**

Т.М. Ушакова, И.Н. Мешкова, В.Г. Гринев, Т.А. Ладыгина, Л.А. Новокшонова

Институт химической физики им. Н.Н.Семенова РАН, 117933, Москва, ул. Косыгина, 4

Исследована последовательная гомо- и сополимеризация этилена с высшими α -олефинами на гомогенных Cr_2ZrCl_2 - МАО и $\text{Et}[\text{Ind}]_2\text{ZrCl}_2$ - МАО катализаторах с целью получения модифицированного ПЭ высокой плотности (ПЭВП). Синтезированы реакторные смеси (РС) ПЭВП с различным содержанием сополимеров (СП) этилен/1-гексен (СЭГ) и этилен/1-октен (СЭО). Исследованы состав и молекулярно-массовые характеристики РС и их компонентов. Проведено сравнение плотности, термического поведения и деформационно-прочностных характеристик ПЭВП и модифицированного ПЭВП. Установлено, что в условиях гетерофазного протекания процесса последовательной гомо- и сополимеризации этилена с 1-гексеном и 1-октеном на изученных катализаторах наблюдается увеличение скорости поглощения этилена в присутствии сомономера (R_2 , стадия сополимеризации) по сравнению с предварительной гомополимеризацией этилена (R_1). Величина мономерного эффекта R_2/R_1 зависела от типа цирконоцевого катализатора и свойств полимерных продуктов, образующихся на обеих стадиях процесса (плотность, растворимость в реакционной среде).

Предварительная гомополимеризация этилена не влияет на состав и молекулярно-массовые характеристики СП, синтезированных на стадии сополимеризации. С изученными катализаторами образуются ПЭ, СЭГ и СЭО, характеризующиеся узким ММР. Введение СЭГ или СЭО в ПЭВП сопровождается уширением ММР, снижением \overline{M}_w и плотности РС. Исследование термического поведения нацентных полимерных продуктов методом ДСК показало снижение точки плавления полиэтиленовой части РС с увеличением в них количества СП, что свидетельствует о способности компонентов РС к сокристаллизации непосредственно в процессе синтеза. Повышение содержания СП в РС приводит к увеличению ПТР и снижению прочностных характеристик материала, при этом ϵ_p проходит через максимум. Величина ϵ_p для РС, содержащих 30-50 вес.% СЭГ в 1,4 раза выше по сравнению с немодифицированным ПЭВП.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 99-03-33444а.

**ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИЕНОВ ПОД ВЛИЯНИЕМ ПРОДУКТОВ
ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ЛАНТАНИДАМИ****В.А. Яковлев, Е.И. Тинякова, Г.Н. Бондаренко, С.Б. Гольштейн, В.Л. Соколова**

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН
117912, Москва, Ленинский проспект, 29, факс: (095) 230-22-24,
E-mail: parenago@ips.ac.ru*

Изучено превращение ароматических углеводородов (бензола, толуола, о-ксилола, кумола, бифенила, нафталина), функциональных производных бензола (хлорбензола, анилина, анизола) и гетероароматических соединений (пиридина, хинолина, тиофена) под влиянием металлических лантанидов (Nd, Pr, Eu, Tb, Gd) в условиях механической активации в шаровой вибромельнице при комнатной температуре. Показано, что реакция протекает по двум направлениям: а) полимеризация ароматических соединений с раскрытием цикла и образованием низкомолекулярных линейных полисопряженных полимеров и б) образование металлоорганических производных лантанидов путем окислительного присоединения молекул субстрата к металлу. Установлено, что образующиеся металлоорганические соединения без каких-либо активирующих добавок вызывают полимеризацию бутадиена и изопрена. Активность и стереоспецифичность действия катализаторов зависят как от природы металла, так и от природы субстрата. Наибольшей эффективностью характеризуется продукт взаимодействия бензола с европием. Это - первый случай высокой эффективности европийсодержащей системы при полимеризации диенов. Полимеры, полученные под влиянием продуктов взаимодействия ароматических углеводородов, хлорбензола и слабых электронодоноров (анизола и тиофена) с лантанидами, характеризуются преимущественным содержанием 1,4-цис-звеньев (до 95,5%). Продукты взаимодействия сильных доноров (анилина, пиридина и хинолина) с лантанидами проявляют меньшую активность в полимеризации, а получающиеся полимеры обогащены 1,2-звеньями (43-65%) в случае бутадиена и 3,4-звеньями (45-48%) в случае изопрена, что совершенно нехарактерно для лантанидсодержащих катализаторов. Получены результаты, показывающие, что такая необычная микроструктура полимеров связана с σ -связыванием электронодонорного соединения с металлом и постоянным его присутствием у активного центра в течение всего хода полимеризации.

ПРИРОДНЫЕ И СИНТЕТИЧЕСКИЕ N-СОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИМЕРЫ КАК ЭФФЕКТИВНЫЕ НОСИТЕЛИ И МОДИФИКАТОРЫ Rh-КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ РЕАКЦИЙ С УЧАСТИЕМ СО

Н.А. Маркова, Н.В. Колесниченко, А.Е. Батов, Е.В. Сливинский

Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, Москва

Создание высокостабильных и технологичных гетерогенизированных каталитических систем, сочетающих в себе высокую активность и простоту отделения от продуктов реакции, открывает широкие возможности для вовлечения технологии оксосинтеза в производство ценных продуктов и полупродуктов нефтехимии: изовалерианового альдегида - полупродукта в синтезе кардиопрепаратов гидроформилированием изобутилена, уксусного ангидрида и уксусной кислоты карбонилированием метилацетата и метанола, соответственно, и др. Одним из возможных путей гетерогенизации является закрепление гомогенных металлокомплексов на природных и синтетических N- и N,O-содержащих полимерах, которые, в силу своей полидентатности, обеспечивают прочную фиксацию металла и позволяют посредством варьирования структуры полимера влиять на каталитические свойства родиевых комплексов.

Изучены закономерности модифицирования родийкарбонильных комплексов синтетическими (4-N-пирролидинопиридиновыми) и природными (хитозан) полимерами, в гидроформилировании олефинов различного строения. Показано, что полимериммобилизованные катализаторы обладают высокой, традиционной для гомогенного катализа, активностью и сохраняют свои свойства после отделения продуктов реакции от катализатора. Макрокомплексы проявляют избирательность по отношению к строению субстрата, что приводит к инверсии в ряду олефинов по активности при переходе от гомогенного катализа к гетерофазному. Выявлено влияние гетероатома на региоселективность каталитической системы.

Изучение реакции карбонилирования метилацетата и метанола в присутствии Rh-катализаторов, модифицированных N-,O-содержащимся полимерами, показало, что в силу высокой основности выбранные полимеры выполняют некоторые функции иодида лития, например, в их присутствии уменьшается индукционный период реакции. Применение таких полимеров позволяет существенно снизить, а в некоторых случаях полностью исключить использование дорогостоящего иодида лития.

ПРИРОДА ЭФФЕКТА ПРОМОТИРОВАНИЯ СПИРТАМИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ $(PPh_3)_4Ni + BF_3 \cdot OEt_2$, АКТИВНОЙ В РЕАКЦИИ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ НЕНАСЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

В.В. Сараев, П.Б. Крайкинский, В.С. Ткач, Ф.К. Шмидт

*Иркутский государственный университет; 664003, Иркутск, ул. К.Маркса, 1;
факс: (395-2) 24-22-49, E-mail: saraev@chem.isu.ru*

Известно, что фосфиновые комплексы никеля(0) в сочетании с кислотами Бренстеда (НХ) и Льюиса (AX_3) являются активными катализаторами олигомеризации ненасыщенных углеводородов. Принято считать, что основная роль кислот Бренстеда сводится к генерации гидридов никеля(II) посредством окислительного присоединения протонодонора к комплексу Ni(0). Кислоты Льюиса, количественно окисляя Ni(0) до Ni(I), активно элиминируют из координационной сферы переходного металла фосфиновые лиганды и ацидолиганды, обеспечивая координационную ненасыщенность иону Ni(I). В последние годы все больше исследователей связывают активность никелевых систем с образующимися в них координационно-ненасыщенными катионами Ni(I). В этой связи представляет интерес исследование взаимодействия катионных комплексов Ni(I) с протонодонорными соединениями, как потенциальными источниками гидридов переходного металла в каталитических системах.

В данной работе представлены результаты исследования методом ЭПР взаимодействия индивидуального катионного комплекса никеля(I) состава $[(PPh_3)_3Ni]BF_4$, выделенного из каталитической системы $(PPh_3)_4Ni + BF_3 \cdot OEt_2$, со спиртами – эффективными промоторами этой каталитической системы, и эфиром трифторида бора – типичной кислотой Льюиса.

Показано, что индивидуальный катионный комплекс никеля(I) $[(PPh_3)_3Ni]BF_4$ активно реагирует со спиртами с образованием электронейтральных трикоординационных комплексов состава $(PPh_3)_2NiOR$, которые со временем трансформируются в тетракоординационные комплексы $(PPh_3)_3NiOR$. Скорость трансформации комплексов зависит от строения спирта и убывает в ряду: этанол > пропанол-1 > пропанол-2 > бутанол-1, > бутанол-2 > 2-метилпропанол-1 > 2-метилпропанол-2.

Показано, что при взаимодействии алкоксильных комплексов никеля(I) состава $(PPh_3)_3NiOR$ с эфиром трифторида бора происходит легкое элиминирование фосфиновых лигандов из координационной сферы Ni(I) и образование мостиковых биметаллических комплексов Ni(I) с кислотой Льюиса. Биметаллические структуры проявляют высокую активность в реакции низкомолекулярной олигомеризации этилена. Идентификация эфиров с соответствующей алкоксигруппой среди продуктов олигомеризации этилена указывает на возможность внедрения этилена по связи Ni-OR в активных комплексах. Спирты в присутствии катионных комплексов Ni(I) и свободного эфира трифторида бора подвергаются дегидратации.

На основании выполненных исследований сделано заключение, что промотирующая роль спирта в каталитической системе сводится к облегчению элиминирования фосфиновых лигандов вследствие образования алкоксильных комплексов Ni(I) и генерации активных частиц Ni-R(H) за счет внедрения молекул непредельных углеводородов по связи Ni-OR.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 99-03-32102).

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТЕНА-1 НА
ВАНАДИЙСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ****Р.М. Алигулиев, Т.М. Гулиев, Н.А. Садыхова***Аз. Гос. НИИ «Олефин», Баку*

При полимеризации высших α -олефинов используются, в основном, титановые катализаторы. Однако, эти катализаторы проявляют невысокую активность и стереоспецифичность.

Для получения полибутена с пониженной хладотекучестью и повышенной стойкостью к растрескиванию были испытаны ванадиевые катализаторы.

Катализаторы получали нанесением VCl_4 или $VOCl_3$ на высокодисперсный $MgCl_2$. Содержание ванадия в катализаторе составляло 1,7 % масс. Активность катализатора 800 г ПБ/ г кат.час . Сначала наблюдается короткий индукционный период, вслед за которым скорость полимеризации достигает максимума и далее в течение ~ 30 мин остается практически постоянной. Одновременно с возрастанием конверсии бутена-1 наблюдается увеличение молекулярной массы полибутена. Ниже приводятся некоторые характеристики полученного продукта:

- Характеристическая вязкость, дл/г - 2,0
- Степень кристалличности, % - 55
- Температура плавления, $^{\circ}C$ - 123-126
- Плотность, г/см³ - 0,915
- Стойкость к растрескиванию
(в уксусной кислоте при 50 $^{\circ}C$), час > 500

VC-15

DEVELOPMENT OF NEW TYPES OF SUPPORTED Sn-Pt CATALYSTS CONTAINING LEWIS-ACID SITES ANCHORED TO THE METAL

**Sándor Gőbölös, József L. Margitfalvi, Irina Borbáth, Mihály Hegedűs
and Ferenc Lónyi**

*Institute of Chemistry, Chemical Research Center, Hungarian Academy of Sciences
1025 Budapest, Pusztaszeri út 59-67, Hungary
Phone: 36-1-325-7933, Fax: 36-1-325-7554, E-mail: gobolos@cric.chemres.hu*

Supported bifunctional catalysts containing tin and platinum have obtained great industrial importance in the field of refinery technologies and fine chemistry. Upon using methods of Surface Organometallic Chemistry (SOC) we have prepared various new types of supported Sn-Pt catalysts. The basis of our approach is the use of Controlled Surface Reactions (CSRs) with the involvement of tin tetraalkyls. Upon changing conditions of CSRs used for tin anchoring variety of tin containing entities, such as (i) tin enriched platinum, (ii) Sn-Pt alloy phases, (iii) SnO_x species anchored directly to the Pt surface, (iv) SnO_x species at the Pt-support interface, (v) SnO_x species at the support, can be formed. The formation of the above species has been evidenced by chemisorption, Mössbauer and FTIR spectroscopy.

The results indicate also that platinum nano-clusters can be decorated by SnO_x surface entities with Lewis-acid character (see Figure 1). This type of catalyst was obtained when tin organometallic species anchored to the platinum were decomposed in oxygen. The formation of new Lewis-acid sites was confirmed by adsorption of pyridine.

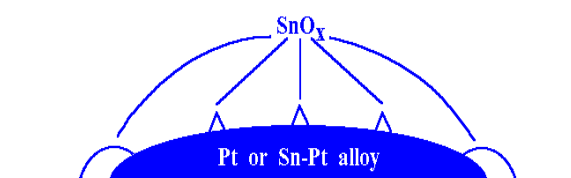


Figure 1. SnO_x species anchored directly to the surface of Pt or Sn-Pt alloy.

In the new type of supported Sn-Pt catalyst the metallic and Lewis-acid type active sites are in atomic closeness and that provides unusual properties to these catalysts in variety of reactions. In this way new type of reforming catalysts with decreased aromatization and increased isomerization selectivity were prepared. In one step transformation of n-butane to *iso*-butene the best performance was obtained on alumina supported catalysts containing Sn-Pt alloy phases, SnO_x species on the Pt surface, and SnO_x species both at the Pt-support interface and the support. Sn-Pt/SiO₂ catalysts containing SnO_x moieties anchored to platinum showed high activity in low temperature oxidation of CO by molecular oxygen.

MULTILAYERED TIN ORGANOMETALLIC SPECIES OVER SUPPORTED METALS. A NEW WAY TO OBTAIN HIGH SELECTIVE HYDROGENATION CATALYSTS

Irina Borbáth, József L. Margitfalvi, András Tompos, Attila Vértes^a, György Vankó^a

*Institute of Chemistry, Chemical Research Center, Hungarian Academy of Sciences
1025 Budapest, Pusztaszeri út 59-67, Hungary,*

^aEötvös Loránd University, P.O. Box 32, H-1518 Budapest, Hungary

Phone: 36-1-325-7747, Fax: 36-1-325-7554, E-mail: kolosova@cric.chemres.hu

The use of anchoring type Controlled Surface Reactions (**CSRs**) opens new possibilities for catalyst modification. We have developed a unique method to introduce tin tetraalkyls into supported metals. In this lecture new results obtained in the preparation of SiO₂, Al₂O₃ and zeolite supported bimetallic nanoparticles with general formula of Sn_x-M_y (M= Pt, Pd, Rh, Ru) are presented.

The aim of this contribution is to demonstrate how to alter both the form and the environment of tin by changing conditions of CSRs reactions. In this approach it is difficult to obtain catalysts with high Sn/M ratio without introduction of tin onto the support. This is due to the fact that the amount of tin anchored is strongly controlled both by the size (CH₃, C₂H₅, etc.) and the number of alkyl groups left in the primary surface complex (**PSC**). The key step in this new approach is the formation of coordinatively unsaturated (-SnR₂, -SnR) surface species, which provides landing sites for the next layer of SnR₄ (formation of Surface Species in the Second Layer (**SSSL**)). Coordinative unsaturation in the second layer leads to the formation of multilayered organometallic species (**MLOS**). MLOS are considered to have a slab-like form. In the above slabs the number of Sn atoms is different and can reach the value around 3. As emerges from FTIR data of adsorbed CO and Mössbauer measurements the platinum nanoclusters are strongly diluted by tin and the most abundant form of tin is Sn-Pt alloy (85-100 %, depending on the Sn/Pt_s ratio and condition of tin anchoring). The broad isomer shift of the alloyed phase indicates that the catalysts with high Sn/Pt_s ratios contain different types of the Pt-rich and Sn-rich alloy phases.

Sn-Pt/SiO₂ catalysts with high Sn/Pt_s ratios showed high selectivity (90 %) in the hydrogenation of crotonaldehyde (CA) to the crotyl alcohol. Upon using Mössbauer spectroscopy evidences were obtained with respect to the formation of Sn⁴⁺ species when Sn-Pt/SiO₂ catalysts were pretreated with CA-H₂ mixture at 80 °C. The remarkably high selectivity of Sn-Pt/SiO₂ catalysts can be attributed to the formation of ionic forms of tin in the atomic closeness to the platinum, what activates the carbonyl group.

УС-17

**РЕАКЦИИ СОПРЯЖЕННОЙ КОНВЕРСИИ C₁–C₄ УГЛЕВОДОРОДОВ И
БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ – НОВОЕ НАПРАВЛЕНИЕ СИНТЕЗА
КОМПОНЕНТОВ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ**

**А.С. Белый, М.Д. Смоликов, К.С. Гуляев, Н.В. Парий, В.К. Дуплякин,
В.А. Лихолобов***

*Омский филиал Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Омск
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

По мере истощения запасов нефти прогнозируется увеличение объемов производства синтетических топлив, базирующегося на химической переработке природного газа, запасы которого по имеющимся оценкам достаточны на 100-150 лет. В известных способах переработки C₁ – C₄ углеводородных газов преобладает общий подход, состоящий в паровой конверсии в синтез-газ и последующее превращение последнего в "жидкие" углеводороды [1].

В настоящей работе предлагается принципиально новый подход вовлечения легких углеводородов в химические превращения при невысоких температурах (450-550⁰С) и давлениях, основанный на эффектах сопряжения реакций при гидрогенизационных превращениях углеводородов, в которых метан играет роль донора водорода. Данный подход обеспечивает совместные превращения легких и более тяжелых углеводородов. Результатом таких превращений является то, что расход нефтяных фракций на получение жидких продуктов сокращается на 20-40% за счет компенсации превращениями легких углеводородных молекул.

Термодинамические оценки показывают, что перспективными направлениями сопряженной конверсии метана являются реакции дегидроциклизации C₅–C₁₁ алканов, гидрокрекинг высших алканов и взаимодействие с олефинами с образованием продуктов присоединения метана и гидрирования.

К настоящему времени получено экспериментальное подтверждение получения парафиновых и ароматических углеводородов при совмещенной конверсии метана в реакциях крекинга высших алканов, а также бутанов в риформинге бензиновых фракций.

Литература:

1. В.С.Арутюнов, О.В.Крылов, Окислительные превращения метана, М., Наука, 1998.

**СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ
БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ
МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В
РЕАКЦИИ ГИДРОГЕНОЛИЗА ГЕКСАХЛОРБЕНЗОЛА**

**В.И. Симагина, И.В. Стоянова, А.Ж. Renouprez*, G. Bergeret*, М.Т. Gimenez*,
В.А. Лихолобов**

**Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск, 630090, пр. Акад.
Лаврентьева, 5. Факс (007) 383 2 343056, e-mail: simagina@catalysis.nsk.su*

***Institut de Recherches sur la Catalyse, CNRS, 2 Avenue Albert Einstein, F-69626,
Villeurbanne, Cedex, France*

Проведено сравнительное исследование нанесённых на углеродный материал «Сибунит» катализаторов гидрогенолиза гексахлорбензола. Катализаторы получали путём пропитки раствором металлоорганических соединений, фильтрования, сушки и последующим восстановлением водородом при 510°C. Палладий наносили из аммиачного раствора комплекса Pd(NH₃)₄(OH)₂. Никель наносили пропиткой носителя раствором бис-циклопентадиенилникеля в амилацетате. Pd-Cu нанесённые катализаторы получали пропиткой растворами ацетилацетонатных комплексов соответствующих металлов.

Биметаллические катализаторы (Pd-Ni и Pd-Cu) получали также пропиткой углеродного материала водными растворами солей соответствующих металлов с последующем восстановлением борогидридом натрия.

Жидкофазное гидродеchlorирование гексахлорбензола исследовали при температуре 50°C и атмосферном давлении водорода в присутствии катализатора межфазового переноса (тетраметиламмонийхлорида). Исследовано влияние способа получения, природы нанесённых металлов, а также их соотношения на активность и селективность катализаторов.

Показано, что катализаторы, полученные из хлоридов металлов, обладают более высокой активностью и стабильностью в реакции по сравнению с катализаторами, полученными из металлоорганических соединений. В то же время, катализаторы, полученные из металлоорганических предшественников, обладают высокой селективностью, что позволило получить из экологически опасных соединений полезные продукты.

УС-19

ВЛИЯНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ Al_2O_3 И ZrO_2 НА КИНЕТИКУ ВОССТАНОВЛЕНИЯ НАНЕСЕННОГО ОКСИДА СО В КАТАЛИЗАТОРАХ СИНТЕЗА ФИШЕРА-ТРОПША

П.А. Чернавский, А.С. Лермонтов, Г.В. Панкина, С.Н. Торбин, В.В. Лунин

*Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова,
119899, Москва, В-234, Ленинские горы.
Тел. (095) 939-49-13, E-mail: chern@kge.msu.ru*

Известно, что от пористой структуры носителя существенно зависит селективность и активность катализаторов синтеза Фишера-Тропша. В настоящей работе показано, что пористая структура носителя во многом определяет кинетику восстановления нанесенного оксида до металла.

На примере Al_2O_3 и ZrO_2 показано, что на микропористом носителе в процессе температурно-программируемого восстановления наблюдается два температурных интервала образования металлического Со. Напротив, в случае макропористых носителей процесс восстановления протекает в пределах одного температурного интервала.

Наблюдаемое явление, как предполагается, связано с массопереносом в микропорах и, в частности, с процессом удаления H_2O , образующейся при восстановлении. Локальное увеличение парциального давления H_2O приводит к смещению температурного интервала протекания процесса $CoO - Co$, что в свою очередь, приводит к оксид-оксидному взаимодействию между носителем и нанесенным оксидом.

Показано, что средний размер частиц Со также зависит от типа пористой структуры.

Для исследованных катализаторов приведены данные испытания в синтезе Фишера-Тропша.

ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ СИНТЕЗИРОВАННОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ В КАЧЕСТВЕ НОСИТЕЛЯ И КАТАЛИЗАТОРОВ**Р.Г. Романова, А.А. Ламберов, И.Х. Гибадуллин, В.Ф. Сопин**

*Казанский государственный технологический университет
420032, Казань, ул. К. Маркса, 68, тел. 76-06-01,
E-mail RRG@dionis-kstu.bancorp.ru*

Известно, что каталитические свойства активного оксида алюминия (АОА) определяются строением поверхности, которая формируется преимущественно на стадии синтеза гидроксида (ГАО). Ранее нами было показано, что весьма перспективным способом получения ГАО является электрохимическое осаждение, позволяющее регулировать в широком диапазоне как пористую структуру, так и кислотно-основные свойства поверхности. Целью настоящего сообщения является изучение возможности использования электрохимически синтезированного АОА в качестве носителя катализатора гидроочистки и катализатора процесса дегидратации метилфенилкарбинола (МФК) в стирол.

Катализатор гидроочистки АКМ-95Н, приготовленный из опытной партии по стандартной технологии имеет большой порометрический объем и удельную поверхность по сравнению с промышленным катализатором, а также практически мономодальное распределение пор - 80 % пор до 100 Å с максимумом распределения - 42 Å. На основании этого факта можно было ожидать большей каталитической активности экспериментального катализатора, так как по литературным данным она пропорциональна объему пор до 100 Å. Как показали результаты испытаний, каталитическая активность экспериментального образца на 8-10 % превосходит активность лучших промышленных образцов.

