

## 15. МЕХАНИЗМЫ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ УПРАВЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКИМИ ПРОЦЕССАМИ (Координатор академик В. Н. Пармон)

### Программа 15.1. Создание катализаторов и каталитических систем

В Институте катализа им. Г. К. Борескова синтезированы и исследованы биметаллические катализаторы селективного окисления CO на основе сибунита, а также  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , полученные пропиткой носителя растворами комплексных соединений Co и Pt. На рис. 1 в качестве примера представлены температурные зависимости выходной концентрации CO и конверсии O<sub>2</sub> на биметаллических и монометаллических катализаторах в присутствии водорода. Синтезированные биметаллические катализаторы Co–Pt обеспечивают более глубокую, по сравнению с монометаллическим катализатором, очистку водородсодержащей смеси от CO. Они относятся к одним из самых активных и селективных катализаторов реакции окисления CO в реальных по составу водородсодержащих смесях. Важно также отметить, что биметаллические катализаторы Co–Pt/C и Co–Pt/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  достаточно стабильны — в ходе проведения экспериментов (~50 ч) никакого снижения активности этих катализаторов не наблюдалось.

В Новосибирском институте органической химии им. Н. Н. Ворожцова разработан способ синтеза новых комплексов хлорида титана с феноксииминными лигандами, содержащими в *орто*-положении анилинового фрагмента циклопентильные и циклогексильные заместители. Лиганды получены взаимодействием 3,5-дитрет-бутилсалицилового альдегида с анилинами, имеющими в *орто*-положении циклопентильную или циклогексильную группу. С использованием синтезированных каталитических систем изучены кинетические особенности полимеризации этилена и обнаружена сильная зависимость активности каталитической системы от структуры лиганда. В присутствии всех изученных катализаторов полученные образцы полиэтилена являются сверхвысокомолекулярными с температурой плавления выше 140 °С, характерной для монокристаллов полиэтилена, и практически отсутствием СН<sub>3</sub>-групп и двойных связей, что подтверждает его линейную структуру и высокую кристалличность. Полученные феноксииминные

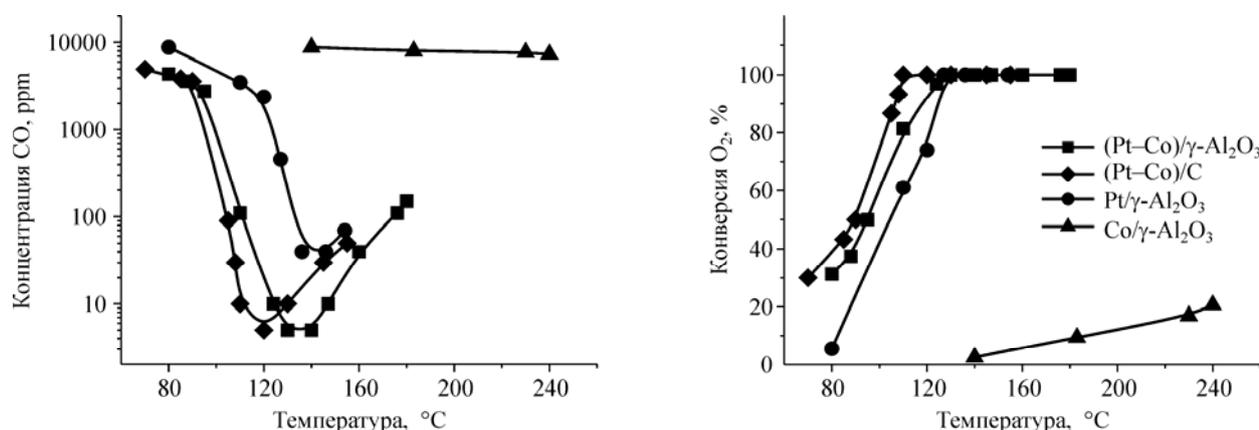
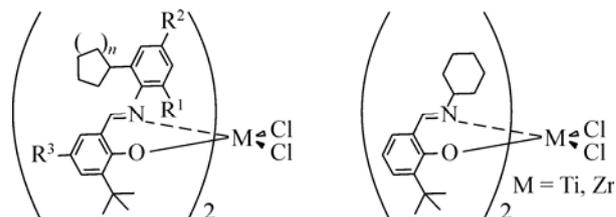


Рис. 1. Зависимости выходной концентрации CO и конверсии O<sub>2</sub> от температуры при протекании реакции каталитического окисления CO в присутствии H<sub>2</sub>.

Fig. 1. Dependence of outlet CO concentration, O<sub>2</sub> conversion and selectivity on temperature during CO oxidation in the presence of H<sub>2</sub> over catalysts.