Каталитическую активность синтезированного ОА исследовали также в реакции дегидратации метилфенилкарбинола (МФК) до стирола. Процесс протекает на Б-центрах слабой и средней силы. Установлено, что максимальная конверсия МФК наблюдалась на промышленных АОА с диаметром пор 160 Å. Экспериментальные образцы АОА, являясь тонкопористыми, также показали высокую степень конверсии. Высказано предположение, что этот факт объясняется структурной перестройкой кристаллического каркаса в результате гидротермальной обработки, которая приводит к регидратации оксида в гидроксид бемитной морфологии.

Таким образом, сравнительное изучение каталитической активности АОА, полученных традиционным и электрохимическим способами показало преимущество последних.

**СТЕНДОВЫЕ
ДОКЛАДЫ**

НАНЕСЕННЫЕ НА СИБУНИТ КАТАЛИЗАТОРЫ. ГИДРОГЕНОЛИЗ С-О СВЯЗИ В СОЕДИНЕНИЯХ, МОДЕЛИРУЮЩИХ «БИОНЕФТЬ»

Д.Г. Аксёнов, А.Н. Старцев, Б.Н. Кузнецов*

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

**Институт химии и химической технологии, 660049 Красноярск*

В последнее время все большее внимания уделяется проблеме использования жидкого синтетического сырья, получаемого при переработке биомассы, но из-за наличия очень большого количества кислорода «бионефть» не пригодна для прямого использования в качестве топлива. Для удаления кислорода в виде воды, реакцию гидрогенолиза проводят при повышенной температуре и большом давлении водорода над Мо-содержащими катализаторами. Традиционные катализаторы, как правило, имеют непродолжительный период работы из-за высокой скорости дезактивации.

Для реакции гидрогенолиза С-О связи Сибунит является наиболее подходящим носителем, из-за высокой химической, термической и механической устойчивости в условиях реакции. Мы использовали Сибунит для приготовления Мо-содержащих катализаторов. Биметаллические катализаторы (Ni,Mo)/C были приготовлены закреплением (Ni,Mo) комплексов. После сушки на воздухе при 140°C катализаторы были прокалены на воздухе при 300°C (оксидная форма) или осернены в сероводороде при 400°C (сульфидная форма). Обе формы катализаторов были протестированы в модельной реакции гидрогенолиза тетрагидрофурана (ТГФ).

Сибунит без нанесенных металлов не проявляет активности в реакции гидрогенолиза. Окись алюминия, являющаяся типичным носителем для катализаторов гидроочистки, значительно активнее в процессе полимеризации ТГФ, что приводит к дезактивации катализаторов. На Мо/C катализаторах, как в оксидной, так и в сульфидной форме гидрогенолиз ТГФ протекает без полимеризации. После добавления Ni к Мо/C катализаторам наблюдается сильный синергический эффект: активность оксидных биметаллических катализаторов возрастает примерно на порядок по сравнению с Мо/C катализаторами. Для сульфидных катализаторов этот эффект менее выражен. В докладе обсуждается механизм реакции гидрогенолиза.

СД-2

ОСОБЕННОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОПИЛЕНА НА ГОМОГЕННЫХ И ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ В ПРИСУТСТВИИ ВОДОРОДА

А.М. Аладышев, П.М. Недорезова, В.И. Цветкова

*Институт химической физики им. Н.Н.Семенова РАН,
117977 Москва, ул.Косыгина 4.
Факс: (095) 137-82-84, e-mail: alalad@center.chph.ras.ru*

В работе исследовалась полимеризация пропилена в массе в условиях полного заполнения реактора на современном титан-магниевом катализаторе (Ti-Mg) и различных типах металлоценовых катализаторов (МЦ) в присутствии водорода. На основании полученных данных обсуждается влияние водорода на активность каталитической системы и микроструктуру синтезированного ПП.

Показано, что при введении водорода в реакционную среду скорость процесса полимеризации возрастает для всех исследованных систем. Однако при использовании каталитической системы на основе Ti-Mg катализатора скорость полимеризации увеличивается в присутствии водорода в 4 раза, тогда как при использовании МЦ-катализаторов только в 1,5 - 2 раза.

Эффект возрастания скорости полимеризации пропилена в присутствии водорода может быть результатом изменения соотношения между работающими и временно дезактивированными (“спящими”) активными центрами катализатора. В работе обсуждаются различные случаи образования “спящих” активных центров и механизм активации водородом изученных каталитических систем.

Для каталитических систем на основе $\text{Me}_2\text{Si}(4\text{-Ph-2Et-Indenyl})_2\text{ZrCl}_2$ (рац:мезо=1:2), $\text{Ph}_2\text{C}(\text{Cp})(\text{Fluorenyl})\text{ZrCl}_2$, активированных МАО, и для Ti-Mg катализатора исследовалось влияние водорода на молекулярно-массовые характеристики синтезированного ПП. Исследование зависимости M_n от концентрации водорода позволило определить значения отношений констант роста и передачи цепи на мономер и водород для всех исследованных каталитических систем.

Разработан метод введения водорода в реакционную среду, при котором процесс полимеризации пропилена в массе на Ti-Mg катализаторе, характеризующийся уменьшением каталитической активности в ходе полимеризации, имеет стационарный характер в течение продолжительного времени.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 99-03-32948а.

**ВОДОРОД, ОККЛЮДИРОВАННЫЙ В СУЛЬФИДНОЙ МАТРИЦЕ:
СВИДЕТЕЛЬСТВА МЕТОДОМ ТПД****Г.И. Алешина, Ю.М. Серебрянникова, Д.Г. Аксенов, А.Н. Старцев***Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск*

Разработана комбинированная методика количественного определения водорода, окклюдированного в активном компоненте сульфидных катализаторов гидроочистки нефтяных фракций. Суть методики заключается в проведении нескольких последовательных циклов осернение в H_2S – термо-программированная десорбция в токе гелия с количественным хроматографическим и химическим анализом поглощенного сероводорода и выделяющихся продуктов ТПД – H_2S и H_2S_2 . Разработка специальной методики вызвана специфической особенностью окклюдированного водорода: водород прочно связан с сульфидной матрицей и удаляется лишь при $T > 500^\circ C$, при этом его удаление происходит в виде H_2S и H_2S_2 , что сопровождается разрушением сульфидной матрицы.

Как показали наши исследования, циклы осернение – ТПД являются обратимыми, что позволило определить количество окклюдированного водорода в нанесенных на Al_2O_3 сульфидных (Ni,Mo) и (Co,Mo) катализаторах: в обоих случаях $H : Ni(Co) \geq 1$, что хорошо согласуется с результатами расчета неэмпирическими квантово – химическими методами [1].

Литература

1. I.I. Zakharov, A.N. Startsev, G.M. Zhidomirov, V.N. Parmon. J. Molec. Catal. A: Chemical. 137 (1999) 101.

О МЕХАНИЗМЕ ТЕЧЕНИЯ САЖЕВЫХ ПЛАСТИЧНЫХ ПАСТ И ОСОБЕННОСТЯХ ИХ ЭКСТРУЗИИ ПРИ ФОРМОВАНИИ УГЛЕРОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ТИПА "СИБУНИТ" РАЗЛИЧНОЙ ФОРМЫ

О.Н. Бакланова, Г.В. Плаксин, В.К. Дуплякин

Омский филиал Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Омск

При разработке технологии получения формованных углеродных изделий типа "Сибунит"[1] основная проблема состояла в определении условий экструзии углеродной пасты, обеспечивающих получение качественных бездефектных изделий требуемых форм и размеров. Для решения этой проблемы необходимо разработать критерии оптимизации состава углеродных паст и обосновать подходы к выбору режимов экструзии.

Известно, что при оптимизации процесса экструзии изделий сложной формы из катализаторных неорганических масс [2] в качестве критерия оптимизации реологических показателей формовочных составов используется структурно-механический тип паст. Установлено, что удовлетворительную технологичность на стадии формовки имеют пластичные пасты, относящиеся к 1 или 2 структурно-механическим типам. Однако положение точки на деформационном треугольнике не дает полной информации о структурных особенностях дисперсной системы, о ее механизме течения и совершенно недостаточно для оптимизации состава углеродных паст. Известен другой подход, используемый при решении вопросов оптимизации формовочных составов - определение и анализ кривой течения составов [3].

В рамках этого подхода нами проведен более подробный анализ деформационных кривых, полученных на сдвиговом пластометре с параллельно смещающейся пластиной при фиксированных нагрузках в диапазоне напряжений сдвига $1,96 - 6,86 \text{ дн/см}^2$.

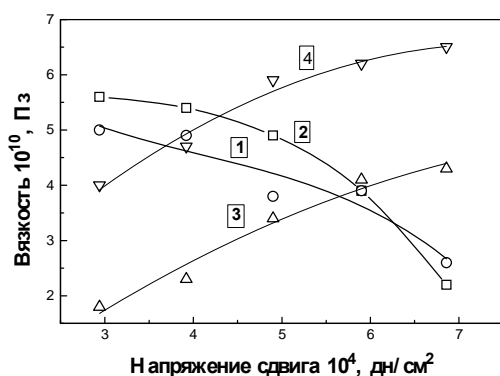


Рис.1. Зависимость вязкости от напряжения сдвига для сажевых паст с дисперсионными средами различного состава (ТУ + дисперсионная среда):

1-вода, 2-6% дисперсия ПВА в воде, 3-6% раствор ПАА в воде, 4-6% раствор декстрина в воде

Объектами исследования являлись углеродные пасты, полученные при смешении технического углерода (ТУ) марки П-514 с дисперсионной средой. В качестве основного компонента дисперсионной среды использовали воду с добавлением связующих добавок, в качестве которых были выбраны полимеры. Один из полимеров – полиакрилоамид (ПАА) хорошо растворяется в воде. В состав других композиций вво-

дились декстрин и поливинилацетат, которые не образуют истинных растворов при смешении с водой. Декстрин в воде диспергируется до крупных ассоциатов, образуя коллоидную систему, а поливинилацетат (ПВА) в воде образует устойчивую взвесь с размером частиц 0,05-2мкм.

Содержание теуглерода во всех композициях сохранялось постоянным и составляло 33 % мас.

Как видно из рис. 1, процесс течения сажевых дисперсий при сдвиге может сопровождаться как снижением (кривые 1, 2), так и возрастанием (кривые 3, 4) вязкости, т.е. проявлять псевдопластические или дилатантные свойства, что, в первую очередь, определяется природой дисперсионной среды.

Гидродисперсия теуглерода (кривая 1) проявляет ярко выраженные псевдопластические свойства: вязкость под действием приложенного напряжения снижается более чем в 2 раза. Введение в состав композиции поливинилацетата (кривая 2), образующего в воде стойкую дисперсию, практически не изменяет реологического поведения сажевой пасты при сдвиге, по сравнению с системой сажа - вода. Известно, что для обоих дисперсионных сред - воды и водной дисперсии ПВА, характерно ньютоновское поведение при течении, что обусловлено отсутствием трехмерной флуктуационной сетки зацеплений между молекулами дисперсионной среды. При наполнении ньютоновской жидкости сажевыми частицами до концентрации более 30 % мас. в суспензии формируется трехмерная структура за счет дисперсионного взаимодействия всех компонентов пасты, которая при наложении сдвига легко разрушается, обуславливая падение вязкости.

Введение водорастворимых полимеров, например, полиакрилоамида и декстрина, в состав сажевых дисперсий приводит к появлению нехарактерного для полимерных систем эффекта - возрастанию вязкости под действием сдвигового напряжения, так называемой дилатансии (кривые 3 и 4). Наличие дилатансии можно связать с усилением адсорбционного взаимодействия полимерных молекул и ассоциатов с поверхностью наполнителя в условиях, когда разрушение трехмерной структуры самого раствора незначительно.

Опыт экструзионного формования сажевых паст в блочные изделия и углеродные профили различной геометрии свидетельствует о том, что сажевые композиции, обнаруживающие дилатантные свойства, как правило, в процессе экструзии проявляют удовлетворительную технологичность, обеспечивая получение качественных бездефектных экструдатов, а оптимизацию рецептуры составов следует выполнять исходя из результатов анализа кривой течения.

Литература

1. Бакланова О.Н., Дуплякин В.К., Плаксин Г.В. и др. Патент РФ №2057709, 1996 г.
2. Ильин А.П., Широков Ю.Г., Прокофьев В.Ю. Блочные носители и катализаторы соевой структуры. Тезисы докладов, С-Пб, 1995, ч. 1, с. 82.
3. Прокофьев В.Ю. и др. Журнал прикладной химии, 1995, т.68, вып 4, с. 613.

СД-5

ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ ПРИГОТОВЛЕНИЯ И СОСТОЯНИЯ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ В КАТАЛИЗАТОРАХ РИФОРМИНГА БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ

А.С. Белый, М.Д. Смоликов, И.Е. Удрас, Е.В. Затолокина,
В.К. Дуплякин

Омский филиал Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Омск

Нанесенные платиновые катализаторы имеют большое значение в катализе реакций превращения углеводородного сырья. Очень важным с практической точки зрения является процесс риформинга бензиновых фракций. Цикл исследований, выполненных авторами, позволил установить важную роль, которую играют ионные формы платины в катализе реакций ароматизации углеводородов бензиновых фракций [1, 2]. Одним из существенных результатов данных исследований является чрезвычайно высокая чувствительность состояния платины в катализаторах риформинга к условиям осуществления закрепления предшественника активного компонента на алюмооксидных носителях. Систематическое исследование влияния условий адсорбции ацидокомплексов Pt(IV) на состояние платины в катализаторах риформинга позволило установить, что из большого числа параметров в стадии адсорбции (концентрация Pt, природа соединения, температура, кислотность раствора, природа конкурентов и т.п.) наиболее значимыми для стабилизации платины в ионном состоянии являются параметры, способствующие реализации механизма лигандного замещения с внедрением поверхностных функциональных групп носителя в координационную сферу Pt(IV) [3]. Реализация данных взаимодействий в процессе приготовления катализаторов позволила решить задачу стабилизации платины в ионном состоянии и повышения на этой основе эффективности работы катализатора.

На основе этих представлений была разработана и освоена технология производства катализаторов селективного риформинга бензинов серии ПР на Рязанском НПЗ.

Литература:

1. A.S. Belyi, M.D. Smolikov, N.M. Ostrovskii, Y.N. Kolomytsev, V.K. Duplyakin, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **37**, 457 (1988).
2. В.К. Дуплякин, А.С. Белый, Н.М. Островский, М.Д. Смоликов, Е.М. Чалганов, А.И. Низовский, *Докл. АН СССР*, **305**, 648 (1989).
3. В.К. Дуплякин, В.П. Доронин, Т.В. Цымбал, Л.Я. Альт, А.С. Белый, *Докл. АН СССР*, **281**, 89 (1985).

СПОСОБЫ ЗАКРЕПЛЕНИЯ ПЛАТИНЫ НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ НОСИТЕЛЯХ И ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЭТИХ СИСТЕМ В РЕАКЦИИ ИЗОМЕРИЗАЦИИ Н-ГЕКСАНА

З.М. Букина, А.В. Абрамова, Е.В. Сливинский, Л.Е. Китаев*, В.В. Ющенко*

*Институт нефтехимического синтеза им. А.В. Топчиева РАН, 117912 Москва,
Ленинский пр. 29, факс: 230-22-24, E-mail: tips @ ips.ac.ru*

**Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
117234 Москва, Ленинские горы*

Одним из важнейших направлений процессов углубленной переработки нефтяного сырья является повышение содержания в продуктах, используемых в качестве моторных топлив, углеводородов изо-строения, что достигается проведением каталитической изомеризации нормальных парафинов.

Настоящая работа посвящена синтезу и изучению физико-химических и каталитических свойств модифицированных соединениями фосфора и бора ультрастабильных цеолитов Y.

Структуру цеолитов, состав и состояние элементов изучали методами ИК- и РФЭ-спектроскопии, число и распределение по силе кислотных центров методом температурно-программированной десорбции аммиака. Активность и селективность Pt-содержащих образцов изучали в модельной реакции изомеризации н-гексана при 0,1 Мпа, температуре 250-450 °С и объемной скорости подачи сырья 0,5 ч⁻¹.

Связывание атомов фосфора со структурой цеолитов при модифицировании приводит к понижению общего количества кислотных центров и к подавлению слабых и сильных кислотных центров и формированию более однородного спектра кислотности. Подавление сильных кислотных центров дает возможность снизить выход продуктов крекинга и увеличить изомеризующую активность катализаторов. Оптимальные результаты (конверсия 64% мас. при селективности по изо-гексанам 93 % мас.) достигаются в случае предварительной обработки цеолита соединением фосфора при достаточно малом количестве введенного модификатора (0,2-0,4 масс.% фосфора). Переход металла из комплексной соли в состояние, близкое к обменным катионам Pt²⁺ в цеолите за счет образования химических связей с фосфором или бором либо прочной хемосорбции, способствует формированию после восстановления водородом активных структур металла.

**THE EFFECTS OF LOW ENERGY INERT GAS ION BOMBARDMENT
ON THE SURFACE CHEMICAL ACTIVITY****M.A. Vasylyev, S.P. Chenakin, V.V. Martynyuk, A.S. Filippov***Institute of Metal Physics NASU, 36 Vernadsky Str., 03142
Kiev, Ukraine, e-mail: vasil@imp.kiev.ua*

Considerable recent attention has been focussed on the ion beam bombardment of metal surfaces for improving both an adhesion behaviour and corrosion-resistance of the metals, specifically of the ion implantation, ion beam mixing, and ion beam assisted deposition including physical or chemical vapour deposition. However, well known high energy (> 100 keV) ion implantation does some limitations, for example, it requires a beamline ion implantation system and complicated associated equipments; such techniques are too costly to be used industrially, specifically in continuous roll-to-roll coil treatment; there is also restriction on the size of sample. On the other hand, it is well known that the metal surface properties can be altered by low energy (< 10 keV) ion bombardment as a result of the sputtering surface atomic layers that occurs in a vacuum chamber. Such ion sputtering techniques are frequent used to clean the solid surfaces, for improving adhesion properties on the metal substrates before coating as well as in sputter metallizing. However, it has been known that the surface chemical activity can be also altered by inert gas low energy ion sputtering. For example, early experimental work showed that certain irradiated catalysts were almost one order of magnitude more efficient than unirradiated ones. Most naturally these pioneering contributions were interpreted qualitative in terms of a picture in which surface defects resulting from ion bombardment were considered as the structural descriptions of the rather elusive "active sites". We first have observed visible by the naked eye that after certain doses of bombardment by Ar^+ or He^+ ions (< 10 keV) the surface of Fe, Al and Cu become passivated with respect to oxidation under atmospheric conditions.

In the present work closer examination of the influence of inert gas ion bombardment with incident ion energies of order of 1 keV on the surface chemical activity has been performed by the examples of gas-surface interaction in vacuum conditions, in a particular of the kinetics of oxygen interaction with surface of Cu, Ni, Fe and Fe-Ni alloys using variety of techniques. It was observed that gas-surface interactions and surface reactivity is strongly controlled by the optimal relation between the energy and the density of the primary ion current as well as the sputtering rate of the natural oxide and pure metal.

This work was performed in the frame of the project INTAS 99-01882.

ИССЛЕДОВАНИЕ Cu/СИБУНИТ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЕГИДРИРОВАНИЯ МЕТАНОЛА

А.А. Ведягин, П.Г. Цырульников

Омский филиал Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
644040, Омск, Нефтезаводская, 54; Факс: 646156; E-mail: tsyr@incat. omsk. net. ru

Метанол является звеном между C_1 - химией и химией природного газа, запасы которого все еще велики. Каталитическое дегидрирование метанола представляется перспективным для получения наиболее ценных, безводных метилформиата (МФ) и формальдегида (Ф) [1]. Анализ литературы позволил сделать вывод о том, что: 1) наиболее активными в реакции дегидрирования метанола являются катализаторы на основе Cu и 2) используемый носитель не должен содержать льюисовских центров, ведущих разложение этих веществ. Таким носителем является графитоподобный Сибунит, введенный в практику катализа Ю.И. Ермаковым и соавторами [2]. Нами были проведены исследования катализаторов Cu/Сибунит в дегидрировании смеси 10% метанола в аргоне. На Рис.1. приведены кривые зависимости конверсии метанола от температуры для четырех катализаторов (\triangle -Cu/сибунит; \triangleleft -Cu+Cr/сибунит; \ast -Cu+Pt/сибунит; \diamond -Zn+Pt/сибунит). Как видно, катализаторы, содержащие Cu в качестве основного активного компонента, более активны, чем аналогичный катализатор с Zn. В то же время модифицирование катализаторов Cr и Pt приводит к изменению хода кривых в интервале температур 250°-350 °С. Однако, введение в катализаторы Pt приводит к резкому снижению селективности по МФ с ~ 98,5% для Cu/Сибунит при 250° С до ~ 63% для Cu-Pt/Сибунит. Но применение последнего в сопряженной реакции дегидрирование метанолагидрирование бензола, позволило компенсировать эндотермичность дегидрирования и получить Ф при температурах ниже 350°. Без Pt образуется только МФ.

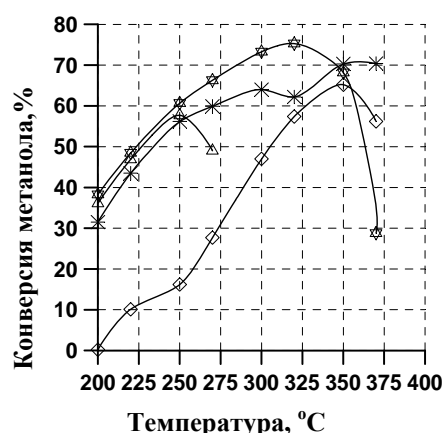


Рис.1. Зависимость конверсии метанола от температуры.

Литература:

1. М.К. Старчевский, Ю.А. Падерский, И.И. Моисеев // Хим. промышленность, № 7, с. 387 - 393, 1991
2. Y.I. Ermakov, V.F. Surovikin, G.V. Plaksin, V.A. Semikolenov, V.A. Likhobolov, L.V. Chuvilin, S.V. Bogdanov // React. Kinet. Catal. Lett., 32 (1987) 435.

СД-9

**НАНЕСЕННЫЕ СЕРЕБРЯНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ПАРЦИАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ
ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ**

Г.А. Воронова, О.В. Водянкина, Л.Н. Курина, А.С. Князев

Томский государственный университет, Томск

Изучены серебряные катализаторы, нанесенные на корунд, кристобалит, синтетические алюмосиликаты и пемзу, в процессе окисления этиленгликоля в глиоксаль. Катализаторы проявляют высокую активность в процессе, конверсия этиленгликоля достигает 97-99%. Однако, в сравнении с массивными Ag системами, селективность по глиоксалью нанесенных катализаторов понижена за счет образования формальдегида и продуктов полного окисления, а также за счет углеотложения на открытых участках поверхности носителя. Разработана методика нанесения серебра на алюмосиликатные носители с удельной поверхностью 0.5-12 м²/г. В зависимости от способа нанесения активного компонента - химическое восстановление, термическое разложение, горячая пропитка - активность катализаторов различна. Наиболее высокие показатели достигнуты на образце, полученном дробным химическим восстановлением серебра.

Показано влияние структурных свойств носителей - удельной поверхности, диаметра пор, теплопроводности на каталитическую активность нанесенных Ag катализаторов. Увеличение содержания SiO₂ в составе алюмосиликатного носителя приводит к стабилизации активного компонента на поверхности носителя в высокодисперсном состоянии и способствует увеличению концентрации кислотных центров средней силы, повышая каталитическую активность системы. Показано, что за селективное окисление этиленгликоля ответственны кислотные центры средней силы.

Методами температурно - программированной десорбции и температурно - программированной реакции изучено взаимодействие кислорода и этиленгликоля с поверхностью носителей и нанесенных Ag катализаторов. Снижение селективности нанесенных катализаторов в процессе синтеза глиоксаля происходит за счет

СД-9

увеличения доли диссоциативно адсорбирующегося этиленгликоля с образованием формальдегида и CO_2 . Уменьшение содержания кислорода, адсорбированного на поверхности нанесенных Ag систем, приводит к снижению концентрации активных центров в атомарной форме, на которых этиленгликоль способен превращаться в глиоксаль.

**КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЁТ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ ПОВЕРХНОСТИ
НАТРИЙ- И БОРСОДЕРЖАЩИХ МИКРОПОРИСТЫХ СТЁКОЛ****Б.С. Воронцов, Д.В. Дегтярёв, О.В. Филистеев***Курганский государственный университет, 640669, Курган, ул. Гоголя 25
E-mail: dimitry1999@mail.ru.*

Полуэмпирическим методом РМ-3 проанализирована геометрическая и электронная структура молекулярных моделей нормальных и дефектных центров адсорбции на гидроксильной поверхности пористых стёкол, содержащих примесные атомы натрия и бора. Непосредственным моделированием поверхностных структур в условиях микропор при расстояниях между активными центрами менее 1 нм исследованы изменения их энергетических и структурных характеристик. Жёсткость кремнезёмной матрицы учитывалась фиксацией положений граничных атомов кластера.

Найдено, что взаимовлияние близкорасположенных центров проявляется в изменении геометрических параметров их структуры и стабилизации поверхностных группировок на величины порядка 5 - 10 кДж/моль в зависимости от типа центра. Эффект стабилизации возрастает с уменьшением дистанции между структурами в микропорах. Наличие в составе центров атомов натрия может стабилизировать тетраэдрическое состояние бора на поверхности.

Рассчитаны адсорбционные комплексы воды в микропорах разного поперечника. Показано, что с терминальными, геминальными и вицинальными силанольными группами на "плоской" поверхности вода взаимодействует только по электроноакцепторному механизму. Подтверждена невозможность координационного взаимодействия воды с вакантными орбиталями атомов кремния. В микропорах с размерами менее 0,6 нм вода может взаимодействовать с силанольными группами "стенок" одновременно по донорному и акцепторному типу с образованием высокоупорядоченной льдообразной сетки.

Рассчитанные энергетические эффекты взаимодействия молекул воды с натрий и борсодержащими центрами кремнезёмов превышают аналогичные энергии координации воды на беспримесной силанольной поверхности.

**ПРИРОДА ФОРМ АДсорбЦИИ МОЛЕКУЛЯРНОГО КИСЛОРОДА НА
ЦЕНТРАХ Ti^{3+} -□ (Pd/TiO₂) И МОНОКРИСТАЛЛАХ Pt(100) И Pt(111):
УСТОЙЧИВОСТЬ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ**

В.В. Городецкий

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

Известно, что модифицирующее воздействие на природу активных центров в нанесенных металлических катализаторах может быть достигнуто с помощью: (i) сильного химического взаимодействия металла с носителем; (ii) ориентированного формирования кристаллической структуры металла; (iii) образования высокой концентрации дефектов на металле и носителе; (iv) эффекта “спилловер”: металл \leftrightarrow носитель. Как правило, поверхность оксидного носителя стехиометрического состава (TiO₂) предполагается каталитически неактивной, тогда как нанесенные металлы Pt, Pd – высокоактивной частью катализатора. Цель настоящей работы связана с установлением роли дефектов (Ti^{3+}) в формировании активных центров на поверхности TiO₂, их стабилизации палладием и участия в реакции окисления H₂. Исследована устойчивость и реакционная способность молекулярных форм адсорбции кислорода на дефектах типа Ti^{3+} -□ (Pd/TiO₂); в реакции окисления водорода изучен вклад эффекта “спилловер”: H/Pd \rightarrow O₂/Ti³⁺. Проведено сопоставление с реакционной способностью O_{адс}, O_{2адс} форм адсорбции кислорода на гранях Pt(111) и Pt(100).

Показано, что на тонком окисном слое TiO_x (~300 Å) с высокой концентрацией поверхностных дефектов типа Ti^{3+} -□ (□ - кислородная вакансия) адсорбция O₂ при 100 К происходит в двух молекулярных γ - и α - формах O_{2адс} с T_{дес} при ~ 140 и ~ 240 К. Облучение светом в интервале энергий 2.8 < h ν < 3.4 эВ, близкой к ширине запрещенной зоны TiO₂, приводит к фотодесорбции α - формы в результате реакции между генерированной светом дыркой и α -O_{2^{δ-}адс}. Нанесение Pd в виде частиц размером ~ 20 Å сопровождается: (i) стабилизацией поверхностных дефектов Ti^{3+} (эффект SMSI); (ii) повышением устойчивости α - формы кислорода до T ~ 500 К. На TiO_x α - O_{2адс} форма оказывается неактивной в реакции с H₂, что связывается с отсутствием центров для диссоциации молекул водорода. Протекание реакции α - кислорода с H₂ при 150 К на системе Ti^{3+} -□ (Pd/TiO₂) вызывается эффектом “спилловер”: - диффузией атомов H_{адс} с частиц Pd на поверхность TiO_x. В реакции стационарного окисления водорода установлен следующий ряд активности: Ti^{3+} -□ (TiO₂) \ll Pd ~ Ti^{3+} -□ (Pd/TiO₂).

На грани Pt(111) обнаружено образование двух молекулярных форм: пероксидной O_{2²⁻адс} с $\nu(O-O)=870$ и $\nu(Pt-O_2)=380$ см⁻¹ и супероксидной O_{2⁻адс} с $\nu(O-O)=1240$ см⁻¹. Атомарная форма O_{адс} характеризуется частотой $\nu(Pt-O)=460$ см⁻¹. Установлен стадийный механизм в реакции окисления H₂, который в первой стадии (H+O \rightarrow OH) характеризуется образованием гидроксильных групп с $\nu(O-H)=3580$ см⁻¹ и $\delta(Pt-OH)=725$ см⁻¹. Вторая стадия (H+OH \rightarrow H₂O) сопровождается образованием молекул H₂O_{адс} с $\delta(HOH)=1620$ см⁻¹. Также предложена схема реакции молекулярного кислорода с атомарным водородом H_{адс} в виде стадий: H_{адс} + O_{2адс} \rightarrow [OOH] \rightarrow OH_{адс} + O_{адс}. Обнаружено, что на грани Pt(100)-hex молекулярная форма O_{2адс} вступает в реакцию с окисью углерода CO_{адс} с образованием молекул CO₂ только в момент фазового перехода (hex) \rightarrow (1 \times 1), генерирующего свободные центры для диссоциативной адсорбции кислорода.

Работа поддержана грантом РФФИ 99-03-32433 и INTAS 1999 (project # 1882)

**ВЛИЯНИЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ
Pr-Co-Cu-N НА РЕАКЦИЮ СИНТЕЗА NH₃****П.Е. Давыдов, Н.Н. Кузнецова, В.В. Лунин**

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова,
119899, Москва, Воробьевы горы,
Тел./факс: 939-4575
E-mail: peter@kge.msu.ru*

Данная работа посвящена эффектам, проявляющимся при синтезе NH₃ на катализаторах на основе систем Pr(Co_xCu_{1-x})₂ в процессе механохимической активации. Эксперименты проводились в проточном реакторе – вибрационной шаровой мельнице в атмосфере смеси H₂ и N₂ (1:1 по об.). Анализ продуктов осуществлялся методом газовой хроматографии. Фазовый анализ систем определяли методом РФА. Были исследованы системы на основе интерметаллидов Pr(Co_xCu_{1-x})₂ (x = 0; 0,2; 0,4; ...1), а также соответствующих гидридов.

Образцы на основе PrCo₂ и PrCo_{1,8}Cu_{0,2} показали активность в синтезе NH₃ и стабильное образование аммиака в течение 12 часов активации. Образцы с меньшим содержанием кобальта проявляли гораздо меньшую активность; заметные следы NH₃ появлялись после 5 часов активации против 1 часа для образцов PrCo₂ и PrCo_{1,8}Cu_{0,2}. Все образцы этой серии проявляли активность в синтезе аммиака после прекращения активации на протяжении 5-10 часов. Механохимическая обработка не приводила к возникновению фазовых изменений в исходных интерметаллидах, была заметна только аморфизация образцов.

Ранее было показано увеличение активности интерметаллидов состава Pr(Co_xCu_{1-x})₂ после активации в чистом H₂. Предварительная механохимическая активация интерметаллидов Pr(Co_xCu_{1-x})₂ в токе чистого водорода в течение 5 часов приводила к увеличению их активности в синтезе NH₃ в 2 раза, при этом аммиак начинал образовываться сразу после начала механохимической активации. При этом не образовывались фазы гидрида празеодима, содержание водорода в образцах устанавливалось на низком уровне (ат. Pr/ ат. H = 0.05-0.15).

В случае гидридов Pr(Co_xCu_{1-x})₂, приготовленных традиционным способом (гидрирование при t=250⁰C и P_{H₂}= 3 атм.), каталитические испытания показали отсутствие активности в синтезе аммиака при механохимической обработке для всех исследованных систем. Все образцы в процессе гидрирования распались на Co и Cu, а также гидрид PrH₂.

**СИНТЕЗ АЭРОГЕЛЯ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ С КОНТРОЛИРУЕМОЙ
НАНОСТРУКТУРОЙ**

А.Ф. Данилюк, В.Л. Кириллов, М.Д. Савельева, С.А. Шаурман

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск
Факс: 3832-34-30-56, E-mail: danilyuk@catalysis.nsk.su*

Развитие методов золь-гель технологии открывает новые перспективы в синтезе высокодисперсных соединений благодаря возможности контролировать структуру синтезируемой пористой системы на всех уровнях иерархии. В Институте катализа разработана технология и налажено производство блоков и гранул аэрогеля диоксида кремния. Их получают по золь-гель технологии гидролизом алкоксисиланов в спиртовом растворителе с последующим удалением растворителя в сверхкритических условиях, что позволяет сохранить в конечном твердом веществе образовавшуюся в растворе структуру алкогеля.

Синтезируемые аэрогели диоксида кремния представляют собой однороднопористые материалы с удельной поверхностью 800-1000 м²/г и объемом пор до 50 см³/г. При частичном термическом спекании их структура становится устойчивой к действию капиллярных сил при смачивании водой в процессе приготовления или эксплуатации катализаторов.

Благодаря своим уникальным свойствам (высокая удельная поверхность, огромный объем пор, высокая прозрачность в видимом и УФ диапазоне волн) аэрогели диоксида кремния могут быть использованы для приготовления катализаторов с особыми требованиями к носителю, например, в области фотокатализа.

ИНТЕРКАЛИРОВАНИЕ МОНТМОРИЛЛОНИТА ИОНАМИ Al_{13}^{7+} : СИНТЕЗ И ТЕКСТУРНЫЕ СВОЙСТВА

**В.П. Доронин, В.А. Дроздов, Т.П. Сорокина, Т.И. Гуляева, Г.Ю. Черкашинин,
В.А. Садыков***

*Омский филиал Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН,
644040, Омск, Нефтезаводская, 54, факс 646156, E-mail doronin@incat.omsk.net.ru
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

Интеркалированные глины являются перспективными носителями для катализаторов ряда нефтехимических процессов, в частности, система Pt/Al-PILC имеет высокую активность и селективность в изомеризации n-парафинов. В данной работе проведено систематическое изучение влияния условий синтеза и термообработок на текстурные свойства системы Al-монтмориллонит. Синтез Al-PILC осуществлялся в строго контролируемых условиях с анализом методом ЯМР состава интеркалирующего раствора. Условия старения и соотношения OH/Al выбирались таким образом, чтобы в растворе присутствовали в основном катионы Кеггина - Al_{13}^{7+} . Применялся природный Na-монтмориллонит, диспергированный до размера частиц менее 2 мкм. Содержание введенного оксида алюминия после интеркалирования варьировали от 8 до 13 масс %. Комплексное исследование пористой структуры образцов проводили методом адсорбционно-капиллярной и ртутной порометрии. В таблице приведены основные текстурные параметры образцов (10.5 % масс. оксида Al) в зависимости от $T_{\text{прок}}$.

Таблица. Структурные характеристики Al-PILC

Параметр	120 °С	550 °С	600 °С	750 °С	850 °С
Межплоскостное расстояние d_{001} , нм	1.85	1.80	1.78	1.75	нет
Уд. поверхность (по Лэнгмюру), m^2/g	440	458	392	360	152
Уд. объем микропор, cm^3/g	0.131	0.125	0.108	0.086	0.024
Уд. объем мезопор, cm^3/g	0.089	0.099	0.086	0.088	0.096
Уд. объем макропор, cm^3/g	0.199	0.201	–	0.221	–
Средняя ширина микропор, нм	1.08	1.08	–	0.6-1.4	–
Вид функции распределения микропор	узкое РПР	"-		широкое РПР	

На основании проведенного исследования показано, что основные характеристики микроструктуры интеркалированных образцов изменяются от температуры прокаливания не очень существенно вплоть до 750 °С. Мезо- и макроструктура прокаленных образцов практически не изменяется. Полученные образцы используются как модельные носители для приготовления катализаторов с различной природой активного компонента, проходящих испытания в различных реакциях.

СД-15

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА С ГЕКСЕНОМ-1 НА НАНЕСЕННЫХ ЦИРКОНОЦЕНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА

Л.Г. Ечевская, В.А. Захаров, Н.В. Семиколенова, Т.Б. Микенас, А.П. Соболев

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

Изучена полимеризация этилена и сополимеризация этилена с гексеном-1 на нанесенных цирконоценовых катализаторах различающихся составом носителя: $\text{SiO}_2/\text{MAO}/\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ + ТИВА (катализатор I) и $\text{MgCl}_2/\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ + ТИВА (катализатор II). Найдено, что реакционная способность исследуемых катализаторов меняется при варьировании природы носителя. При этом катализатор, полученный с использованием носителя SiO_2/MAO , наиболее близок по каталитическим свойствам соответствующему гомогенному комплексу (близкие значения констант сополимеризации, высокая чувствительность к водороду как переносчику полимерной цепи). Методами FTIR и ^{13}C -ЯМР спектроскопии изучена молекулярная структура ПЭ, полученного на нанесенных катализаторах I и II, а также гомогенном комплексе $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ + MAO. Найдено, что образцы ПЭ, полученные на нанесенном катализаторе I и гомогенном комплексе, характеризуются повышенной разветвленностью, которая в среднем составляет 3 $\text{CH}_3/1000\text{C}$, основным типом ненасыщенности является винилиденная. Методом ^{13}C -ЯМР спектроскопии найдено, что эта разветвленность обусловлена присутствием в полимерной цепи этильных разветвлений. Образцы ПЭ, полученные на нанесенном катализаторе II, разветвлений практически не содержат, основным типом ненасыщенности в данном случае является винильная.

**СВЯЗЬ СОСТОЯНИЯ АКТИВНЫХ ЧАСТИЦ Ni-Al КАТАЛИЗАТОРА С
МЕХАНИЗМОМ РОСТА НИТЕВИДНОГО УГЛЕРОДА****В.И. Зайковский, В.В. Чесноков, Р.А. Буянов***Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск
Факс: 007 3832343056. E-mail: viz@catalysis.nsk.su*

Для приготовления дисперсных катализаторов 85%Ni/Al₂O₃ использовали метод механохимической активации порошков NiO и Al(OH)₃. Зауглероживание проводили в углеводородах – бутадиене-1,3 и метане. Состояние активных частиц катализаторов роста нитей исследовали методом электронной микроскопии высокого разрешения.

Показано, что изменение температуры реакции и состава реакционной смеси приводит к возникновению разных активных состояний частиц, определяющих рост углеродных нитей. При зауглероживании в бутадиене-1,3 на каплевидных частицах металла образуются тонкие углеродные нити с диаметрами 10 – 20 нм. На биконусных металлических частицах растут симметричные нити с диаметрами 50 – 70 нм. Разложение бутадиена-1,3 при температурах 400 – 600 °С происходит на участках поверхности никеля, содержащих активную карбидоподобную микрофазу. Структура нитей образована наклонными на 45±15° к оси нитей слоями графита. При температурах 700 - 750 °С на частицах металла с диаметрами 3-5 нм происходит образование ультратонких нанотрубок с диаметрами 10 – 20 нм и параллельными оси графитовыми слоями.

Смена лимитирующей стадии реакции при переходе от бутадиена-1,3 к метану приводит к уменьшению скорости роста графитовых нитей и появлению выраженной огранки частиц Ni. Обнаружено, что при взаимодействии с метаном происходит реконструкция активной поверхности металла.

Изменение состояния металлических частиц рассмотрено в связи с механизмом карбидного цикла для роста нитевидного углерода. Показано, что взаимодействие с углеводородом приводит к образованию раствора углерода в металле и к трансформации частиц в активное состояние. Движущей силой процесса зауглероживания является диффузия атомов углерода через металл, интенсивность которой определяет скорость роста углеродных нитей.

Проведенное исследование показывает возможность целенаправленного синтеза углеродных нитей с контролируемым характером нанотекстуры.

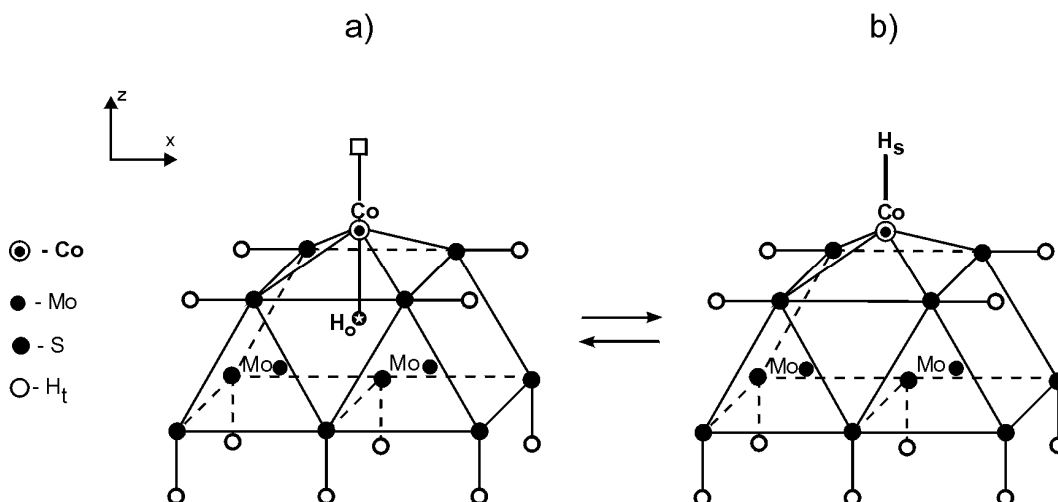
Авторы выражают благодарность Российскому фонду фундаментальных исследований за финансовую поддержку работ по проектам № 00-03-32431 и № 99-03-32420.

**МОЛЕКУЛЯРНАЯ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ ГДС
КАТАЛИЗАТОРОВ**

И.И. Захаров, А.Н. Старцев

*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск
E-mail: ivan@catalysis.nsk.su*

Электронное состояние атомов Co(Ni) в активной компоненте сульфидных ГДС катализаторов представляется нам ключевой проблемой для понимания механизма гидрообессеривания нефтяных фракций. В соответствии с РФЭ- спектрами, линия Co(Ni)2p_{3/2} для сульфидных [Co(Ni)-Mo] катализаторов, как массивных так и нанесенных образцов, сдвинута в сторону высоких энергий связи [$\Delta E_{св}=0.5$ (1.0) эВ] по сравнению с сульфидными Co(Ni)/Al₂O₃ катализаторами. Это дает аргументы в пользу образования нового электронного состояния ионов Co(Ni), отличного от двухвалентного. Основываясь на этих экспериментальных данных [1] и наших квантово-химических исследований по окислительному присоединению водорода к сульфидным [Ni-Mo] катализаторам [2], мы пришли к представлениям, что аналогичный процесс формирования активного центра имеет место и в случае Co/MoS₂ катализаторов: окклюдированный водород H_о взаимодействует с ионом Co(II) и формирует окислительное состояние Co(III) с d⁶-электронной конфигурацией иона и координационной вакансией (рис. а).



Исследования спектров нейтронного рассеивания для водорода сорбированного на Co-Mo сульфидных катализаторах [3] показало, что наблюдаемый водородный пик $\nu_{av} = 1430 \pm 34$ см⁻¹ хорошо согласуется с рассчитанным ИК-спектром окклюдированного водорода H_о ($\nu_{av} = 1447$ см⁻¹), который с ионом d⁶ Co(III) образует гидридную связь и расположен в центре тригональной призмы S₆ кристаллографической ячейки MoS₂.

Литература :

СД-17

- [1] A.N. Startsev, *Catal.Rev.-Sci.Eng.*, **37** (1995) 353.
- [2] I.I. Zakharov, A.N. Startsev, G.M. Zhidomirov, V.N.Parmon, *J. Mol. Catal.* **137** (1999) 101.
- [3] P.C.H. Mitchell, D.A. Green, E. Payen, A. C.Evans, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **91** (1995) 4467.

ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СОСТОЯНИЯ ПАЛЛАДИЯ НА ДИОКСИДЕ ЦИРКОНИЯ И АЛМАЗЕ НА ЕГО КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА

Е.В. Ищенко, А.В. Яцимирский, Н.А. Болдырева

*Киевский университет им. Т. Шевченко, Украина, Киев,
01033, Киев - 33, ул. Владимирская, 64
e-mail:andrew@voters.freenet.kiev.ua*

Известно, что каталитическая активность нанесенных металлических катализаторов зависит от состояния каталитически активной массы, на которую, в свою очередь, влияет взаимодействие между носителем и металлом. В данной работе изучалось электронное состояние палладия, нанесенного на диоксид циркония и алмаз, и его каталитическая активность в реакции окисления монооксида углерода.

Палладий наносился путем пропитки носителя раствором нитрата палладия из расчета, что металл располагается монослоем на поверхности носителя (2 - 3 масс.% Pd от массы носителя). Потом образец высушивали и восстанавливали гидразин-гидратом. Удельная поверхность образцов имела такие значения: для диоксида циркония - 11, 3 м²/г, алмаза - 7 м²/г.

Электронное состояние нанесенного палладия изучалось методом РФЭС. Для массивного палладия энергия связи 3d_{5/2} электронов - 335.0 эВ, для палладия на алмазе - 335.4 эВ, а на оксиде циркония - 335.8 эВ. Таким образом, происходит перенос электронной плотности с палладия на носитель, что коррелирует с повышением металличности связи в носителе. С понижением электронной плотности на d-подуровне палладия происходит более прочная хемосорбция СО, что неблагоприятно для окисления СО.

Понижение электронной плотности на d-подуровне палладия коррелирует с каталитической активностью нанесенных палладиевых катализаторов в реакции окисления СО. Мерой каталитической активности служила температура 100%-го превращения СО в СО₂ (Т₁₀₀).

Для чистого диоксида циркония Т₁₀₀ составляет 370 °С, для алмаза 100%-ое превращение не наблюдалось, а 90%-ое происходило в районе 400 °С. Т₁₀₀ для чистого палладия составляет 120 °С, для палладия на алмазе - 145 °С, а для палладия на диоксиде циркония - 190 °С.

Таким образом, в нанесенных образцах каталитическая активность определяется активностью нанесенного палладия, на котором синтезируется почти весь CO_2 , а носитель влияет на этот процесс через изменение электронного состояния палладия.

СД-19

СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПРОПИЛЕНА И ЭТИЛЕНА В СРЕДЕ ЖИДКОГО ПРОПИЛЕНА НА ГЕТЕРОГЕННЫХ И ГОМОГЕННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ

А.Н. Клямкина, А.М. Аладышев, П.М. Недорезова, Н.М. Галашина, В.И. Цветкова

*Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН,
117977 Москва, ул. Косыгина 4.
Факс: (095) 137-82-84, E-mail: klyamkina@center.chph.ras.ru*

Одним из наиболее распространенных методов модификации свойств изотактического полипропилена является введение небольших количеств этиленовых звеньев в основную полимерную цепь, что позволяет существенно расширить марочный ассортимент и области применения полипропилена.

В работе исследована сополимеризация пропилена с этиленом в среде жидкого пропилена с использованием современных титан-магниевого катализаторов и высокоэффективных гомогенных каталитических систем на основе *анса*-цирконоценов C_2 - симметрии, активированных MAO, и получены сополимеры с содержанием этилена от 1,8 до 18 мол. %.

Изучены кинетические закономерности процесса сополимеризации, взаимосвязь между составом и структурой катализаторов и их каталитической активностью, а также микроструктурой, молекулярно-массовыми характеристиками и физико-механическими свойствами синтезированных сополимеров. Для исследованных каталитических систем определены константы сополимеризации.