**Рис. 2.** Феноксиминные комплексы титана и циркония для синтеза высокомолекулярного полиэтилена.

**Fig. 2.** Titanium and zirconium complexes with chelating phenoxyimine ligands for synthesis of high-molecular polyethylene.



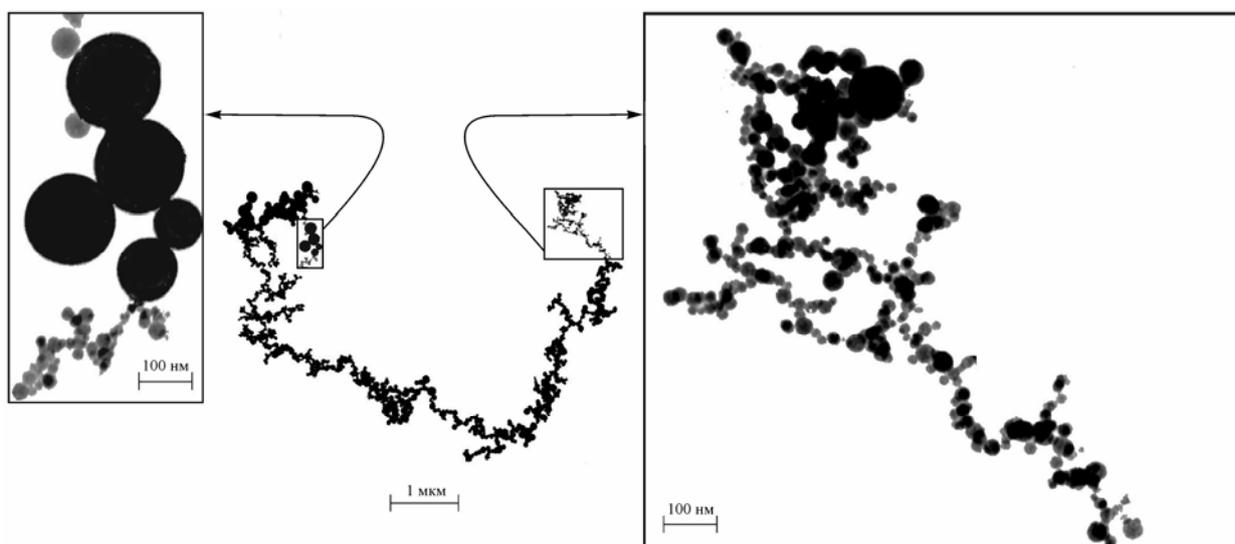
каталитические системы представляют интерес как новые катализаторы полимеризации этилена, позволяют получать высокомолекулярный высококристаллический полиэтилен, а также

синтезировать блоксополимеры этилена и высших  $\alpha$ -олефинов и осуществлять процесс по механизму «живой» полимеризации.

### Программа 15.2. Процессы горения и взрыва, фото-, радиационно- и механически-стимулированные процессы, плазмохимические превращения

В Институте химической кинетики и горения изучена начальная стадия образования конденсированных продуктов при горении частиц алюминия. Обнаружено, что продукты горения представляют собой агрегаты цепочно-разветвленной формы, состоящие из сферических частиц — сферул. В агрегатах, образованных при горении реальных порошков алюминия (рис. 3), имеются хорошо заметные фрагменты, состоящие из сферул, незначительно различающихся по размерам, в то время

как в соседних фрагментах размеры сферул могут быть резко различны. В экспериментах с монодисперсным порошком алюминия установлено, что распределение продуктов горения характеризуется меньшей дисперсией по сравнению с реальным порошком, что подтверждает гипотезу образования первичных цепочек оксидного продукта из одной родительской частицы с последующим соединением в агрегат при коагуляции. Обнаружено подобие процессов горения монодисперсных ансамблей —



**Рис. 3.** Наноразмерные конденсированные продукты горения полидисперсного порошка алюминия микронного размера.

**Fig. 3.** Nanosized condensed products of combustion of polydisperse aluminium powder of micron size.

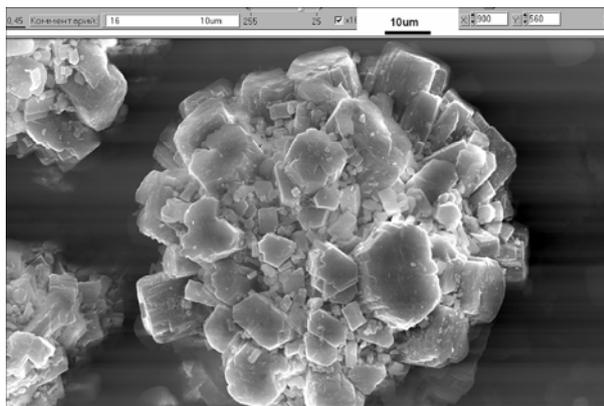


Рис. 4. Термоактивированный  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

Fig. 4. The thermo activated  $\text{Al}(\text{OH})_3$ .