Исследовалось влияние каталитических систем на кристаллическую структуру полученных сополимеров. Показано, что относительную долю α - и γ -фаз в полимере можно контролировать путем использования катализаторов различного типа.

Исследована терполимеризация пропилен - этилен - диен в присутствии *анса*-цирконоценов C_2 - и C_s - симметрии. Установлено, что наиболее активным при получении терполимеров является металлоцен C_s - симметрии, при использовании которого введение диена не приводит к снижению скорости процесса в отличие от других изученных металлоценов. Синтезированы терполимеры, содержащие от 40 до 70% вес. этилена и от 1 до 6 % вес. диена; исследованы их структура и молекулярно-массовые характеристики.

Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ 99-03-32948а.

РАСЧЕТ РАВНОВЕСНОЙ ФОРМЫ НАНЕСЁННОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ЧАСТИЦЫ МЕТОДОМ МОНТЕ КАРЛО

**Е.В. Ковалёв¹, В.И. Елохин¹, Н.Н. Булгаков¹,
А.В. Мышлявцев², М.П. Красильников³**

¹*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
пр. ак. Лаврентьева 5, Новосибирск, 630090, Россия, e-mail: elokhin@catalysis.nsk.su*

²*Тувинский институт комплексного освоения природных ресурсов СО РАН*

³*Государственный лицей Республики Тыва, Кызыл, Россия*

Задачей работы является описание процессов, связанных с изменением формы нанесенной частицы металла и морфологии её поверхности вследствие воздействия реакционной среды. В качестве модели частицы рассматривается конечный кристалл Косселя (без периодических граничных условий), расположенный на нейтральном носителе. Морфология поверхности частицы определяется высотой столбцов атомов металла и изменяется вследствие диффузии поверхностных атомов (атомы металла притягиваются друг к другу и к атомам носителя с энергиями, равными соответственно -10 кДж/моль и -2,5 кДж/моль). Для моделирования диффузии использован алгоритм Метрополиса. Учитывались как аддитивные взаимодействия (наличие ближайших соседей), так и, в более сложном случае, неаддитивные взаимодействия (учёт изменения энергии взаимодействия атомов металла при изменении числа соседей). При каждой температуре устанавливается равновесная форма частицы и морфология поверхности, которая с повышением температуры становится более шероховатой. Учёт неаддитивных взаимодействий позволяет, по нашему мнению, получать более реалистичные равновесные формы нанесенных частиц.

Предложена модель трехмерного кристалла Косселя, допускающая образование вакансий и нависание атомов металла над поверхностью носителя. При этом происходит "распухание" исходной частицы, что связано с образованием вакансий в объеме кристалла. При температурах ~ 900 К образуется частица в форме сплюсненной шероховатой полусферы. Предложенные модели нанесенной металлической частицы правильно описывают некоторые экспериментально наблюдаемые особенности изменения формы каталитических частиц. Следует отметить, что мы имеем возможность моделировать нанесенные частицы в реальном масштабе: размер нанесенных частиц обычно составляет ~ 1-100 нм, т.е. «кубик» сечением 3-300 атомов.

Работа поддержана грантами РФФИ № 98-03-32327 и INTAS 99-01882.

СД-21

ВЛИЯНИЕ ВВЕДЕНИЯ ЩЕЛОЧНОЙ ДОБАВКИ В СОСТАВ НАНЕСЕННОГО НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩЕГО КАТАЛИЗАТОРА НА МЕТАНИРОВАНИЕ ОКСИДА УГЛЕРОДА (IV)

И.Н. Кротова, Р.И. Кузьмина, В.П. Севостьянов

*Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевского,
410048 Саратов, Астраханская, 83, корп. 1. Факс: 845-2-721491*

Каталитическая активация оксида углерода (IV) на твердых поверхностях представляет значительный интерес как для теоретического, так и для прикладного катализа.

В метанировании CO_2 изучался нанесенный никельалюмооксидный катализатор, промотированный щелочной добавкой, при атмосферном давлении, в интервале температур 350...500 °С, соотношении $\text{CO}_2 : \text{H}_2 = 1 : 4$.

Установлено, что промотирование никельалюмооксидного катализатора щелочной добавкой приводит к усилению реакции метанирования.

Введение Na_2CO_3 в состав Al_2O_3 подавляет кислотные центры окиси алюминия. Зашелоченная Al_2O_3 приобретает сверхосновные свойства, сверхоснование является донором электронов для никеля. Увеличение электропроводности контакта приводит к росту каталитической активности.

По результатам импульсного отравления катализатора тиофеном и пиридином в атмосфере инертного газа при $T = 350 \dots 500$ °С показано, что адсорбция водорода и диоксида углерода протекает на разных активных центрах катализатора в реакции метанирования CO_2 .

Предложена схема метанирования оксида углерода (IV) на нанесенном никельалюмооксидном катализаторе, промотированном щелочной добавкой, согласно которой H_2 и CO_2 активируются на разных активных центрах: первый – на восстановленных центрах Ni^0 , второй – на окисленных центрах Ni^{2+} . Транспорт водорода между центрами осуществляется по механизму спилловера. Оксид углерода (II) образуется при гидрировании CO_2 в результате параллельной реакции. Знание механизма реакции поможет в создании более активных и селективных катализаторов химического связывания CO_2 .

**ФОРМИРОВАНИЕ НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ
ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРОГИДРОУДАРА****Р.И. Кузьмина, В.П. Севостьянов**

*Саратовский государственный университет им. Н.Г. Чернышевско-
го,
410026, Саратов, ул. Астраханская, 86, корпус I, (факс:
4852721491)*

С целью повышения каталитической активности в процессе приготовления Kt используют различные методы изменения структуры поверхности и ее состава: механохимическую активацию, облучение поверхности и ультразвуковое воздействие, обработку в низкотемпературной плазме, в зоне тлеющего разряда и под действием СВЧ-излучения. Практически все указанные выше физические воздействия возникают при электрогидравлическом ударе. Суть эффекта заключается в воздействии в замкнутом объеме на материалы короткоимпульсным (в течение 1-2 мс) высоковольтным (до 30 кВ) специально сформированным электрическим импульсом. Нами установлено воздействие этого эффекта на формирование медьсодержащих гетерогенных каталитических систем, отличающихся высокой активностью в процессе риформинга н-гексана.

Влияние гидравлического эффекта на активность алюмоплатино-медного катализатора (2,5 % Cu + 0,1 % Pt/Al₂O₃) исследовано при нанесении платины методом пропитки из раствора платинохлористоводородной кислоты.

Установлено, что предварительная обработка исходной каталитической системы ЭГУ на стадии пропитки Cu/Al₂O₃ платинохлористоводородной кислотой приводит к возрастанию выхода целевого продукта - бензола с 30,8 до 64,1 мас. % при T=550°C. Воздействие ЭГУ на водный раствор H₂PtCl₆ приводит к образованию металлической платины, зарегистрированной методом масс-спектрологии.

Следует отметить изменение механизма образования бензола из н-гексана в присутствии алюмоплатиномедного катализатора, полученного под действием ЭГУ. В катализате практически отсутствуют продукты C₅-дегидроциклизации (C₅-ДГЦ), что указывает на образование ароматических углеводородов из н-парафинов в присутствии разработанного Kt путем прямой C₆-дегидроциклизации, минуя промежуточные стадии C₅-ДГЦ и изомеризации. Особенностью

полученного катализатора является снижение реакции гидрокрекинга, что также увеличивает селективность процесса риформинга н-гексана по реакции ароматизации.

Показано, что под воздействием ультразвука, кавитационных и ударных волн, жесткого УФ-излучения, сопровождающих электрогидравлический удар, происходит формирование центров поверхности катализатора, активных в реакции дегидроциклизации н-гексана, что и приводит к значительному выходу ароматического углеводорода.

**ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ДЕКАТИОНИРОВАНИЯ НА ТЕКСТУРУ
ВЫСОКОКРЕМНИСТОГО ЦЕОЛИТА****А.А. Ламберов, С.Р. Егорова, Р.Г. Романова, А.Г. Ликумович**

*Казанский государственный технологический университет
420032, Казань, ул. К. Маркса, 68, тел. 76-06-01, E-mail RRG@dionis-kstu.bancorp.ru*

Текстурные характеристики цеолита оказывают существенное влияние на активность, селективность цеолитсодержащих катализаторов и протекание каталитических процессов. Ранее нами был предложен способ декатионирования цеолита путем обработки его в камере электролизера. Генерируемые на электродах ионы при взаимодействии с цеолитом приводят к его декатионированию до $\text{Na}_2\text{O} < 0.1 \%$. Цель настоящей работы - исследование влияния данного способа модифицирования на текстурные характеристики ЦВМ.

Изотермы адсорбции образцов Na-ЦВМ и H-ЦВМ относятся к смешанному I и IV типу по классификации БДЦТ - в цеолите помимо микропор, определяющих первичную пористость, имеются мезопоры. Мезопористая система, состоит из плоскопараллельных частиц с щелеобразными порами открытыми со всех сторон. Адсорбционная и десорбционная ветви изотермы Na-ЦВМ смыкаются при $p/p_0 \approx 0.05$, что обусловлено лабильностью вторичной пористой системы. Декатионирование в нейтральной и кислой (химическое и анодное) средах стабилизирует мезопористую структуру ЦВМ. При модифицировании в щелочной среде в катодной камере лабильность вторичной пористой системы сохраняется. Из анализа порограмм образцов следует, что текстура ЦВМ представлена преимущественно мезопорами диаметром 42 Å. Декатионирование Na-ЦВМ ведет к увеличению удельной поверхности и порометрического объема образцов на 11.0-28.5 % и 14.1 - 41.1 % соответственно. При этом, удельная поверхность и объем, обусловленные микропорами, изменяются незначительно (1-15 %). Параметры мезопор возрастают в 1.3-2.2 раза, что не может быть обусловлено перестройкой пористой системы цеолита. Можно предположить, при декатионировании происходит освобождение части мезопор от примесей – растворимых соединений натрия (щелочь, полиалюминат натрия). Объем мезопор в большей степени ($\Delta V_m = 84-121 \%$) возрастает при модифицировании ЦВМ в нейтральной или слабокислой ($\text{pH} = 3.3$) средах. В кислой среде при $\text{pH} = 1.5-2.5$ величина ΔV_m увеличивается на 43-69 %. Наименьшее приращение $\Delta V_2 = 34 \%$ характерно для образца декатионированного в щелочной среде. Таким образом, изменение параметров мезопор в H-ЦВМ определяется условиями обработки цеолита, а также превращением примесных соединений.

**НИКЕЛЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ CO₂-РЕФОРМИНГА МЕТАНА
И ИХ СВОЙСТВА****А.С. Лермонтов, П.А. Чернавский, Г.В. Панкина, В.В. Лунин**

*Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова,
119899, Москва, В-234, Ленинские горы.
Тел. (095) 939-49-13, E-mail: chern@kge.msu.ru*

Показано, что предварительная обработка катализатора влияет на его активность в реакции CO₂-реформинга CH₄. Впервые для этой цели использованы методы температурно-программируемой реакции (ТПР) метана с нанесенным NiO и метод измерения намагнитченности *in situ*, позволяющий определять количество Ni до и после реакции, а также размер частиц Ni.

Метод ТПР метана с нанесенным оксидом никеля показал, что спектры ТПР могут служить аналогом спектров ТПВ, однако при этом они отражают специфику взаимодействия металл-носитель по отношению к одному из реагентов реакции реформинга метана CO₂. Также показано, что при образовании CO из CH₄ в реакции принимают участие OH-группы с поверхности носителя. В случае никеля, нанесенного на оксид циркония, наблюдается падение температуры начала восстановления с увеличением процентного содержания никеля в катализаторе.

Методом Фурье-ИК-спектроскопии показано, что в отсутствие Ni на поверхности γ -Al₂O₃ образование карбонатных структур не происходит.

Каталитические испытания показали, что активность катализатора растет с уменьшением размера частиц Ni. Основной причиной дезактивации катализаторов, по крайней мере на начальных стадиях процесса, является взаимодействие никеля с носителем. Последнее проявляется в тем большей степени чем меньше размер частиц никеля.

Природа углеродных соединений, отложенных на поверхности катализатора, существенно зависит от типа носителя. Если на поверхности алюмоникелевого катализатора существует по крайней

мере две формы углеродных соединений, то для катализатора Ni/ZrO₂+Y₂O₃ обнаружены только углеродные отложения в форме графита или С-нанотрубок.

СД-25

**ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ МЕТАНА В УГЛЕВОДОРОДЫ C2-C5 ПРИ
ГИДРОДЕХЛОРИРОВАНИИ ТЕТРАХЛОРМЕТАНА В ПРИСУТСТВИИ
ПАЛЛАДИЙСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ В АТМОСФЕРЕ ВОДОРОДА**

**В.В. Лунин, Е.С. Локтева, Е.В. Голубина,
В.И. Симагина*, И.В. Стоянова*, В.А. Яковлев***

*Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова, 119899 Москва,
Ленинские горы. Факс: (095)939-45-75, E-mail: les@kge.msu.ru
*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск
E-mail: simagina@catalysis.nsk.su*

При гидродехлорировании тетрахлорметана в атмосфере водорода при температурах 150-250°C в присутствии катализаторов Pd/ «Сибунит», Pd/TiO₂, Pd/MgO (содержание Pd от 0,5 до 5%) обнаружено, что наряду с гидродехлорированием протекает олигомеризация образующегося при гидродехлорировании метана. Основными продуктами реакции, по данным ГЖХ и хромато-масс-спектрологии, являются углеводороды C₂, C₃, C₄ нормального и изо-строения, а также небольшие количества углеводородов C₅. Методом ИК-спектрологии установлено также образование предельных циклических и ароматических соединений до C₇. С использованием дериватографического анализа показано, что на поверхности катализатора в процессе реакции образуется полимерная пленка углеводородов с температурой испарения 300-500°C. Конверсия тетрахлорметана, близкая к 100%, наблюдалась в течение, по крайней мере, 2 часов при навеске 0,1 г катализатора и объемной скорости подачи 0,5-1 ч⁻¹.

Образование более тяжелых продуктов (толуол, бензол, циклопентан) наблюдалось в основном при использовании палладия на углеродном носителе, однако образование углеводородной пленки происходит на поверхности всех использованных катализаторов и не может быть объяснено гидрированием поверхностных углеродных фрагментов носителя.

ЧИСЛО АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ И КОНСТАНТА СКОРОСТИ РОСТА ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА НА НАНЕСЕННЫХ ВАНАДИЙ-МАГНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

М.А. Мацько*, Г.Д. Букатов, В.А. Захаров, Т.Б. Микенас

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, e-mail: mikenas@catalysis.nsk.su
*Новосибирский государственный университет, Новосибирск

Ванадий-магниевые катализаторы (ВМК) известны в качестве высокоактивных катализаторов полимеризации этилена и сополимеризации этилена с α -олефинами. Вместе с тем, известно, что при полимеризации на ВМК в присутствии водорода наблюдается заметное снижение скорости. Этот эффект имеет обратимый характер: удаление водорода из реакционной среды приводит к восстановлению первоначального уровня активности.

С использованием ^{14}CO в качестве радиоактивного ингибитора определено число активных центров ВМК (0.06 моль / моль V) и значение константы скорости роста (2.2×10^4 л / (моль \times с)). Это значение K_p не зависит от времени полимеризации и от природы алюминийорганического соединения. Полученное значение K_p для ВМК сопоставимо с K_p , полученным ранее для титан-магниевых катализаторов. Показано, что в присутствии водорода часть металл-полимерных связей становится неактивной. На основании кинетических данных предполагается, что это связано с блокированием части V-P связей образующимися гидридными формами алюминийорганических соединений.

С использованием в качестве радиоактивного ингибитора $\text{CH}_3\text{O}^3\text{H}$ оценено значение константы скорости реакции переноса цепи с триизобутилалюминием:

$$k_{tr}^{\text{Al}} = 0,24 \text{ л / (моль}\times\text{с)}.$$

МЕХАНОХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ СВОЙСТВ НОСИТЕЛЕЙ И НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

В.В. Молчанов, В.В. Гойдин, Р.А. Буянов

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

Механохимическая активация твердых веществ приводит к появлению на гранях кристаллов носителей мест выхода протяженных дефектов кристаллической структуры, а также «ювенильной», т.е. незагрязненной поверхности с большим количеством ненасыщенных связей. Оба эти явления могут оказать влияние на закономерности приготовления нанесенных катализаторов и их каталитические свойства.

В качестве носителей использовались простые и сложные оксиды: оксиды титана, цинка, алюминия, а также цинк-алюминиевая шпинель. В качестве активного компонента нами выбран металлический никель, который наносился через сорбцию солей из растворов и последующее восстановление в токе водорода.

Для всех носителей нами наблюдался ряд общих явлений: снижение температуры восстановления хлорида никеля до металла; изменение каталитических свойств нанесенного металла в гидрировании этилена, увеличение сорбционной способности носителей.

Снижение температуры восстановления хлорида никеля до металла объясняется либо влиянием электронов проводимости, которые появляются в ряде исследованных нами образцов носителей после МХА, либо увеличением электронодонорных свойств аниона O^{2-} , наблюдаемое для веществ, подвергнутых МХА.

Повышение активности катализаторов объясняется как увеличением дисперсности металлического никеля за счет снижения температуры восстановления, так и образованием каталитически активных центров «металл-дефект».

Одно из объяснений повышения сорбционной способности достаточно тривиально: образование «ювенильной» поверхности. Другое же – влияние мест выхода дефектов на поверхность – для объяснения изменения сорбционных свойств носителей до сих пор никем не привлекалось. Оба эти фактора действуют одновременно, изменяется лишь их соотношение в зависимости от условия МХА.

Изложенные в работе данные открывают новые пути в изучении природы нанесенных катализаторов и создании основ их приготовления.

**ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ ТВЕРДОГО МЕТИЛАЛЮМОКСАНА (МАО)
И НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ ЕГО ПОВЕДЕНИЯ
В ОБЛАСТИ ТЕМПЕРАТУР 20-250 °С**

**В.Н. Панченко, И.Г. Данилова, В.А. Захаров, Е.А. Паукштис,
И.И. Захаров, В.Б. Гончаров, А.П. Сукнёв**

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

Одним из наиболее распространенных подходов при синтезе металлоценовых катализаторов полимеризации олефинов является использование силикагеля, в поры которого вводится МАО (носитель $\text{SiO}_2/\text{МАО}$). В таком носителе МАО находится в виде отдельной фазы. В этой связи представляется важным получить экспериментальные данные о составе, строении и реакционной способности твердого МАО.

В настоящей работе мы исследовали образцы твердого МАО и их поведение в области температур от 20°C до 250°C методами DRIFT и масс-спектрометрии. Было показано, что МАО содержит в своем составе незначительное количество воды. Результаты DFT расчетов подтверждают возможность существования трехмерной молекулы МАО, содержащей в объеме молекулу воды. Образование такой структуры происходит, вероятно, на начальном этапе формирования трехмерной структуры МАО. Молекула воды, попавшая внутрь формирующейся трехмерной структуры МАО, становится недоступной для взаимодействия с триметилалюминием и сохраняется в конечной структуре МАО.

Полученные нами данные позволяют объяснить образование метана и известный эффект «старения» МАО в растворе с образованием осадка за счет реакции протолиза между метильными группами МАО и ОН-группами «внутриглобулярной» воды, способной медленно диффундировать из объема молекулы МАО.

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ
НАНЕСЕННЫХ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛАТИНОВЫХ СПЛАВОВ –
АКТИВНЫХ КОМПОНЕНТОВ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЕГИДРИРОВАНИЯ
НИЗШИХ ПАРАФИНОВ**

Н.А. Пахомов

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

В течение последних 25 лет одной из актуальных проблем в области изучения нанесенных металлических катализаторов превращения углеводородов является выяснение механизма модифицирующего действия различных добавок, в том числе и неактивных в целевой реакции, на каталитические и структурные свойства активного металла. Ю.И. Ермаковым с сотрудниками [1] были предложены две альтернативные модели, описывающие состояние активных компонентов в таких катализаторах. Согласно первой модели роль добавки состоит в образовании кластеров активного металла, стабилизированных взаимодействием с низковалентными ионами модифицирующего элемента, связанными с поверхностью носителя. Вторая - предполагает образование сплавных частиц активного металла и модифицирующего элемента.

В докладе представлен обзор современных литературных и наших экспериментальных данных [2-3], доказывающих, что активными компонентами в нанесенных платиновых катализаторах, модифицированных добавками легковосстанавливаемых элементов I-IV групп (Cu, Zn, In, Sn, Pb), являются частицы сплавов. Причем показано, что в реакции дегидрирования C₃-C₅ парафинов наибольшей каталитической активностью и селективностью обладают частицы твердых растворов г.ц.к. структуры с содержанием неактивного металла не более 25 ат.% [2]. Сплавы других кристаллических структур и (или) с более высоким содержанием второго элемента: PtSn, PtSn₂, δ-PtZn, PtIn, PtPb и Pt_{1-x}Cu_x (x>25 ат.%), имеют более низкую каталитическую активность.

Процесс формирования нанесенных сплавов сложным образом зависит от комплекса взаимосвязанных факторов, к числу которых относятся условия приготовления и термообработки катализаторов, природа носителя и добавки, соотношение компонентов, а так же состав реакционной среды [3]. Определяющим звеном в процессе формирования нанесенных сплавов является протекание реакций взаимодействия наносимых компонентов как с носителем, так и между собой на различных этапах приготовления катализаторов. Рассмотрены основные типы таких взаимодействий и состав образующихся при этом соединений, проанализировано их влияние на процесс формирования сплавов. Предложена классификация добавок по характеру их взаимодействия с платиной на стадии окислительной активации. Сформулированы подходы синтеза нанесенных сплавов заданного состава, кристаллической структуры и дисперсности.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ – грант № 00-15-97440

Литература

1. Yermakov Yu.I., Kuznetsov B.N. J. Mol. Cat. 1980, V. 9, N 1, P. 13.
2. Пахомов Н.А., Буянов Р.А. ЖПХ, 1997, Т.70, Вып.7, С.1133-1144.
3. Pakhomov N.A., Buyanov R.A., Zolotovskii B.P. Studies in Surface Science and Catalysis (Editors B.Delmon et al). Amsterdam: Elsevier Science, 1998, V.118, P.185-195.

**ВЛИЯНИЕ МОЛЯРНОГО ОТНОШЕНИЯ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ МОРДЕНИТА
НА СОСТОЯНИЕ ИОНОВ МЕДИ, ИХ ВОССТАНОВЛЕНИЕ И
КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ ПОЛУЧЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ В
КОНВЕРСИИ NO**

В.П. Петрановский, Е.С. Стоянов*, Г.В. Одегова*, Г. Диас,
А. Гомес-Кортес**, Н.Е. Богданчикова**

Centro de Ciencias de la Materia Condensada, UNAM, 22800 Ensenada, México.

**Институт катализа СО РАН, Новосибирск, 630090, Россия.*

***Instituto de Física, UNAM, 01000 D.F., México.*

Состояние переходных металлов в цеолитах представляет интерес из-за их уникальных каталитических свойств. Результаты, публикуемые в литературе, неоднозначны, что обусловлено взаимовлиянием цеолитной матрицы и активных центров. Целью данной работы являлось исследование влияния молярного отношения (МО) $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ в мордените на состояние ионов меди, а также на процессы восстановления меди и каталитическую активность в модельной реакции $\text{NO}+\text{CO}$.

Мордениты с МО от 10 до 206 были предоставлены TOSOH Corporation, Япония. Образцы с содержанием меди ~1 вес. % были приготовлены ионным обменом из водного раствора нитрата меди. Восстановление образцов в токе водорода проводилось 4,5 часа при избранной температуре (от 150 до 450 °С). Спектры диффузного отражения снимались на спектрометре Cary 300 (Varian) относительно сульфата бария. Каталитические тесты для реакции $\text{NO}+\text{CO}$ проводились на микрореакторе RIG 100 при атмосферном давлении при температурах 400 – 700 °С.

На основе спектров диффузного отражения восстановленных Cu-морденитов идентифицированы различные состояния атомов меди в степенях окисления 2+, 1+ и 0, как, например, мелкие кластеры из ионов Cu^+ , кластеры Cu_2O , частицы металлической меди размером меньше и больше 30 Å, агломераты из частиц металлической меди. Исследована кинетика окисления этих состояний меди при выдерживании восстановленных образцов Cu-морденитов на воздухе от 30 мин до 200 дней. Идентифицированы образующиеся продукты окисления. Исследовано влияние МО на молекулярное состояние меди в восстановленных и окисленных образцах.

Каталитические тесты показали что основным продуктом реакции является азот. При изменении МО активность Cu-морденитов проходит через максимум при $\text{МО} = 15 - 30$. Для этих МО образцы, восстановленные при более низких температурах обладают более высокой активностью.

Авторы благодарят В.С. Гурина и В.Ф. Ануфриенко за помощь в работе и CONACYT (Mexico) за исследовательский грант 32118-E.

**РАЗРАБОТКА АССОРТИМЕНТА ПОРИСТЫХ
УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ТИПА "СИБУНИТ"****Г.В. Плаксин, О.Н. Бакланова, В.К. Дуплякин***Омский филиал Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Омск*







Известно, что области применения "Сибунита", как перспективного материала, постоянно расширяются (медицина, электрохимия, экология). В связи с этим актуальным является получение из "Сибунита" элементов сложной геометрической формы, эффективность использования которых в каталитических и адсорбционных процессах намного выше, чем гранулированных.












В Омском филиале Института катализа разработана технология получения углеродных профилей различных форм и размеров [1]. Технология включает в себя: а) приготовление пластичной пасты на основе технического углерода (сажи) различных марок и дисперсионной среды, представляющей собой водные растворы или дисперсии полимеров, б) плунжерную или шнековую экструзию сажевых паст, в) многостадийную термообработку полученных экструдатов в контролируемых газовых средах

Предлагаемая технология позволяет получать углеродные композиты с использованием различных марок технического углерода (ТУ): П-514, П-145, П-803, П-267 и др., что дает возможность расширить диапазон варьирования текстурных показателей конечных продуктов, например: адсорбционная поверхность $A_{\text{ВЕТ}}=1,0-800\text{м}^2/\text{г}$, суммарный объем пор $V_{\Sigma}=0,1-1,2\text{см}^3/\text{г}$, средний радиус пор $R=4-200\text{нм}$.

Углеродные композиты по разработанной технологии могут быть изготовлены с различной внешней формой и размерами – экструдатов в виде цилиндра, трубочек, колец, трех- четырехлистников, а также микроблоков и блочных изделий сотовой структуры. Ассортимент изделий приведен в таблице 1.

Таблица 1. Ассортимент формованных изделий типа "Сибунит"

Форма	Вид	Размер	
		D, мм	L, мм
Экструдаты		1.5–8	3–10
		3–8	5–15
		5–8	8–15
		5–8	8–15
Микроблоки		10–12	10–20
Блоки сотовой структуры		12–50	20–100

Форма		Размер		
Блок	Ячейка	D, мм	b, мм	Lmax, мм
	 	10–50	1–5	100–120
		20–50	1–5	100–120
	 	20–50	1–5	100–120
	 	20–50	1–5	100–120

Толщина стенок в экструдатах, имеющих форму трубочек, колец и микроблоков, составляет от 0,5 до 3,0 мм. Микроблоки типа "тележное колесо" могут быть изготовлены с 4-8 каналами.

Углеродные блочные изделия сотовой структуры изготавливаются с сечением круглой, прямоугольной, треугольной или шестиугольной формы с ячейками размером $b=1-5$ мм треугольной или квадратной формы и толщиной стенки от 0,2 до 1,0 мм.

СД-32

**ОПЫТ РАЗРАБОТКИ АЛЮМОПАЛЛАДИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА
ДЛЯ ОЧИСТКИ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ И ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТАЯ
ТЕХНОЛОГИЯ ЕГО СИНТЕЗА**

Ю.А. Савостин, Л.Е. Пчелякова, Ю.А. Рындин

*АО “Катализатор”, Новосибирск
Институт катализа им. Г.К.Борескова СО РАН, Новосибирск*

На основании проведенной научно-исследовательской работы предложена рецептура и разработаны методы приготовления следующих катализаторов:

- ИКТ-3-30 для очистки пропилена от ацетиленов,
- ИКТ-3-32 для гидрирования ацетиленов во фракции С₃, полученного пиролизом,
- ИКТ-3-35 для гидрирования ацетиленов во фракции С₂ в производстве полиэтилена низкого давления,
- ИКТ-3-36 для удаления избыточного водорода в олефинах в производстве полиэтилена низкого давления,
- ИКТ-3-37 для гидрирования ацетиленов в пирогазе производства этилена.

Все вышеназванные катализаторы могут быть использованы для очистки олефинов и их фракций от ацетиленовых соединений.

Для тонкой очистки водорода от кислорода предлагается катализатор ИКТ-3-33.

К вышеприведенным маркам катализаторов можно отнести катализатор глубокого окисления углеводородов АОК-78-22.

Результаты этой работы были положены в основу разработанной нами экологически чистой технологии их приготовления, которая была создана и доведена до внедрения в АО “Катализатор”.

Сущность технологии заключается в применении циркуляции неводных растворов карбоксилатных комплексов палладия через неподвижный слой носителя.

В этой технологической схеме существенное значение имеют два функциональных блока:

- блок проточно-циркуляционной пропитки через стационарный слой носителя путем ввода вещества в циркуляционный контур,
- блок каталитической очистки газовых выбросов от органических соединений (толуола) с помощью Реверс-процесса.

ТРОЙНЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ЦИРКОНОЦЕН/БОРАТНЫЙ АКТИВАТОР/АОС: ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ В ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА И ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ

**Н.В. Семиколенова, Д.В. Юдаев, А.П. Соболев, Д.Э. Бабушкин,
Е.П. Талзи, В.А. Захаров**

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

В последнее время большой интерес исследователей привлекают перфторарилборатные соединения-активаторы (БА), такие как $(\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3, (\text{Ph}_3\text{C}^+ [\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-)$. Каталитические системы, включающие БА и металлоцен в форме дихлорида, требуют введения алюминийорганического соединения (АОС) для алкилирования металлоцена. Данные о процессах формирования активных центров в таких тройных системах и их каталитических свойствах ограничены.

В данной работе нами была изучена полимеризация этилена на гомогенных катализаторах «Цирконоцен + БА + АОС». Изучена зависимость активности системы от состава АОС, БА и цирконоцена, от соотношения компонентов системы и условий полимеризации (температуры и концентрации компонентов). Изучен ряд кинетических особенностей этих систем. Показано, что снижение концентрации цирконоцена и температуры полимеризации приводит к стабилизации кинетической кривой. Найдены условия формирования каталитической системы, состав и соотношение компонентов, позволяющие проводить полимеризацию в наиболее стационарном режиме.

Методом ЯМР ^1H и ^{13}C идентифицированы интермедиаты, образующиеся в системах «цирконоцен + БА + АОС» в условиях, близких к реальным условиям полимеризации (в среде толуола и повышенной температуре). Изучены факторы, влияющие на устойчивость этих интермедиатов.

**СИНТЕЗ НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ
БИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ МОЛИБДЕНА (V)
С СЕРОСОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ**

**Ю.М. Серебrenникова, М.А. Федотов, С.Г. Никитенко,
Д.И. Кочубей, А.Н. Старцев**

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

В настоящее время достаточно хорошо отработан метод приготовления нанесенных сульфидных катализаторов гидропереработки нефтяных фракций с использованием металлокомплексов. Однако с точки зрения получения сульфидных катализаторов весьма привлекательным представляется использование металлокомплексов с S-содержащими лигандами. В этом случае, получение сульфидных частиц на поверхности носителя может быть осуществлено термическим разложением закрепленных металлокомплексов.

В работе разработан новый метод приготовления нанесенных на оксид алюминия сульфидных катализаторов, в котором использован принцип «поверхностной сборки» непосредственного предшественника активного компонента. Метод заключается в последовательном закреплении на поверхности носителя биядерных комплексов молибдена с S-содержащими лигандами с последующим закреплением на поверхностных комплексах молибдена соединений никеля (кобальта). С помощью EXAFS, ЯМР и ИК – спектроскопии изучено строение комплексов, получаемых в растворе, взаимодействие комплексов молибдена с носителем и строение поверхностных комплексов. Доказана «поверхностная сборка» непосредственного предшественника активного компонента сульфидных катализаторов гидроочистки. Активность полученных катализаторов в модельной реакции гидрогенолиза тиофена сопоставима с активностью сульфидных катализаторов металлокомплексного происхождения и существенно превышает активность промышленных катализаторов и катализаторов, приготовленных методом пропитки.

**РАСПРЕДЕЛЕНИЕ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ В СТРУКТУРЕ ПОР
КАТАЛИЗАТОРОВ РИФОРМИНГА И ГИДРООЧИСТКИ****М.Д. Смоликов, И.Е. Удрас, Т.Н. Вдовина, А.Н. Старцев*, А.С. Белый***Омский филиал Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Омск
Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Новосибирск

В процессе приготовления нанесенных катализаторов сочетание диффузионных и сорбционных процессов на стадии пропитки контролирует проникновение, а следовательно и распределение активного компонента по объему гранулы носителя. Для Pt (активный компонент катализаторов риформинга) известно девять характерных типов распределения в грануле [1]. Перемещение активных веществ по грануле всегда сопровождается миграцией предшественников в объеме различных по размеру пор с последующим в них закреплением. Из-за диффузных процессов следует ожидать различной концентрации металла в тонких и крупных порах. На практике этот вопрос не проработан из-за сложности определения интервала пор, в которых осаждается активный компонент.

В настоящей работе исследована связь между условиями пропитки оксида алюминия исходными компонентами и их распределением в пористой структуре оксида алюминия катализаторов риформинга и гидроочистки.

Pt/Al₂O₃ катализаторы риформинга готовили пропиткой сферических гранул оксида алюминия ($S_{БЭТ}=180 \text{ м}^2/\text{г}$, $V= 0,6 \text{ см}^3/\text{г}$, $R=7 \text{ нм}$) растворами H₂PtCl₆. В пропиточный раствор добавляли конкурирующие кислоты HCl, CH₃COOH разной концентрации. Приготовление катализаторов гидроочистки осуществляли по методике [2]. Носитель А-64 пропитывали по влагоемкости водой, затем водным раствором комплекса Мо при различной температуре и рН.

Было установлено, что комплекс диффузионно-химических процессов при движении платину- и молибденсодержащих растворов в зернах оксида алюминия определяет сложный, неравномерный тип распределения частиц активной фазы в пористой структуре катализаторов.

Литература:

1. Y.S. Shyr, W. Ernst: J. Catalysis, **63**, 425 (1980).
2. A.N. Startsev, S.A. Skuropat, React. Kinet. Catal. Lett. **41**, 175 (1990)

ОКСАЛАТЫ Al, Zr, Nb КАК ПРЕДШЕСТВЕННИКИ АКТИВНЫХ КОМПОНЕНТОВ КАТАЛИЗАТОРОВ

Т.П. Сорокина, В.П. Доронин, Ю.К. Деманов, В.К. Дуплякин

Омский филиал Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Омск

Оксалаты некоторых металлов (Al, Zr, Nb) являются привлекательными предшественниками активного компонента нанесенных оксидных катализаторов по следующим причинам:

- в зависимости от среды можно получить как катионные так и анионные комплексы, изменяя при этом количество оксалат-групп координированных с металлом (в случае оксалатных соединений алюминия – до 3, для циркония – до 4, для ниобия – до 5 оксалатных групп)
- возможно получение как моноядерных, так и полиядерных соединений этих металлов как способ регулирования дисперсности нанесенного оксида
- варьируя природу иона – конкурента можно осуществить закрепление по механизму ионного обмена либо лигандного замещения, что сказывается на прочности закрепления металла на поверхности носителя и на дисперсности нанесенного оксида.

Все перечисленные факторы значительно увеличивают льюисовскую кислотность полученной каталитической системы (в случае нанесенной окиси ниобия на окись алюминия концентрация льюисовских центров увеличивается в 2-2,5 раза по сравнению с исходной окисью алюминия).

Высокодисперсные аморфные оксиды Al, Zr, Nb на поверхности оксида алюминия являются эффективными катализаторами кислотного действия, в частности для скелетной изомеризации олефинов.

**КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ С АКТИВИРОВАННОЙ СЕРОЙ ДЛЯ СИНТЕЗА
ФАЗЫ Co-Mo-S С ЦЕЛЬЮ ПОВЫШЕНИЯ АКТИВНОСТИ
ПРОМЫШЛЕННОГО КАТАЛИЗАТОРА ГИДРООЧИСТКИ ГО-70**

Н.М. Островский*, Д.Г. Аксенов, А.Н. Старцев, В.К. Дуплякин*

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

Факс: (3832) 343056, E-mail: startsev@catalysis.nsk.su

**Омский филиал Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Омск*

Современные процессы гидроочистки нефтяных дистиллятов призваны обеспечить удаление серы до уровня не более 0.03-0.05 % и получили название глубокой гидроочистки. Это требует качественно новых катализаторов, активных в гидрогенолизе тяжелых сернистых соединений, таких как алкилзамещенные бензтиофены и дибензтиофены. Их синтез должен обеспечивать образование предельно дисперсных соединений Co-Mo-S определенной молекулярной структуры. Поэтому окончательное формирование активного компонента катализаторов происходит на стадии их осернения, т.е. перевода оксидной фазы в сульфидную.

В работе предложен метод осернения, заключающийся в использовании в качестве осерняющего агента полисульфидов с органическими лигандами. Суть метода состоит в том, что найдены эффективные и доступные лиганды, а также разработаны процедуры и определены условия двух ключевых стадий - перевода элементарной серы в активные полисульфиды и синтеза с помощью комплексообразования активной фазы Co-Mo-S.

Преимущества метода проявляются при формировании активного компонента с соотношением S/(Co-Mo), максимально приближенным к теоретически оптимальному. Это позволяет повысить активность ряда промышленных катализаторов в 1.5-2 раза в гидрогенолизе тиофена, приблизив ее к активности лучших зарубежных аналогов.

Результаты пилотных испытаний в гидроочистке дизельной фракции показали, что при осернении отечественного промышленного катализатора ГО-70 разработанным методом, его активность сравнивается с активностью одного из лучших катализаторов глубокой гидроочистки KF-752 фирмы Akzo.

Как видно из таблицы, остаточное содержание серы в дизтопливе 0.04-0.05 % достигается на обоих катализаторах при температуре 350 °С, в то время как при традиционном осернении для этого требуется температура около 370 °С.

Гидроочистка дизельного топлива. P = 40 атм, T = 350 °С, V_L = 4 ч⁻¹, S₀ = 1.1 %.

Катализатор	Остаточное содержание серы, % масс.	
	Традиционное осернение	Новый способ осернения
KF-752 (Akzo)	0.05 - 0.06	0.04 - 0.05
ГО-70 (Россия)	0.08 - 0.09	0.04 - 0.05

**ПАЛЛАДИЙСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРИРОВАНИЯ
РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ****Р.И. Тер-Минасян, О.П. Паренаго*, В.М. Фролов***

**Институт нефтехимического синтеза им. А.В.Топчиева РАН, 117912 Москва,
Ленинский проспект, 29, факс: (095) 234-00-20, E-mail: parenago@ips.ac.ru
Научно-исследовательский институт проблем экологии, Москва*

Предложены и детально исследованы новые нанесенные на твердые носители палладийсодержащие катализаторы селективного гидрирования растительных масел (подсолнечное, хлопковое, рапсовое). В качестве носителя использовали различные формы оксида алюминия, глинозем, активированный уголь и силикагель.

Активность палладийсодержащих катализаторов в гидрировании подсолнечного масла на три порядка превосходит активность промышленного катализатора на основе никеля ГМ-3. Селективность по выходу мононенасыщенного триглицерида составляла 98-99% при конверсии исходного субстрата более 90%. Температура реакции гидрирования 100-140°C, что на 80-100°C ниже температуры применения промышленного никелевого катализатора.

Исследована зависимость удельной активности палладиевых катализаторов в гидрировании масел от содержания палладия на поверхности носителя (от 0,001 до 1,0% мас), показано, что оптимальное количество палладия составляет 0,1% мас. Порядок реакции по субстрату – нулевой, по палладию и водороду – первый. Эффективная энергия активации процесса $8 - 10 \pm 0,5$ кДж/моль.

Высокая активность новых катализаторов позволяет значительно уменьшить их поверхность и, следовательно, увеличить размер частиц катализатора. Использование суспендированных катализаторов с размером частиц 50 – 160 мкм дает возможность автоматизировать стадию отделения катализаторов посредством инерционных методов разделения, что невозможно при использовании промышленных никелевых тонкодисперсных (0,1 - 1,0 мкм) катализаторов.

Использование палладийсодержащих катализаторов позволяет избежать протекания нежелательных для пищевых продуктов побочных процессов изомеризации двойной связи (позиционной и геометрической), а также реакций гидролиза триглицеридов и их термической деструкции.

Показана высокая стабильность предложенных катализаторов в ряде последовательных опытов (более 10) по гидрированию при использовании одного образца катализатора. Продемонстрирована также их устойчивость к действию примесей, содержащихся в маслах, таких как фосфолипиды и свободные жирные кислоты.

Исследованные образцы пищевых растительных жиров (саломас) отвечают всем ГОСТированным требованиям, предъявляемым к такого рода продуктам. Так, например, саломас, полученный с использованием новых катализаторов, совершенно не содержит остатков активного металла - палладия, что, выгодно отличает его от существующих в промышленности процессов с участием никелевых катализаторов.

**МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ И ПРИРОДА АКТИВНОСТИ
КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ И ПАЛЛАДИЯ В КАТАЛИЗЕ
ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ**

**В.С. Ткач, В.В. Сараев, П.Б. Крайкивский, С.Н. Зелинский,
Г.В. Ратовский, Ф.К. Шмидт**

*Иркутский государственный университет, 664003 Иркутск, ул. К. Маркса, 1
E-mail: aschmidt@chem.isu.ru*

Обсуждаются экспериментальные данные по исследованию механизма формирования эффективных катализаторов низкомолекулярной олигомеризации этилена, пропилена, стирола на основе бис-ацетилацетонатов Ni и Pd.

Для циглеровских систем типа $Ni(Asac)_2 + R_2AlCl$, где $R=Et, i-Bu$, разработан метод получения стабильных микрогетерогенных катализаторов олигомеризации α -алкенов. Экспериментально обоснована возможность синтеза и стабилизации на поверхности микрогетерогенных частиц активных комплексов, содержащих никель в различных степенях окисления.

Обсуждаются также новые нетрадиционные методы целенаправленного синтеза *in situ* катионных комплексов Ni(+1) в системе $Ni(PPh_3)_4 + BF_3OEt_2$, как модельной, и в системах типа $Ni(Asac)_2 + PR_3 + AlEt_3 + BF_3OEt_2$, где комплексы Ni(0) образуются на предварительном этапе при взаимодействии $Ni(Asac)_2 + PR_3 + AlEt_3$. Для формирования комплексов состава $[Ni(PR_3)_3]BF_4$, $[Ni(PR_3)_2L]BF_4$ и $[Ni(PR_3)L_2]BF_4$ была использована открытая нами реакция окисления фосфиновых комплексов Ni(0) до Ni(+1) эфирами трифторида бора. Комплексы типа $[Ni(PR_3)L_2]$ проявляют высокую активность в олигомеризации этилена и пропилена. Комплексы типа $[Ni(PR_3)_2L]BF_4$ активны в олигомеризации этилена и пропилена только в присутствии кислот типа $H^+(BF_3X)^-$, где $X=OH, OR$. В присутствии стирола, способного вытеснять часть PR_3 из координационной сферы Ni(+1), высокую активность в олигомеризации субстрата проявляют и комплексы типа $[Ni(PR_3)_3]BF_4$. При этом образуются воскообразные олигомеры стирола, содержащие 12-15 структурных звеньев.

Для каталитических систем на основе $Pd(Asac)_2$ и BF_3OEt_2 , в том числе модифицированных PR_3 , установлено образование комплексов типа $H(L)_2PdBF_4$ или $[H(L)Pd(P)_2]BF_4$, где $L=C_2H_4, C_3H_6$ или C_8H_8 , проявляющих высокую активность и селективность в низкомолекулярной олигомеризации этилена, пропилена и стирола. Можно также отметить, что при модифицировании системы $Pd(Asac)_2 + 20BF_3OEt_2$ водой ($H_2O/Pd=9$) в процессе димеризации пропилена конверсия субстрата в олигомеры увеличивалась примерно в 10 раз, при этом в продуктах содержание тримеров и тетрамеров достигало в сумме 59%. Обсуждается механизм активирующего влияния воды.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (99-03-32102a) и Министерства образования РФ (№ 97-0-9.3-58).

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ
КАТАЛИЗАТОРОВ Pt/C И Ru/C НА МОЛЕКУЛЯРНОМ УРОВНЕ

С.Ю. Троицкий, М.А. Федотов, А.Л. Чувилин, Б.Н. Новгородов,
Д.И. Кочубей, В.А. Лихолобов

Институт катализа им. Г.К. Борескова, Новосибирск

Механизм формирования активных центров нанесённых катализаторов изучен методами спектроскопии ЯМР, электронной микроскопии, EXAFS, потенциометрии. Катализаторы получены путём синтеза полиядерных гидроксокомплексов (ПГК) металлов с их последующей адсорбцией углеродными материалами и восстановлением. Установлено, что при добавлении щёлочи в растворы солей Pt(II) и Ru(III) протекают процессы замещения лигандов в моноядерных комплексах и полимеризация гидроксокомплексов с образованием глобул, содержащих около 100 атомов металла. Такие глобулы, сорбированные на поверхность углеродного материала Сибунит, имеют диаметр около 2 нм.

Образование ПГК Ru(III) идёт быстро при комнатной температуре. Методами измерения магнитной восприимчивости и ЯМР ^{133}Cs показано, что увеличение ядерности комплексов в растворе начинается после добавления даже небольших количеств щёлочи к раствору $\text{K}_2[\text{RuCl}_5\text{H}_2\text{O}]$. Одновременно в растворе протекает последовательное замещение Cl- лигандов моноядерных комплексов на OH- лиганды. Полимеризация моноядерных комплексов в ПГК протекает путём формирования одинарных OH- мостиков между атомами Ru. Структура ПГК представляет собой свёрнутую в клубок нить, состоящую из координационных октаэдров RuO_4Cl_2 .

Синтез ПГК Pt(II) проводили при температуре 35-80 °С, поскольку при комнатной температуре процесс полимеризации протекает медленно (недели) и приводит к неконтролируемому образованию осадка гидроксида платины. Кинетика гидролиза исследована методами ЯМР на ядрах ^{195}Pt и ^{17}O . Найдено, что в растворах $\text{K}_2[\text{PtCl}_4]$ после добавления щёлочи происходит, как и в случае Ru(III), образование гидроксохлоридных комплексов $[\text{Pt}(\text{OH})_n\text{Cl}_{4-n}]$, $n=1-4$. Полимеризация $[\text{Pt}(\text{OH})_2\text{Cl}_2]$ приводит к формированию ПГК, причём этот процесс отражается в спектрах ЯМР как увеличение ширины пика соответствующего моноядерному комплексу.

Катализаторы Pt/C и Ru/C, приготовленные с использованием ПГК, показали высокую активность и селективность в реакции гидрирования смеси 1- и 4- октенов в октан при повышенном давлении.

ПОЛУЧЕНИЕ ГЕТЕРОГЕННЫХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Л.И. Фещенко, В.В. Бочкарев, В.Г. Бондалетов

*Томский политехнический университет, 634034, Томск, пр. Ленина, 30,
факс: (382-2) 223-331, E-mail: AlexSW@chtd.tpu.edu.ru*

В настоящей работе продолжены исследования по созданию гетерогенных пирополимерных металлокомплексных катализаторов [1,2]. Разработаны методики получения гетерогенных металлокомплексных катализаторов путем темплатной конденсации меламина (1,3,5-триамино-2,4,6-триазина) с формальдигидом и фталевым ангидридом в присутствии соли кобальта. Синтез полиазамакроциклических комплексов кобальта проводили непосредственно на носителе ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$). Полученные полиазамакроциклические комплексы кобальта подвергали термической обработке при 900 °С в атмосфере инертного газа.

Полученные каталитические системы были проверены на каталитическую активность в процессе окисления формальдегида. Сравнение каталитической активности полученных образцов с каталитической активностью фталоцианиновых и пирополимерных фталоцианиновых катализаторов [2] показало, что активность синтезированных катализаторов находится в пределах $0,6 \div 1,1$ от активности фталоцианиновых катализаторов и зависит от способа и условий синтеза. Установлено, что исследуемые катализаторы проявляют высокую каталитическую активность в реакции полимеризации растительных масел при получении олифы. Спектры отражения синтезированных каталитических систем позволили сделать определенные заключения о структуре активного центра.

Литература:

1. Электрохимия порфиринов. / М.Р. Тарасевич, К.А. Радюшкина, В.А. Богдановская. М.: Наука, 1991. 312 с.
2. Ивасенко В.Л., Бочкарев В.В. Глубокое окисление формальдегида с использованием гетерогенных катализаторов на основе полифталоцианиновых комплексов переходных металлов. // Ж. прикладной химии. 1998, Т.71, №4. С.628-631.

¹Н ЯМР МИКРОТОМОГРАФИЯ КАК НЕРАЗРУШАЮЩИЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ МАКРОРАСПРЕДЕЛЕНИЯ АКТИВНОГО КОМПОНЕНТА В НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Л.Ю. Хитрина^{1,2}, И.В. Коптюг¹, Н.А. Пахомов², Р.З. Сагдеев¹, В. Н. Пармон²

¹*Международный томографический центр, 630090, Новосибирск,
ул. Институтская 3а*

²*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, 630090, Новосибирск
Факс: +7 (3832) 331399
e-mail: khitrina@tomo.nsc.ru*

Традиционные методы исследования распределения активного компонента катализатора внутри гранулы носителя обычно являются разрушающими исследуемый образец. В то же время для получения реальной динамики перераспределения активного компонента в процессе приготовления катализатора важно иметь неразрушающий метод определения распределения активного компонента по образцу. Этим методом может быть метод ЯМР микротомографии. В данной работе метод ¹Н ЯМР микротомографии впервые применен для исследования характера макрораспределения активного компонента внутри гранулы носителя в нанесенных катализаторах. Картина распределения активного компонента получается методом ЯМР микротомографии не непосредственно, поскольку сам активный компонент (обычно соединения переходного металла), адсорбированный на поверхности пор носителя, данным методом не регистрируется. Тем не менее информацию о пространственном расположении активного компонента удастся получить, используя способность некоторых типов активных компонентов изменять времена релаксации протонов жидкости, находящейся вблизи вещества, адсорбированного в порах. На примере гексахлорида платины продемонстрировано, что не только парамагнитные, но и, что более интересно, непарамагнитные вещества, нанесенные на внутреннюю поверхность пористой подложки катализатора, могут влиять на времена релаксации жидкостей, заполняющей поры. На основе этого наблюдения зарегистрированы различные типы распределения (типа “яичный белок”, “яичная скорлупа”) гексахлорида платины, нанесенного на оксид алюминия. Продemonстрировано, что изображения распределения хлорида платины по грануле, полученные неразрушающим методом ¹Н ЯМР микротомографии, согласуются с изображениями, полученными традиционными методами, требующими разрушения гранулы. Неразрушающий характер метода позволил успешно применить его для исследования в реальном времени и на одной грануле катализатора динамики перераспределения гексахлорида платины при совместном нанесении со щавелевой кислотой на гранулу оксида алюминия.

**МИКРОСТРУКТУРА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ФОРМ ОКСИДА
АЛЮМИНИЯ БЕМИТНОГО И ПСЕВДОБЕМИТНОГО РЯДОВ****С.В. Цыбуля, Г.Н. Крюкова, А.С. Иванова, Г.С. Литвак***Институт катализа им. Г.К. Борескова, пр. Лаврентьева, 5, Новосибирск, 630090*

Представлены результаты исследования микроструктуры низкотемпературных форм оксида алюминия, полученных дегидратацией особо чистых бемита и псевдобемита, а также данные по генезису микроструктуры в процессе термообработки образцов.

Впервые показано, что отличительной особенностью микроструктуры $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ бемитного ряда являются специфические дефекты, представляющие собой замкнутые вакансионные петли. Трансформация этой структуры в высокотемпературные метастабильные модификации и далее в $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ осуществляется путем постепенной перестройки дефектов, ведущей к появлению сверхструктурного порядка и не сопровождающейся выраженными термическими эффектами. Структура $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ псевдобемитного ряда характеризуется наличием разориентированных микроблоков. Перестройка этой структуры начинается внутри микроблоков с последующей рекристаллизацией внутри всей частицы и сопровождается выраженным экзотермическим эффектом.

Наличие организованных протяженных дефектов является, по-видимому, основным отличительным признаком низкотемпературных метастабильных шпинелей на основе $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ от высокотемпературных аналогов того же химического состава.

РЕКОНСТРУКЦИЯ ФУНКЦИЙ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ОБЪЕМА МИКРОПОР ПО РАЗМЕРАМ В МИКРОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛАХ С РАЗЛИЧНЫМИ СОРБЦИОННЫМИ СВОЙСТВАМИ

Г.Ю. Черкашин, А.В. Бубнов, В.А. Дроздов

Омский филиал Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, Омск

Ранее нами была разработана методика реконструкции функции распределения объема микропор по размерам (ФРМР) из данных изотермы адсорбции. Характерной особенностью метода является то, что никакое априорное предположение о форме или виде искомого распределения не используется, а численный поиск решения осуществляется методом регуляризации. В настоящей работе изучено влияние параметров модели уравнения Дубинина-Астахова (Д-А) на результаты реконструкции ФРМР в микропористых материалах различной сорбционной природы, таких как активированные угли и молекулярные сита. Показано, что при анализе активированных углей, использование в локальной изотерме (Д-А) соотношения МсЕнэнеу, связывающего характеристическую энергию адсорбции E с полушириной микропоры x , приводит к практически тем же результатам реконструкции ФРМР, как и в случае использования уравнения $E=k/x$, при $k=12$ кДж нм (моль)⁻¹. При анализе молекулярных сит различного химического состава и морфологии показано, что при $k=4\div5$ положение максимумов (X_{max}) реконструированных ФРМР практически совпадают с независимо полученными данными. Напротив, значения $k=10\div18$ приводят к сильному сдвигу X_{max} ФРМР в сторону увеличения размеров микропор, хотя форма ФРМР практически не меняется, что позволяет сразу оценивать структурную однородность микропор.

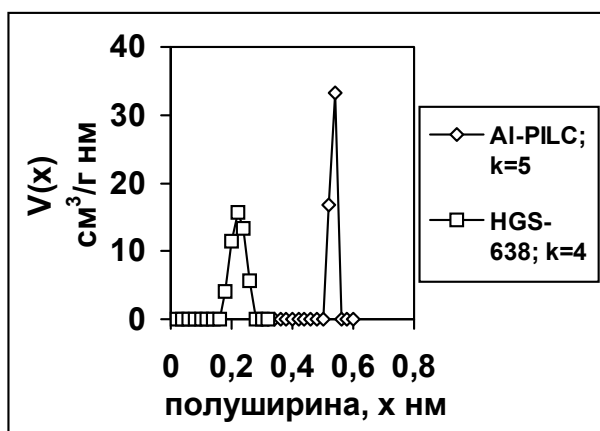


Рис. 1. ФРМР образцов: УМС (HGS-638, $X_{max} \sim 2,2 \text{ \AA}$) и глины (Al-PILC, $X_{max} \sim 5,4 \text{ \AA}$).

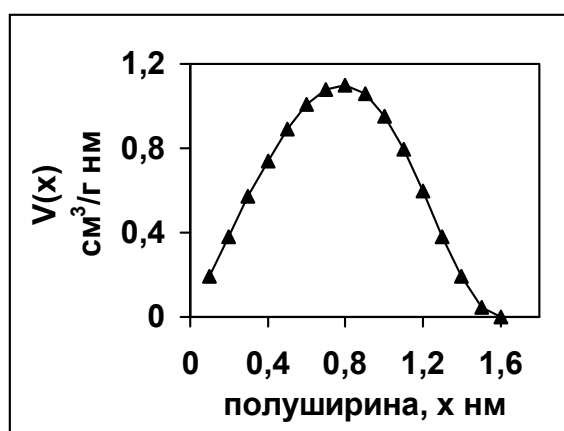


Рис. 2 ФРМР активированного угля: (ИГИ, $X_{max} \sim 8 \text{ \AA}$).

**НАНЕСЕННЫЕ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ
(M+M')-K/СИБУНИТ (M = Fe, Ru; M' = Co, Rh, Ir)
ДЛЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА АММИАКА:
СИНЕРГИЧЕСКОЕ ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ ПЕРЕХОДНОГО
МЕТАЛЛА M' НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ**

С.М. Юнусов^а, Е.С. Калюжная^а, Б.Л. Мороз^б, В.Б. Шур^а, В.А. Лихолобов^б

^а*Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,
ул. Вавилова, 28, Москва 117813 (Россия); e-mail: vbshur@ineos.ac.ru*

^б*Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, пр. акад. Лаврентьева, 5,
Новосибирск 630090 (Россия); fax. (+7-3832)342453; e-mail: moroz@catalysis.nsk.su*

Создание высокоактивных катализаторов синтеза аммиака, которые могли бы эффективно осуществлять этот процесс в условиях более мягких, чем ныне используемые в промышленности, остается актуальной задачей. Одним из путей решения этой проблемы может быть применение гетерометаллических катализаторов, содержащих, помимо традиционно используемых железа или рутения, другие металлы VIII группы, способные к синергическому взаимодействию с Fe и Ru.

В настоящей работе исследована каталитическая активность новых систем (M+M')/C и (M+M')-K/C (где M=Fe, Ru; M'=Co, Rh, Ir; C=гранулированный углеродный носитель Сибунит) в синтезе аммиака из N₂ и H₂. Методика приготовления катализаторов (M+M')/C включала следующие стадии: **а)** получение монометаллических систем M'/C традиционными методами; **б)** нанесение на образцы M'/C кластеров K₂[Fe₂(CO)₈] или K₂[Ru₄(CO)₁₃] из раствора в ТГФ; **в)** пиролиз нанесенных кластеров в токе H₂ при 200-300°C. Катализаторы (M+M')-K/C получали, обрабатывая системы (M+M')/C металлическим калием при 130°C. Готовые образцы содержали 5 вес.% Fe или 9 вес.% Ru, содержание M' или K было варьируемым параметром. Каталитические испытания проводили в проточном стеклянном реакторе с фиксированным слоем образца при 150-400°C, 1 атм (N₂:H₂=1:3) и скорости потока 10 л/ч. Для сравнения испытывались катализаторы M/C, M-K/C, M'/C и M'-K/C.

Установлено, что катализаторы (M+M')-K/C, содержащие специально добавленный металлический калий, значительно более активны в синтезе аммиака, чем аналогичные системы (M+M')/C, не обработанные калием. Активность катализаторов (M+M')-K/C зависит от количества добавленного калия и достигает максимума при

СД-45

определенном значении мольного отношения К:С, зависящем от природы металлов М и М' и от температуры реакции.

Обнаружено, что добавление родия и иридия в сочетании с калием к железу значительно ускоряет синтез аммиака в широком диапазоне температур (200-400°C). Активность систем (Fe+M')-К/С (M'=Rh или Ir) в этой реакции при 200-250°C в 2-4 раза выше суммарной активности катализаторов Fe-К/С и M'-К/С, причем ускоряющее влияние Rh на активность Fe-К катализатора синтеза аммиака является несколько более сильным, чем влияние Ir. Увеличение содержания Rh или Ir (при постоянном содержании Fe и К) в катализаторах (Fe+M')-К/С (M'= Rh или Ir) до 5.5 вес.% (в случае M'= Rh) или до 7 вес.% (при M'=Ir) приводит к непрерывному росту их эффективности в синтезе аммиака. Замечательной особенностью катализаторов (Fe+M')-К/С является их повышенная активность в образовании аммиака при 150°C и 1 атм. Найденные Fe-Rh и Fe-Ir системы, нанесенные на Сибунит и промотированные металлическим калием, являются, по-видимому, наиболее активными в низкотемпературной области (150-250°C) среди всех известных в настоящее время катализаторов синтеза аммиака, при этом они сохраняют свою активность постоянной в течение многих часов работы. С увеличением температуры синтеза до 300-400°C величина синергического эффекта снижается, в этих условиях катализаторы (Fe+M')-К/С (M'=Rh или Ir) постепенно теряют активность в ходе испытания.

Добавление кобальта к железу также приводит к возрастанию скорости синтеза аммиака, однако Fe-Co синергизм проявляется лишь в случае систем, не содержащих специально введенный металлический калий, и только при температурах $\geq 350^\circ\text{C}$.

Добавление всех изученных металлов М' к рутению как в отсутствие металлического калия, так и в сочетании с ним либо никак не сказывается на каталитической активности Ru в синтезе аммиака, либо даже приводит к уменьшению скорости реакции.

Работа проводилась при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 99-03-32396).

**РИФОРМИНГ МЕТАНА ДИОКСИДОМ УГЛЕРОДА НА БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ
НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ****Ш.С. Иткулова, К.З. Жунусова, Г.Д. Закумбаева**

*Институт органического катализа и электрохимии им. Д.В. Сокольского;
Алматы, ул. Кунаева, 142, 480100, Казахстан; Факс: (007) 3272 915722;
e-mail: adm@ORGCAT.academ.alma-ata.SU*

Реакция между диоксидом углерода и метаном в последнее время привлекает все большее внимание как перспективный процесс получения синтез-газа и как способ утилизации так называемых "парниковых" газов, к которым относятся и метан, и диоксид углерода. Реакция взаимодействия между диоксидом углерода и метаном была изучена еще в 1928 году Фишером и Тропшем [1]. Из всех изученных ими металлических катализаторов наиболее предпочтительными для этого процесса оказались кобальтовые и никелевые [1]. Однако на данных катализаторах происходит сильное науглероживание поверхности. В этом отношении более перспективными являются благородные металлы. Тем не менее, в той или иной степени карбидизация поверхности происходит на всех катализаторах, что препятствует их использованию при повышенных давлениях.

В настоящей работе взаимодействие между диоксидом углерода и метаном изучалось на нанесенных на оксид алюминия биметаллических Со- содержащих катализаторах, промотированных добавками металлов (сумма металлов - 5%). Авторами предполагалось, что при создании многофункционального катализатора синтез-газ, получающийся в результате реакции $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$, может при определенных условиях вступить в дальнейшее взаимодействие с образованием различных органических соединений.

Процесс изучали в проточной установке при варьировании давления от 0.1 до 2.0 МПа, температуры опыта от 473 до 1273К, объемной скорости от 500 до 2000 ч⁻¹, соотношение $\text{CO}_2 : \text{CH}_4$ было постоянным - 1:1, содержание каждого газа в смеси с аргоном составляло 10%.

Степень конверсии CO_2 и CH_4 , состав и выход продуктов зависят от природы катализатора и условий проведения опыта. Продуктами реакции являются оксид углерода, водород, вода и кислородсодержащие соединения. В некоторых случаях образуется кислород (в начале реакции) и этан.

Преимуществом исследованных катализаторов является их устойчивость к закоксуыванию.

Предложен механизм реакции риформинга метана диоксидом углерода.

Литература:

1. F. Fischer and H. Tropsch, *Brennstoff.Chem.* 3, (9), 39 (1928)

СПИСОК УЧАСТНИКОВ

Basset Jean Marie

Laboratory of Surface OrganoMetallic Chemistry
UMR CNRS-CPE 9986
43 Bd 11 Nov. 1918
69426 Villeurbanne
France
Tel.: 33 4 72 43 17 94
Fax: 33 4 72 43 17 95
E-mail: basset@cpe.fr
E-mail: lombard@mulliken.cpe.fr

Bogdanchikova Nina E.

1. CENTRO DE CIENCIAS DE LA
MATERIA CONDENSADA - UNAM
P.O. Box 439036
San Ysidro CA. 92143-9036 USA
or
2. Apdo.Postal 2681
22800, Ensenada B.C.
Mexico
Tel.: (+52)-61-744604
Fax: (+52)-61-744603
E-mail: nina@ccmc.unam.mx

Borbáth Irina

Institute of Chemistry
Chemical Research Center
Hungarian Academy of Sciences
Pusztaszerit 59-67
1025 Budapest
Hungary
Phone: 36 1 325 7900/190
Fax: 36 1 325 7554
E-mail: kolosova@cric.chemres.hu

Göbölös Sandor

Institute of Chemistry
Chemical Research Center
Hungarian Academy of Sciences
Pusztaszeri ut 59-67
1025 Budapest
Hungary
Phone: 36 1 325 7900/190
Fax: 36 1 325 7554
E-mail: gobolos@cric.chemres.hu

Guczi Laszlo

Department of Surface Chemistry and Catalysis
Institute of Isotope and Surface Chemistry
Chemical Research Center
Hungarian Academy of Sciences,
P. O. Box 77, H-1525 Budapest
Hungary
Phone (direct): 36 1 392 2534;
36 1 392 2222/ext. 3160, 3284
Fax: 36 1 392 2703
E-mail: guczi@alpha0.iki.kfki.hu or

guczi@sunserv.kfki.hu
<http://alpha0.iki.kfki.hu/surcat/index.html>

Feldbaum Tilo

CONDEA Chemie GmbH,
Inorganic Specialty Chemicals
Uberseering 40, D 22297 Hamburg
Germany
Fax: (49) 40 6375 3626
E-mail: Tilo.Feldbaum@condea.de

Malyschew Alexander

CBAC Dev. CONDEA Chemie GmbH
Chemist, Ueberseering 40
Product Manager D-22297 Hamburg
Germany
Tel.: 40 6375 1244
Fax: 40 6375 3626
E-mail: alexander.malyschew@condea.de

Аладышев Александр Михайлович

Институт химической
физики им. Н.Н. Семенова РАН
ул. Косыгина, 4
117977 Москва
Тел.: 095 939 72 78
Факс: 095 137 82 84
E-mail: alalad@center.chph.ras.ru

Алешина Галина Ивановна

Институт катализа
им. Г.К. Борескова СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Тел.: 383 2 39 73 15
Факс: 383 2 34 30 56
E-mail: startsev@catalysis.nsk.su

Аксенов Дмитрий Григорьевич

Институт катализа
им. Г.К. Борескова СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Тел.: 383 2 39 73 15
Факс: 383 2 34 30 56
E-mail: aksenov@catalysis.nsk.su

Бакланова Ольга Николаевна

Омский филиал Института катализа
им. Г.К. Борескова СО РАН
Нефтезаводская, 54
644040 Омск
Факс: 381 2 64 61 56
E-mail: plaksin@incat.okno.ru

Батов Александр Евгеньевич

Институт нефтехимического
синтеза им. А.В. Топчиева РАН
Ленинский пр., 29
117912 Москва
Тел.: 095 955 42 98
Факс: 095 954 47 98
E-mail: nvk@ips.ac.ru

Белов Геннадий Петрович

Институт проблем
химической физики РАН
142432 Черноголовка
Московской обл.
Тел.: 096 517 11 31
E-mail: gbelov@cat.icp.ac.ru

Белый Александр Сергеевич

Омский филиал Института катализа
им. Г.К. Борескова СО РАН
Нефтезаводская, 54
644040 Омск
Факс: 381 2 64 61 56
E-mail: belyi@incat.okno.ru

Бравая Наталья Михайловна

Институт проблем
химической физики РАН
142432 Черноголовка
Московской области
Факс: 096 515 35 88
E-mail: nbravaya@cat.icp.ac.ru

Букатов Геннадий Дмитриевич

Институт катализа
им. Г.К. Борескова СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Факс: 383 2 34 30 56
Тел.: 383 2 34 24 58
E-mail: V.A.Zakharov@catalysis.nsk.su

Букина Зарета Муратовна

Институт нефтехимического
синтеза им. А.В. Топчиева РАН
Ленинский пр. 29
117912 Москва
Тел.: 095 954 22 75
Факс: 095 954 47 98
E-mail: abramova@ips.ac.ru

Ведягин Алексей Анатольевич

Омский филиал Института катализа
им. Г.К. Борескова СО РАН
Нефтезаводская, 54
644040 Омск
Факс: 381 2 64 61 56
E-mail: tsyr@incat.okno.ru

Водянкина Ольга Владимировна

Томский государственный университет,
Химический факультет
пр. Ленина, 36
634050 Томск
Тел.: 382 2 42 42 57
Факс: 382 2 41 55 85
E-mail: galanov@xf.tsu.tomsk.su

Галкин Александр Александрович

МГУ им. М.В. Ломоносова,
Химический факультет
Ленинские горы
119899 Москва
Факс: 095 939 00 67
E-mail: galkin@kge.msu.ru

Гоголадзе Давид Дурмишханович

ОАО «Азот» Рустави
Грузия
Факс: 995 34 150 543

Голубева Елена Николаевна

МГУ им. М.В. Ломоносова,
Химический факультет
Ленинские горы
119899 Москва
Тел.: 095 939 34 98
Факс: 095 932 88 46
E-mail: eng@excite.chem.msu.su

Городецкий Владимир Владимирович

Институт катализа
им. Г.К. Борескова СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Тел.: 383 2 39 73 15
Факс: 383 2 34 30 56
E-mail: gorodesk@catalysis.nsk.su

Губин Сергей Павлович

Институт общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова РАН
Ленинский пр., 31
117907 Москва
Факс: 095 954 12 79
E-mail: gubin@ionchran.rinet.ru

Гулиев Табрик Музаффар оглы

Аз. Гос. НИИ «ОЛЕФИН»
ул. Н. Рафиева, 29
370025 Баку
Азербайджан
Тел.: 66-04-17
Факс: 67-35-25
E-mail: sfinx@au.ru

Дегтярев Дмитрий Владимирович
Курганский государственный университет,
каф. химии
ул. Гоголя, 25
Курган
E-mail: dimitry1999@mail.ru

Демин Эдуард Александрович
Д/ф МИПК,
ул. Петрищева, 2
Дзержинск
Нижегородской обл.,
Россия

Доронин Владимир Павлович
Омский филиал Института катализа
им. Г.К. Борескова СО РАН
Нефтезаводская, 54
644040 Омск
Факс: 381 2 64 61 56
E-mail: doronin@incat.okno.ru

Дроздов Владимир Анисимович
Омский филиал Института катализа
им. Г.К. Борескова СО РАН
Нефтезаводская, 54
644040 Омск
Факс: 381 2 64 61 56
E-mail: drozdov@incat.okno.ru

Дулов Александр Андреевич
Институт органической
химии им. Н.Д. Зелинского
Москва В-334,
Ленинский просп., 47,
Тел.: 095 938 35 48/290 08 09
Факс: (095) 135 53 28
E-mail: aad@ioc.ac.ru

Дуплякин Валерий Кузьмич
Омский филиал Института
катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Нефтезаводская, 54
644040 Омск
Факс: 381 2 64 61 56
E-mail: dvk@incat.okno.ru

Ечевская Людмила Геннадьевна
Институт катализа
им. Г.К. Борескова СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Тел.: 383 2 39 72 83
Факс: 383 2 34 30 56
E-mail: mikenas@catalysis.nsk.su

Елохин Владимир Иванович
Институт катализа
им. Г.К. Борескова СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Факс: 383 2 34 30 56
E-mail: elokhin@catalysis.nsk.su

Егорова Светлана Робертовна
Казанский государственный
технологический университет,
каф. ТСК
ул. К. Маркса, 68
420032 Казань
Тел.: 843 2 36 58 92
Факс: 843 2 36 58 92
E-mail: RRG@dionis-kstu.bancorp.ru

Ермолаев Михаил Владимирович
Научн. инж. Центр НК ЛУКОЙЛ
Б.Черемушкинская ул., 34
Москва
Тел.: 095 120 00 05/128 67 18

Задко Иван Иванович
Научн. инж. Центр НК ЛУКОЙЛ
Б.Черемушкинская ул., 34
Москва
Тел.: 095 120 00 05/128 67 18

Зайковский Владимир Иванович
Институт катализа
им. Г.К. Борескова СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Факс: 383 2 34 30 56
E-mail: viz@catalysis.nsk.su

Захаров Владимир Александрович
Институт катализа
им. Г.К. Борескова СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Тел.: 383 2 34 32 34
Факс: 383 2 34 30 56
E-mail: V.A.Zakharov@catalysis.nsk.su

Захаров Иван Иванович
Институт катализа
им. Г.К. Борескова СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Факс: 383 2 34 30 56
Тел.: 383 2 34 10 64
E-mail: ivan@catalysis.nsk.su

Иткулова Шолпан Сембаевна
Институт органического катализа и
электрохимии им. Д.В. Сокольского
ул. Кунаева, 142
Алматы
Казахстан
Тел.: 372 2 91 68 26
Факс: 372 2 91 57 22
E-mail: adm@ORGCAT.academ.alma-ata.SU

Карымова Рашида Хафизовна
Омский филиал Института катализа
им. Г.К. Борескова СО РАН
Нефтезаводская, 54
644040 Омск
Факс: 381 2 64 61 56
E-mail: rashida@incat.okno.ru

Клямкина Алла Н.
Институт химической физики
им. Н.Н.Семенова РАН
ул. Косыгина, 4
Москва
Факс: 095 137-82-84
E-mail: klyamkina@center.chph.ras.ru

Ковалев Евгений Викторович
Институт катализа
им. Г.К. Борескова СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
E-mail: elokhin@catalysis.nsk.su

Ковалева Наталья Юрьевна
Институт химической
физики им. Н.Н. Семенова РАН
ул. Косыгина, 4
117977 Москва
Тел.: 095 939 73 73
Факс: 095 137 82 84
E-mail: kovaleva@center.chph.ras.ru

Колесниченко Наталья Васильевна
Институт нефтехимического
синтеза им. А.В. Топчиева РАН
Ленинский пр., 29
117912 Москва
Тел.: 095 955 41 43
Факс: 095 954 47 98
E-mail: nvk@ips.ac.ru

Котельников Георгий Романович
ОАО НИИ "Ярсинтез"
просп. Октября, 88
Ярославль, 150040
Тел.: 085 2 25 34 15
Факс: 085 2 25 84 94
E-mail: post.prof@mail.ru

Кротова И.Н.
Саратовский государственный
университет им. Н.Г.Чернышевского
ул. Астраханская, 86, корпус I
410026, Саратов
Факс: 845 2 72 14 91

Кузнецов Борис Николаевич
Институт химии и химической
технологии СО РАН
Академгородок
660036 Красноярск
Тел.: 391 2 49-48-94
Факс: 391 2 43 93 42
E-mail: inm@icct.krsk.infotel.ru

Кузнецов Владимир Львович
Институт катализа
им. Г.К. Борескова СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Факс: 383 2 34 30 56
Тел.: 3832 34 37 65
E-mail: kuznet@catalysis.nsk.su

Кузнецова Галина Ивановна
Институт катализа
им. Г.К.Борескова СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Тел.: 383 2 34 11 87
E-mail: V.A.Kirillov@catalysis.nsk.su

Кузнецова Наталья Николаевна
Московский государственный
университет им. М.В. Ломоносова
Химический факультет
Ленинские горы
119899 Москва
Тел.: 095 939 33 22
Факс: 095 939 00 67
E-mail: knn@kge.msu.ru

Кузьмина Раиса Ивановна
Саратовский государственный
университет им. Н.Г.Чернышевского
ул. Астраханская, 86, корпус I
410026 Саратов
Факс: 845 2 72 14 91

Лазуткин Анатолий Михайлович
а/я 275
Новосибирск

Ламберов Александр Адольфович

Казанский государственный
технологический университет,
каф. ТСК
ул. К. Маркса, 68
420032 Казань
Тел.: 843 2 36 58 92
Факс: 843 2 36 58 92
E-mail: RRG@dionis-kstu.bancorp.ru

Лермонтов Анатолий Сергеевич

Московский государственный
университет им. М.В. Ломоносова
Химический факультет
Ленинские горы
119899 Москва, В-234
Тел.: 095 939 49 13
E-mail: chern@kge.msu.ru

Лисичкин Георгий Васильевич

Московский государственный
университет им. М.В. Ломоносова
Химический факультет
Ленинские горы
119899 Москва
Тел.: 095 939 46 38
Факс: 095 236 05 33
E-mail: lisich@petrol.chem.msu.ru

Лихолобов Владимир Александрович

Институт катализа
им. Г.К. Борескова СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Тел.: 383 2 34 24 53
E-mail: likhvl@catalysis.nsk.su

Локтева Екатерина Сергеевна

Московский государственный
университет им. М.В. Ломоносова
Химический факультет
Ленинские горы
119899 Москва
Факс: 095 939 45 75
E-mail: les@kge.msu.ru

Лунин Валерий Васильевич

Московский государственный
университет им. М.В. Ломоносова
Химический факультет
Ленинские горы
119899 Москва
Тел.: 095 939 35 71
Факс: 095 939 0067
E-mail: vvlunin@kge.msu.ru

Мартынюк Виктор В.

Институт физики металлов, АН Укр.
Просп. Вернадского, 36
Киев
Украина
Тел.: +38 044 444 2520
E-mail: vasil@imp.kiev.ua

Мацько Михаил Александрович

Институт катализа
им. Г.К. Борескова СО РАН
пр. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Тел.: 383 2 39 72 83
E-mail: mikenas@catalysis.nsk.su

Меньшиков Сергей Юрьевич

Институт органического синтеза
Уральского филиала РАН
ул. С. Ковалевской, 20
620219 Екатеринбург
Факс: 343 2 74 14 89
E-mail: kox@ios.uran.ru

Мешкова Ирина Николаевна

Институт химической физики
им. Н.Н. Семенова РАН
ул. Косыгина, 4
117977 Москва
Тел.: 095 939 73 73
Факс: 095 137 82 84
E-mail: lnov@center.chph.ras.ru

Молочников Леонид Самуилович

Уральская лесотехническая академия
ул. Мира 36, кв.29
Екатеринбург, 620078
Тел.: 343 2 24 96 86
Факс: 343 2 24 03 37
E-mail: mil@dialup.mplik.ru

Молчанов Виктор Викторович

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Тел.: 383 2 34 44 73
Факс: 3832 34 30 56

Мороз Борис Львович

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Тел.: 383 2 39 73 53
Факс: 3832 34 30 56
E-mail: Moroz@catalysis.nsk.su

Недорезова Полина Михайловна

Институт химической физики
им. Н.Н. Семенова РАН
ул. Косыгина, 4
117977 Москва
Тел.: 095 939 73 71
Факс: 095 137 82 84
E-mail: alalad@center.chph.ras.ru

Никитин Валентин Евгеньевич

АООТ "Катализатор"
ул. Тихая, 1
630058 Новосибирск
Тел.: 383 2 32 94 40
Факс: 383 2 33 22 52
E-mail: katcom@mail.nsk.ru

Новокшонова Людмила Александровна

Институт химической физики
им. Н.Н. Семенова РАН
ул. Косыгина, 4
117977 Москва
Тел.: 095 939 73 73
Факс: 095 137 82 84
E-mail: lnov@center.chph.ras.ru

Орешкин Иван Андреевич

Институт нефтехимического синтеза
им. А.В.Топчиева РАН
Ленинский проспект, 29
117912 Москва
Тел.: 095 955 42 19
Факс: 095 230 22 24
E-mail: parenago @ ips.ac.ru

Островский Николай Михайлович

Омский филиал Института
катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Нефтезаводская, 54
644040 Омск
Факс: 381 2 64 61 56
E-mail: ostr@incat.okno.ru

Панченко Валентина Николаевна

Институт катализа
им. Г.К. Борескова СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Тел.: 383 2 39 72 83
Факс: 383 2 34 30 56
E-mail: mikenas@catalysis.nsk.ru

Панкина Галина Викторовна

Московский государственный
университет им. М.В. Ломоносова
Химический факультет
Ленинские горы
119899 Москва
Тел.: 095 939 49 13
E-mail: pankina@kge.msu.ru

Паренаго Олег Павлович

Институт нефтехимического синтеза
им. А.В.Топчиева РАН
Ленинский проспект, 29
117912 Москва
Тел.: 095 955 42 36
Факс: 095 230 22 24
E-mail: parenago @ ips.ac.ru

Пахомов Николай Александрович

Институт катализа
им. Г.К. Борескова СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Тел.: 383 2 34 45 53
Факс: 383 2 34 30 56

Пестряков Алексей Николаевич

Томский государственный
архитектурно-строительный
университет
пл. Соляная, 2
634003 Томск
Тел.: 382 2 75 30 86
Факс: 382 2 52 08 08
E-mail: anp@tspace.ru

Плаксин Георгий Валентинович

Омский филиал Института
катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Нефтезаводская, 54
644040 Омск
Тел.: 381 2 66 44 11
Факс: 381 2 64 61 56
E-mail: plaksin@incat.okno.ru

Романовский Борис Васильевич

Московский государственный
университет им. М.В. Ломоносова
Ленинские горы
119899 Москва
E-mail: BVR@phys.chm.msu.ru

Романова Разия Гусмановна

Казанский государственный
технологический университет,
каф. ТСК
ул. К. Маркса, 68
420032 Казань
Тел. 843 2 36 58 92
Факс: 843 2 36 58 92
E-mail: RRG@dionis-kstu.bancorp.ru

Савостин Юрий Алексеевич

АООТ "Катализатор"
ул. Тихая, 1
630058 Новосибирск
Тел.: 383 2 32 94 30
Факс: 383 2 33 22 52
E-mail: katcom@mail.nsk.ru

Сараев Виталий Васильевич
Иркутский государственный университет
ул. К. Маркса, 1
664003 Иркутск
Тел.: 395 2 46 74 52
Факс: 395 2 24 22 49
E-mail: saraev@chem.isu.ru

Сармурзина Алма Гайсиевна
Казахский Национальный Государственный
университет им. аль-Фараби
химический факультет
ул. Карасай Батыра, 95
Алматы
Тел.: 327 2 92 38 44

Семиколенов Владимир Александрович
Институт катализа
им. Г.К. Борескова СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Тел.: 383 2 34 12 22
Факс: 383 2 34 30 56
E-mail: semkoln@catalysis.nsk.su

Семиколенова Нина Владимировна
Институт катализа
им. Г.К. Борескова СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Факс: 383 2 34 30 56
E-mail: mikenas@catalysis.nsk.su

Серебренникова Юлия Михайловна
Институт катализа
им. Г.К. Борескова СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Тел.: 383 2 39 73 15
Факс: 383 2 34 30 56
E-mail: startsev@catalysis.nsk.su

Симагина Валентина Ильинична
Институт катализа
им. Г.К. Борескова СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Тел.: 383 2 34 2336
Факс: 383 2 34 30 56
E-mail: simagina@catalysis.nsk.su

Сметанюк Владимир Иванович
Институт нефтехимического
синтеза им. А.В. Топчиева РАН
Ленинский пр., 29
117912 Москва
Тел.: 095 954 42 68
Факс: 095 230 22 24
E-mail tips@ips.ac.ru

Смоликов Михаил Дмитриевич
Омский филиал Института
катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Нефтезаводская, 54
644040 Омск
Факс: 381 2 64 61 56
E-mail: belyi@incat.okno.ru

Сорокина Татьяна Николаевна
Омский филиал Института
катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Нефтезаводская, 54
644040 Омск
Факс: 381 2 64 61 56
E-mail: belyi@incat.okno.ru

Старцев Анатолий Николаевич
Институт катализа
им. Г.К. Борескова СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Тел.: 383 2 34 33 14
Факс: 383 2 34 30 56
E-mail: startsev@catalysis.nsk.su

Старцева Людмила Яковлевна
Институт катализа
им. Г.К. Борескова СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Тел./Факс: 383 2 34 12 97
E-mail: star@catalysis.nsk.su

Талзи Евгений Павлович
Институт катализа
им. Г.К. Борескова СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Тел.: 383 2 34 18 77
Факс: 383 2 34 37 66
E-mail: talsi@catalysis.nsk.su

Тер-Минасян Рафаэль Ишханович
Научно-исследовательский
институт проблем экологии
125171, а/я 51,
Москва
Факс: 095 150 28 40
E-mail: parenago@ips.ac.ru

Троицкий Сергей Юрьевич
Институт катализа
им. Г.К. Борескова СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Тел.: 383 2 39 73 53
Факс: 383 2 34 30 56
E-mail: sergei@catalysis.nsk.su

Тыщенко Владимир Александрович
ОАО "Средневожский НИИ НП"
Новокуйбышевск, Самарская обл. 446200
Тел.: 846 35 90 3 38
Факс: 846 35 31 3 24
E-mail: svniinp@novo.samara.ru

Шмидт Федор Карлович
Иркутский государственный университет
ул. К. Маркса, 1
664003 Иркутск
Тел.: 395 2 46 04 38
Факс: 395 2 24 22 38
E-mail: aschmidt@chem.isu.ru

Удрас Ирина Евгеньевна
Омский филиал Института
катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Нефтезаводская, 54
644040 Омск
Факс: 381 2 64 61 56
E-mail: belyi@incat.okno.ru

Ушакова Татьяна Михайловна
Институт химической физики
им. Н.Н. Семенова РАН
ул. Косыгина, 4
117977 Москва
Тел.: 095 939 73 73
Факс: 095 137 82 84
E-mail: lnov@center.chph.ras.ru

Фещенко Лариса Ивановна
Томский политехнический
университет
Тел.: 382 2 41 55 84
Факс: 382 2 22 33 31;
E-mail: AlexSW@chtd.tpu.edu.ru

Филиппов А.С.
Институт физики металлов, АН Укр.
Просп. Вернадского, 36
Киев
Украина
Тел.: +38 044 444 2520
E-mail: vasil@imp.kiev.ua

Хитрина Людмила Юрьевна
Международный
томографический центр
ул. Институтская, 3а
630090 Новосибирск
Тел.: 383 2 33 35 61
Факс: 383 2 33 13 99
E-mail: khitrina@tomo.nsk.ru

Цветкова Валентина Ивановна
Институт химической физики
им. Н.Н. Семенова РАН
ул. Косыгина, 4
117977 Москва
Тел.: 095 939 73 71
Факс: 095 137 82 84
E-mail: pned@center.chph.ras.ru

Цыбуля Сергей Васильевич
Институт катализа
им. Г.К. Борескова СО РАН
пр. Акад. Лаврентьева, 5
630090 Новосибирск
Тел.: 383 2 34 13 00
Факс: 383 2 34 30 56
E-mail: tsybulya@catalysis.nsk.su

Черкашин Геннадий Юрьевич
Омский филиал Института
катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Нефтезаводская, 54
644040 Омск
Факс: 381 2 64 61 56
E-mail: drozdov@incat.okno.ru

Чернавский Петр Александрович
МГУ им. М.В. Ломоносова
Химический факультет
Ленинские горы
119899 В-234 Москва
Тел.: 095 939 49 13
E-mail: chern@kge.msu.ru

Шабалина Татьяна Николаевна
Сам ГТУ
ул. Галактионовская, 141
443010 Самара
Тел.: 846 2 42 93 65;
Факс: 846 35 31 3 24;
E-mail: svniinp@novo.samara.ru

Шебалдова А.Д.
НИИХимии Саратовского
госуниверситета
им. Н.Г.Чернышевского
ул. Астраханская, 83
410026 Саратов
E-mail: seller@sgu.ssu.runnet.ru

Шумило Ольга Николаевна
ООО «ИС Содействие»
а/я 276
Новосибирск
Тел.: 383 2 32 66 37
E-mail: shumilo@mail.nsk.ru

Шур Владимир Борисович

Институт элементоорганических
соединений им. А.Н. Несмеянова РАН
ул. Вавилова, 28
117813 Москва
Тел.: 095 135 50 24/93 42/92 52
E-mail: vbshur@ineos.ac.ru

Эфендиев Аiaz Адил оглы

Институт полимерных материалов
АН Азербайджана
ул. Самеда Вургуна, 124
373204 Сумгаит
Азербайджанская Республика
Тел.: 00994164 558 75/200 75
Факс: 00994164 20 400
E-mail: aiaz@dcaacs.ab.az

Юнусов Сафар Мухтар оглы

Институт элементоорганических
соединений им. А.Н. Несмеянова РАН
ул. Вавилова, 28
117813 Москва
Тел.: 095 135 50 24/93 42/92 52
E-mail: vbshur@ineos.ac.ru

Яковлев Владимир Александрович

Институт нефтехимического
синтеза им. А.В. Топчиева РАН
Ленинский проспект, 29
117912 Москва
Тел.: 095 955 43 32
Факс: 095 230 22 24
E-mail: parenago@ips.ac.ru

Яцимирский Виталий Константинович

Киевский национальный
университет им. Т. Шевченко
Владимирская, 64
01033 Киев
Украина
Тел.: 044 221 32 02
Факс: 044 234 61 66
E-mail: vkyats@netscape.net
yats@chem.univ.ua

Яцимирский Андрей Витальевич

Киевский национальный университет
им. Т. Шевченко
ул. Владимирская, 64
01033 Киев
Украина
Тел.: 044 221 02 16
Факс: 044 216 64 92
E-mail: andrew@voters.freenet.kiev.ua

СОДЕРЖАНИЕ

МЕМОРИАЛЬНЫЙ СЕМИНАР «НОВЫЕ ПОДХОДЫ К ЦЕЛЕНАПРАВЛЕННОМУ СИНТЕЗУ И ИЗУЧЕНИЮ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ»	5
ПЛЕНАРНЫЕ ЛЕКЦИИ	11
ПЛ-1 Ж.М. Basset RECENT ASPECTS OF SURFACE ORGANOMETALLIC CHEMISTRY	13
ПЛ-2 В.А. Лихолобов ПРИМЕНЕНИЕ ИДЕОЛОГИИ ЦЕЛЕНАПРАВЛЕННОГО СИНТЕЗА КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ В РЕШЕНИИ ПРОБЛЕМ МАЛОТОННАЖНОГО ОРГАНИЧЕСКОГО СИНТЕЗА	14
ПЛ-3 В.А. Захаров СТРОЕНИЕ МЕТИЛАЛЮМОКСАНА (МАО) И ФОРМИРОВАНИЕ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ В КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ ЦИРКОНОЦЕН/МАО	15
ПЛ-4 László Guzzi STRUCTURE AND ACTIVITY: GOLD NANOPARTICLES PREPARED BY COPRECIPITATION AND PULSED LASER DEPOSITION	16
УСТНЫЕ ДОКЛАДЫ	17
УД-1 Ф.К. Шмидт, Л.Б. Белых, Т.В. Черенкова ФОРМИРОВАНИЕ И ПРИРОДА МИКРОГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ КОМПЛЕКСОВ ПАЛЛАДИЯ	19
УД-2 Г.В. Лисичкин ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫЕ НОСИТЕЛИ С ОСТРОВКОВОЙ СТРУКТУРОЙ ПРИВИТОГО СЛОЯ	20
УД-3 С.П. Губин МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИЕ НАНО-ЧАСТИЦЫ В ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦАХ: ПОЛУЧЕНИЕ, СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА	21
УД-4 Б.В. Романовский НАНОСТРУКТУРЫ НА ОСНОВЕ МОЛЕКУЛЯРНЫХ СИТ	22
УД-5 А.А. Галкин, Б.Г. Костюк, Н.Н. Кузнецова, М. Поляков, А.О. Туракулова, В.В. Лунин НОВЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ И НОСИТЕЛЕЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ВОДЫ В СУБКРИТИЧЕСКОМ И СВЕРХКРИТИЧЕСКОМ СОСТОЯНИЯХ	23
УД-6 Г.П. Белов СОПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ ВИНИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ И МОНООКСИДА УГЛЕРОДА	24

УД-7	<u>Л.А. Новокшонова, Н.Ю. Ковалева, И.Н. Мешкова, Т.М. Ушакова, Ю.А. Гаврилов, В.Г. Крашенинников, Т.А. Ладыгина, И.О. Лейпунский, А.Н. Жигач, М.Л. Кусков</u> ГЕТЕРОГЕНИЗАЦИЯ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ И АНАЛИЗ НЕОДНОРОДНОСТИ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ.....	25
УД-8	<u>Н.М. Бравая, А.Н. Панин</u> ТРОЙНЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОЦЕНОВЫХ КОМПЛЕКСОВ, ТРИИЗОБУТИЛАЛЮМИНИЯ, ПЕРФТОРФЕНИЛБОРАТОВ В ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА	26
УД-9	<u>Г.Д. Букатов, В.А. Захаров</u> ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПРОПИЛЕНА НА КАТАЛИЗАТОРАХ ЦИГЛЕРА-НАТТА: ЧИСЛО И КОНСТАНТА СКОРОСТИ РОСТА ДЛЯ СТЕРЕОСПЕЦИФИЧЕСКИХ И НЕСТЕРЕОСПЕЦИФИЧЕСКИХ ЦЕНТРОВ	27
УД-10	<u>В.И. Цветкова, П.М. Недорезова, А.М. Аладышев, Д.В. Савинов, А.Н. Клямкина, Д.А. Леменовский</u> ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПРОПИЛЕНА В МАССЕ НА МЕТАЛЛОЦЕНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ. ВЛИЯНИЕ СОСТАВА И СТРУКТУРЫ КАТАЛИЗАТОРА НА АКТИВНОСТЬ СИСТЕМЫ, МИКРОСТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПОЛИПРОПИЛЕНА.....	28
УД-11	<u>В.К. Дуплякин</u> КОНСТРУИРОВАНИЕ НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМ	29
УД-12	<u>Б.Н. Кузнецов, Н.В. Чесноков, Н.М. Микова, Л.В. Наймушина</u> КАРБОНИЛЫ МЕТАЛЛОВ В ПРИГОТОВЛЕНИИ НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЛЯ РЕАКЦИЙ С УЧАСТИЕМ МОНОКСИДА УГЛЕРОДА	30
УД-13	<u>А.Н. Старцев</u> МОЛЕКУЛЯРНЫЙ МЕХАНИЗМ КАТАЛИЗА СУЛЬФИДНЫМИ КАТАЛИЗАТОРАМИ ГЛУБОКОЙ ГИДРООЧИСТКИ НЕФТЯНЫХ ФРАКЦИЙ	31
УД-14	<u>В.И. Сметанюк</u> СХОДСТВО И РАЗЛИЧИЕ МЕЖДУ ГОМОГЕННЫМИ И ГЕЛЬ-ИММОБИЛИЗОВАННЫМИ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫМИ КАТАЛИТИЧЕСКИМИ СИСТЕМАМИ	32
УД-15	<u>А.А. Эфендиев, Л.С. Молочников, С.Ю. Меньшиков</u> МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫЕ КОМПЛЕКСНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ С ПАМЯТЬЮ	33
УД-16	<u>В.К. Яцимирский, Л.П. Олексенко, О.Ю. Болдырева, Л.А. Белякова, А.К. Трофимчук</u> КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ ВОДОРОДА И МОНОКСИДА УГЛЕРОДА ГЕТЕРОГЕНИЗИРОВАННЫМИ НА ПОВЕРХНОСТИ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ КОМПЛЕКСАМИ ПЛАТИНЫ И ПАЛЛАДИЯ	34

УД-17	<u>А.А. Дулов, Л.А. Абрамова, С.П. Баранов, А.А. Уэльский</u> МОДЕЛИРОВАНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНОКЛАСТЕРОВ ПРИ CVD-СИНТЕЗЕ КАТАЛИЗАТОРОВ	35
УД-18	<u>В.Б. Шур, С.М. Юнусов</u> НА ПУТИ К КАТАЛИЗАТОРАМ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА АММИАКА. РЕЗУЛЬТАТЫ И ПЕРСПЕКТИВЫ.....	36
УСТНЫЕ СООБЩЕНИЯ.....		37
УС-1	<u>Е.Н. Голубева, В.В. Смирнов</u> ОСОБЕННОСТИ РАДИКАЛЬНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ГАЛОГЕНПРОИЗВОДНЫХ НА МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ АКТИВНЫХ ЦЕНТРАХ В РАСТВОРЕ И НА ПОВЕРХНОСТИ.....	39
УС-2	<u>В.Л. Кузнецов, А.Н. Усольцева, Г.Л. Елизарова</u> СИЛЕСЕКВИОКСАНОВЫЕ КОМПЛЕКСЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ КАК МОДЕЛИ КАТАЛИЗАТОРОВ «ПЕРЕХОДНЫЙ МЕТАЛЛ В КРЕМНИЙ-КИСЛОРОДНОЙ МАТРИЦЕ»	40
УС-3	<u>В.А. Семиколонов, Г.В. Плаксин, В.И. Зайковский, А.И. Боронин, Г.С. Литвак</u> СТРУКТУРА ПОВЕРХНОСТИ ПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ НОСИТЕЛЕЙ И СТАБИЛЬНОСТЬ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ИХ ОСНОВЕ.....	41
УС-4	<u>А.Д. Шебалдова, Л.А. Сафронова</u> ФОРМИРОВАНИЕ И СТРОЕНИЕ КОМПЛЕКСНЫХ ПАЛЛАДИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОКИСНОМ НОСИТЕЛЕ.....	43
УС-5	<u>А.Н. Пестряков, В.В. Лунин, О.Н. Темкин, Д.И. Кочубей</u> ИЗУЧЕНИЕ ПРИРОДЫ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОВ ПОДГРУППЫ МЕДИ В ПРОЦЕССАХ ПАРЦИАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ СПИРТОВ.....	44
УС-6	<u>А.Н. Логинова, М.В. Китова, В.А. Тыщенко, Н.А. Плешакова, Т.Н. Шабалина</u> О СОВРЕМЕННЫХ РАБОТАХ ПО ИНТЕНСИФИКАЦИИ ГИДРОКАТАЛИТИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ	45
УС-7	<u>Н.Ю. Ковалева, Т.М. Ушакова, Л.А. Новокшонова, Ю.А. Гаврилов, В.Г. Крашенинников, Т.А. Ладыгина, И.О. Лейпунский, А.Н. Жигач, М.Л. Кусков</u> МЕТАЛЛОЦЕНОВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ, НАНЕСЕННЫЕ НА МОДИФИЦИРОВАННЫЙ И НЕМОДИФИЦИРОВАННЫЙ НОСИТЕЛЬ	46
УС-8	<u>П.М. Недорезова, В.И. Цветкова, А.М. Аладышев, Д.В. Савинов, Э.Н. Векслер, Д.А. Леменовский</u> ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА МЕТАЛЛОЦЕНОВОГО ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИПРОПИЛЕНА	47

УС-9	<u>Е.П. Талзи</u>, Д.Э. Бабушкин, Н.В. Семиколенова, В.Н. Зудин, В.Н. Панченко, В.А. Захаров ИЗУЧЕНИЕ ПРИРОДЫ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ КАТАЛИЗАТОРОВ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА НА ОСНОВЕ БИС(ИМИН)ПИРИДИЛЬНЫХ КОМПЛЕКСОВ ЖЕЛЕЗА(II).....	48
УС-10	<u>Т.М. Ушакова</u>, И.Н. Мешкова, В.Г. Гринев, Т.А. Ладыгина, Л.А. Новокшонова ПОСЛЕДОВАТЕЛЬНАЯ ГОМО- И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА С α -ОЛЕФИНАМИ НА ГОМОГЕННЫХ ЦИРКОНОЦЕНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ.....	49
УС-11	<u>В.А. Яковлев</u>, Е.И. Тинякова, Г.Н. Бондаренко, С.Б. Гольштейн, В.Л. Соколова ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ДИЕНОВ ПОД ВЛИЯНИЕМ ПРОДУКТОВ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ЛАНТАНИДАМИ.....	50
УС-12	<u>Н.А. Маркова</u>, Н.В. Колесниченко, А.Е. Батов, Е.В. Сливинский ПРИРОДНЫЕ И СИНТЕТИЧЕСКИЕ N-СОДЕРЖАЩИЕ ПОЛИМЕРЫ КАК ЭФФЕКТИВНЫЕ НОСИТЕЛИ И МОДИФИКАТОРЫ Rh-КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ РЕАКЦИЙ С УЧАСТИЕМ CO.....	51
УС-13	<u>В.В. Сараев</u>, П.Б. Крайкивский, В.С. Ткач, Ф.К. Шмидт ПРИРОДА ЭФФЕКТА ПРОМОТИРОВАНИЯ СПИРТАМИ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ $(PPh_3)_4Ni + VF_3 \cdot OEt_2$, АКТИВНОЙ В РЕАКЦИИ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ НЕНАСЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ.....	52
УС-14	Р.М. Алигулиев, <u>Т.М. Гулиев</u>, Н.А. Садыхова ИССЛЕДОВАНИЕ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТЕНА-I НА ВАНАДИЙСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ.....	53
УС-15	<u>S. Göbölös</u>, J.L. Margitfalvi, I. Borbáth, M. Hegedűs, F. Lónyi DEVELOPMENT OF NEW TYPES OF SUPPORTED SN-PT CATALYSTS CONTAINING LEWIS-ACID SITES ANCHORED TO THE METAL.....	54
УС-16	<u>I. Borbáth</u>, J.L. Margitfalvi, A. Tompos, A. Vértes, G. Vankó MULTILAYERED TIN ORGANOMETALLIC SPECIES OVER SUPPORTED METALS. A NEW WAY TO OBTAIN HIGH SELECTIVE HYDROGENATION CATALYSTS.....	55
УС-17	<u>А.С. Белый</u>, М.Д. Смоликов, К.С. Гуляев, Н.В. Парий, В.К. Дуплякин, В.А. Лихолобов РЕАКЦИИ СОПРЯЖЕННОЙ КОНВЕРСИИ C_1-C_4 УГЛЕВОДОРОДОВ И БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ – НОВОЕ НАПРАВЛЕНИЕ СИНТЕЗА КОМПОНЕНТОВ МОТОРНЫХ ТОПЛИВ.....	56

УС-18	<u>В.И. Симагина, И.В. Стоянова, А.Ж. Renouprez, G. Bergeret, М.Т Gimenez, В.А. Лихолобов</u> СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИХ И НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ В РЕАКЦИИ ГИДРОГЕНОЗА ГЕКСАХЛОРБЕНЗОЛА.....	57
УС-19	<u>П.А. Чернавский, А.С. Лермонтов, Г.В. Панкина, С.Н. Торбин, В.В. Лунин</u> ВЛИЯНИЕ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ Al_2O_3 И ZrO_2 НА КИНЕТИКУ ВОССТАНОВЛЕНИЯ НАНЕСЕННОГО ОКСИДА СО В КАТАЛИЗАТОРАХ СИНТЕЗА ФИШЕРА-ТРОПША	58
УС-20	<u>Р.Г. Романова, А.А. Ламберов, И.Х. Гибадуллин, В.Ф. Сопин</u> ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИ СИНТЕЗИРОВАННОГО ОКСИДА АЛЮМИНИЯ В КАЧЕСТВЕ НОСИТЕЛЯ И КАТАЛИЗАТОРОВ	59
СТЕНДОВЫЕ ДОКЛАДЫ		61
СД-1	<u>Д.Г. Аксенов, А.Н. Старцев, Б.Н. Кузнецов</u> НАНЕСЕННЫЕ НА СИБУНИТ КАТАЛИЗАТОРЫ. ГИДРОГЕНОЛИЗ С-О СВЯЗИ В СОЕДИНЕНИЯХ, МОДЕЛИРУЮЩИХ «БИОНЕФТЬ»	63
СД-2	<u>А.М. Аладышев, П.М. Недорезова, В.И. Цветкова</u> ОСОБЕННОСТИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ПРОПИЛЕНА НА ГОМОГЕННЫХ И ГЕТЕРОГЕННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ В ПРИСУТСТВИИ ВОДОРОДА	64
СД-3	<u>Г.И. Алешина, Ю.М. Серебренникова, Д.Г. Аксенов, А.Н. Старцев</u> ВОДОРОД, ОККЛЮДИРОВАННЫЙ В СУЛЬФИДНОЙ МАТРИЦЕ: СВИДЕТЕЛЬСТВА МЕТОДОМ ТПД	65
СД-4	<u>О.Н. Бакланова, Г.В. Плаксин, В.К. Дуплякин</u> О МЕХАНИЗМЕ ТЕЧЕНИЯ САЖЕВЫХ ПЛАСТИЧНЫХ ПАСТ И ОСОБЕННОСТЯХ ИХ ЭКСТРУЗИИ ПРИ ФОРМОВАНИИ УГЛЕРОДНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ ТИПА «СИБУНИТ» РАЗЛИЧНОЙ ФОРМЫ	66
СД-5	<u>А.С. Белый, М.Д. Смоликов, И.Е. Удрас, Е.В. Затолокина, В.К. Дуплякин</u> ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ ПРИГОТОВЛЕНИЯ И СОСТОЯНИЯ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ В КАТАЛИЗАТОРАХ РИФОРМИНГА БЕНЗИНОВЫХ ФРАКЦИЙ	68
СД-6	<u>З.М. Букина, А.В. Абрамова, Е.В. Сливинский, Л.Е. Китаев, В.В. Ющенко</u> СПОСОБЫ ЗАКРЕПЛЕНИЯ ПЛАТИНЫ НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ НОСИТЕЛЯХ И ИССЛЕДОВАНИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ЭТИХ СИСТЕМ В РЕАКЦИИ ИЗОМЕРИЗАЦИИ Н-ГЕКСАНА.....	69

СД-7	М.А. Vasylyev, S.P. Chenakin, V.V. Martynuk, A.S. Filippov THE EFFECTS OF LOW ENERGY INERT GAS ION BOMBARDMENT ON THE SURFACE CHEMICAL ACTIVITY	70
СД-8	А.А. Ведягин, П.Г. Цырульников ИССЛЕДОВАНИЕ Cu/СИБУНИТ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЕГИДРИРОВАНИЯ МЕТАНОЛА	71
СД-9	Г.А. Воронова, О.В. Волянкина, Л.Н. Курина, А.С. Князев НАНЕСЕННЫЕ СЕРЕБРЯНЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ПАРЦИАЛЬНОГО ОКИСЛЕНИЯ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ	72
СД-10	Б.С. Воронцов, Д.В. Дегтярёв, О.В. Филистеев КВАНТОВОХИМИЧЕСКИЙ РАСЧЁТ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ ПОВЕРХНОСТИ НАТРИЙ - И БОРСОДЕРЖАЩИХ МИКРОПОРИСТЫХ СТЕКОЛ	73
СД-11	В.В. Городецкий ПРИРОДА ФОРМ АДсорбЦИИ МОЛЕКУЛЯРНОГО КИСЛОРОДА НА ЦЕНТРАХ Ti^{3+} -□ (Pd/TiO ₂) И МОНОКРИСТАЛЛАХ Pt(100) И Pt(111): УСТОЙЧИВОСТЬ И РЕАКЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ	74
СД-12	П.Е. Давыдов, Н.Н. Кузнецова, В.В. Лунин ВЛИЯНИЕ МЕХАНОХИМИЧЕСКОЙ АКТИВАЦИИ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ Pr-Co-Cu-H НА РЕАКЦИЮ СИНТЕЗА NH ₃	75
СД-13	А.Ф. Данилюк, В.Л. Кириллов, М.Д. Савельева, С.А. Шаурман СИНТЕЗ АЭРОГЕЛЯ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ С КОНТРОЛИРУЕМОЙ НАНОСТРУКТУРОЙ	76
СД-14	В.П. Доронин, В.А. Дроздов, Т.П. Сорокина, Т.И. Гуляева, Г.Ю. Черкашинин, В.А. Садыков ИНТЕРКАЛИРОВАНИЕ МОНТМОРИЛЛОНИТА ИОНАМИ Al ₁₃ ⁷⁺ : СИНТЕЗ И ТЕКСТУРНЫЕ СВОЙСТВА	77
СД-15	Л.Г. Ечевская, В.А. Захаров, Н.В. Семиколенова, Т.Б. Микенас, А.П. Соболев ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА И СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА С ГЕКСЕНОМ-1 НА НАНЕСЕННЫХ ЦИРКОНОЦЕНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ РАЗЛИЧНОГО СОСТАВА	78
СД-16	В.И. Зайковский, В.В. Чесноков, Р.А. Буянов СВЯЗЬ СОСТОЯНИЯ АКТИВНЫХ ЧАСТИЦ Ni-Al КАТАЛИЗАТОРА С МЕХАНИЗМОМ РОСТА НИТЕВИДНОГО УГЛЕРОДА	79
СД-17	И.И. Захаров, А.Н. Старцев МОЛЕКУЛЯРНАЯ И ЭЛЕКТРОННАЯ СТРУКТУРА АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ СУЛЬФИДНЫХ ГДС КАТАЛИЗАТОРОВ	80
СД-18	Е.В. Ищенко, А.В. Яцимирский, Н.А. Болдырева ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОННОГО СОСТОЯНИЯ ПАЛЛАДИЯ НА ДИОКСИДЕ ЦИРКОНИЯ И АЛМАЗЕ НА ЕГО КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИИ ОКИСЛЕНИЯ МОНООКСИДА УГЛЕРОДА	81

СД-19	<u>А.Н. Клямкина</u>, А.М. Аладышев, П.М. Недорезова, Н.М. Галашина, В.И. Цветкова СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПРОПИЛЕНА И ЭТИЛЕНА В СРЕДЕ ЖИДКОГО ПРОПИЛЕНА НА ГЕТЕРОГЕННЫХ И ГОМОГЕННЫХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ СИСТЕМАХ	82
СД-20	Е.В. Ковалёв, <u>В.И. Елохин</u>, Н.Н. Булгаков, А.В. Мышлявцев, М.П. Красильников РАСЧЕТ РАВНОВЕСНОЙ ФОРМЫ НАНЕСЁННОЙ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ ЧАСТИЦЫ МЕТОДОМ МОНТЕ КАРЛО.....	83
СД-21	<u>И.Н. Кротова</u>, Р.И. Кузьмина, В.П. Севостьянов ВЛИЯНИЕ ВВЕДЕНИЯ ЩЕЛОЧНОЙ ДОБАВКИ В СОСТАВ НАНЕСЕННОГО НИКЕЛЬСОДЕРЖАЩЕГО КАТАЛИЗАТОРА НА МЕТАНИРОВАНИЕ ОКСИДА УГЛЕРОДА (IV)	84
СД-22	<u>Р.И. Кузьмина</u>, В.П. Севостьянов ФОРМИРОВАНИЕ НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ ЭЛЕКТРОГИДРОУДАРА.....	85
СД-23	А.А. Ламберов, <u>С.Р. Егорова</u>, Р.Г. Романова, А.Г. Ликумович ВЛИЯНИЕ СПОСОБА ДЕКАТИОНИРОВАНИЯ НА ТЕКСТУРУ ВЫСОКОКРЕМНИСТОГО ЦЕОЛИТА	86
СД-24	<u>А.С. Лермонтов</u>, П.А. Чернавский, Г.В. Панкина, В.В. Лунин НИКЕЛЕВЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ CO ₂ -РЕФОРМИНГА МЕТАНА И ИХ СВОЙСТВА	87
СД-25	В.В. Лунин, <u>Е.С. Локтева</u>, Е.В. Голубина, В.И. Симагина, И.В. Стоянова, В.А. Яковлев ОЛИГОМЕРИЗАЦИЯ МЕТАНА В УГЛЕВОДОРОДЫ C ₂ -C ₅ ПРИ ГИДРОДЕХЛОРИРОВАНИИ ТЕТРАХЛОРМЕТАНА В ПРИСУТСТВИИ ПАЛЛАДИЙСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРОВ В АТМОСФЕРЕ ВОДОРОДА	88
СД-26	<u>М.А. Мацько</u>, В.А. Захаров, Г.Д. Букатов, Т.Б. Микенас ЧИСЛО АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ И КОНСТАНТА СКОРОСТИ РОСТА ПРИ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА НА НАНЕСЕННЫХ ВАНАДИЙ-МАГНИЕВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ.....	89
СД-27	<u>В.В. Молчанов</u>, В.В. Гойдин, Р.А. Буянов МЕХАНОХИМИЧЕСКАЯ МОДИФИКАЦИЯ СВОЙСТВ НОСИТЕЛЕЙ И НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ.....	90
СД-28	<u>В.Н. Панченко</u>, И.Г. Данилова, В.А. Захаров, Е.А. Паукштис, В.Б. Гончаров, А.П. Сукнёв ИССЛЕДОВАНИЕ СТРОЕНИЯ ТВЕРДОГО МЕТИЛАЛЮМОКСАНА (МАО) И НЕКОТОРЫХ ОСОБЕННОСТЕЙ ЕГО ПОВЕДЕНИЯ В ОБЛАСТИ ТЕМПЕРАТУР 20-250 ⁰ С.....	91
СД-29	Н.А. Пахомов ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ НАНЕСЕННЫХ БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ПЛАТИНОВЫХ СПЛАВОВ - АКТИВНЫХ КОМПОНЕНТОВ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЕГИДРИРОВАНИЯ НИЗШИХ ПАРАФИНОВ	92

СД-30	В.П. Петрановский, Е.С. Стоянов, Г.В. Одегова, Г. Диас, А. Гомес-Кортес, Н.Е. Богданчикова ВЛИЯНИЕ МОЛЯРНОГО ОТНОШЕНИЯ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ МОРДЕНИТА НА СОСТОЯНИЕ ИОНОВ МЕДИ, ИХ ВОССТАНОВЛЕНИЕ И КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ ПОЛУЧЕННЫХ МАТЕРИАЛОВ В КОНВЕРСИИ NO	93
СД-31	Г.В. Плаксин, О.Н. Бакланова, В.К. Дуплякин РАЗРАБОТКА АССОРТИМЕНТА ПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ ТИПА «СИБУНИТ»	94
СД-32	Ю.А. Савостин, Л.Е. Пчелякова, Ю.А. Рындин ОПЫТ РАЗРАБОТКИ АЛЮМОПАЛЛАДИЕВОГО КАТАЛИЗАТОРА ДЛЯ ОЧИСТКИ ОРГАНИЧЕСКИХ ПРИМЕСЕЙ И ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТАЯ ТЕХНОЛОГИЯ ЕГО СИНТЕЗА	96
СД-33	Н.В. Семиколенова, Д.В. Юдаев, А.П. Соболев, Д.Э. Бабушкин, Е.П. Талзи, В.А. Захаров ТРОЙНЫЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ЦИРКОНОЦЕН/БОРАТНЫЙ АКТИВАТОР/АОС: ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИЧЕСКИХ ЗАКОНОМЕРНОСТЕЙ В ПОЛИМЕРИЗАЦИИ ЭТИЛЕНА И ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ.....	97
СД-34	Ю.М. Серебренникова, М.А. Федотов, С.Г. Никитенко, Д.И. Кочубей, А.Н. Старцев СИНТЕЗ НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ БИЯДЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ МОЛИБДЕНА (V) С СЕРОСОДЕРЖАЩИМИ ЛИГАНДАМИ	98
СД-35	М.Д. Смоликов, И.Е. Удрас, Т.Н. Вдовина, А.Н. Старцев, А.С. Белый РАСПРЕДЕЛЕНИЕ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ В СТРУКТУРЕ ПОР КАТАЛИЗАТОРОВ РИФОРМИНГА И ГИДРООЧИСТКИ	99
СД-36	Т.П. Сорокина, В.П. Доронин, Ю.К. Деманов, В.К. Дуплякин ОКСАЛАТЫ Al, Zr, Nb КАК ПРЕДШЕСТВЕННИКИ АКТИВНЫХ КОМПОНЕНТОВ КАТАЛИЗАТОРОВ	100
СД-37	Н.М. Островский, Д.Г. Аксенов, А.Н. Старцев, В.К. Дуплякин КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ С АКТИВИРОВАННОЙ СЕРОЙ ДЛЯ СИНТЕЗА ФАЗЫ Co-Mo-S С ЦЕЛЬЮ ПОВЫШЕНИЯ АКТИВНОСТИ ПРОМЫШЛЕННОГО КАТАЛИЗАТОРА ГИДРООЧИСТКИ ГО-70	101
СД-38	Р.И. Тер-Минасян, О.П. Паренаго, В.М. Фролов ПАЛЛАДИЙСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ ГИДРИРОВАНИЯ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ	102
СД-39	В.С. Ткач, В.В. Сараев, П.Б. Крайкивский, С.Н. Зелинский, Г.В. Ратовский, Ф.К. Шмидт МЕХАНИЗМ ФОРМИРОВАНИЯ И ПРИРОДА АКТИВНОСТИ КОМПЛЕКСОВ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ И ПАЛЛАДИЯ В КАТАЛИЗЕ ОЛИГОМЕРИЗАЦИИ ОЛЕФИНОВ.....	103

СД-40	<u>С.Ю. Троицкий, М.А. Федотов, А.Л. Чувилин, Б.Н. Новгородов, Д.И. Кочубей, В.А. Лихолобов</u> ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ФОРМИРОВАНИЯ АКТИВНЫХ ЦЕНТРОВ КАТАЛИЗАТОРОВ Pt/C И Ru/C НА МОЛЕКУЛЯРНОМ УРОВНЕ.....	104
СД-41	<u>Л.И. Фещенко, В.В. Бочкарев, В.Г. Бондалетов</u> ПОЛУЧЕНИЕ ГЕТЕРОГЕННЫХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ	105
СД-42	<u>Л.Ю. Хитрина, И.В. Коптюг, Н.А. Пахомов, Р.З. Сагдеев, В.Н. Пармон</u> ¹ H ЯМР МИКРОТОМОГРАФИЯ КАК НЕРАЗРУШАЮЩИЙ МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ МАКРОРАСПРЕДЕЛЕНИЯ АКТИВНОГО КОМПОНЕНТА В НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ.....	106
СД-43	<u>С.В. Цыбуля, Г.Н. Крюкова, А.С. Иванова, Г.С. Литвак</u> МИКРОСТРУКТУРА НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ ФОРМ ОКСИДА АЛЮМИНИЯ БЕМИТНОГО И ПСЕВДОБЕМИТНОГО РЯДОВ.....	107
СД-44	<u>Г.Ю. Черкашинин, А.В. Бубнов, В.А. Дроздов</u> РЕКОНСТРУКЦИЯ ФУНКЦИЙ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ОБЪЕМА МИКРОПОР ПО РАЗМЕРАМ В МИКРОПОРИСТЫХ МАТЕРИАЛАХ С РАЗЛИЧНЫМИ СОРБЦИОННЫМИ СВОЙСТВАМИ.....	108
СД-45	С.М. Юнусов, Е.С. Калюжная, <u>Б.Л. Мороз</u>, В.Б. Шур, В.А. Лихолобов НАНЕСЕННЫЕ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КАТАЛИЗАТОРЫ (M+M')-K/СИБУНИТ (M = Fe, Ru; M' = Co, Rh, Ir) ДЛЯ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОГО СИНТЕЗА АММИАКА: СИНЕРГИЧЕСКОЕ ВЛИЯНИЕ ДОБАВКИ ПЕРЕХОДНОГО МЕТАЛЛА M' НА СКОРОСТЬ РЕАКЦИИ	109
СД-46	<u>Ш.С. Иткулова, К.З. Жунусова, Г.Д. Закумбаева</u> РИФОРМИНГ МЕТАНА ДИОКСИДОМ УГЛЕРОДА НА БИМЕТАЛЛИЧЕСКИХ НАНЕСЕННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ.....	111
	СПИСОК УЧАСТНИКОВ.....	112
	СОДЕРЖАНИЕ	121

Новые подходы к целенаправленному синтезу и изучению каталитических систем

Семинар памяти профессора Ю.И. Ермакова

Под редакцией д.х.н. В.А. Захарова

Составители: Л.Я. Старцева
Е.Л. Михайленко

Компьютерная обработка: Н.А. Цыганкова
О.П. Бондаренко
А.А. Спиридонов

Электронная версия 18.06.2015 Институт катализа СО РАН

Подписано в печать 25.05.2000
Печ. л. 16,25

Заказ № 97

Формат 60x84/8
Тираж 180

Отпечатано на полиграфическом участке издательского отдела
Института катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
Просп. Академика Лаврентьева 5, Новосибирск, 630090