для частиц размером 4, 110 и 340 мкм среднесчетный размер продуктов составляет 17, 51 и 68 нм соответственно, при этом фрактальная размерность агрегатов наночастиц находится в пределах от  $1,74 \pm 0,08$  до  $1,62 \pm 0,09$ . Полученные данные дают объективную информацию о механизмах образования конденсированного оксида алюминия и являются основой для построения моделей горения.

В Институте проблем химико-энергетических технологий предложен новый принцип генерации направленных в заданное пространство ударных и акустических волн путем закономерного распределения и установки временного режима инициирования изделий из высокоэнергетических материалов. Рассчитанная

система зарядов на местности по сравнению с одиночным зарядом дает увеличение поражающего действия в  $1,8 \div 2,5$  раза. Принцип направленной генерации ударно-акустических волн предназначен для использования, в том числе, при антитеррористических мероприятиях.

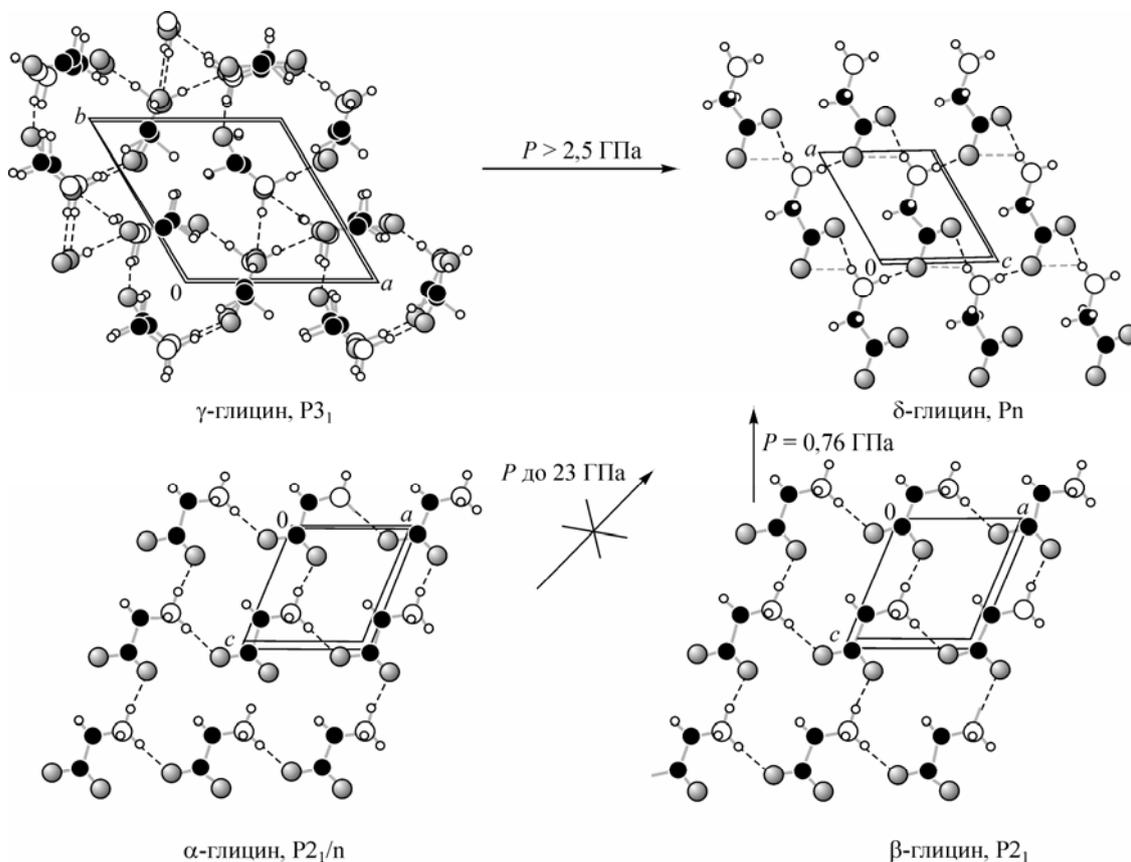
В Институте катализа им. Г. К. Борескова в реакторе «Цефлар» получены уникальные термоактивированные материалы. При скорости нагрева, превышающей 1000 градусов в секунду, и времени термообработки не более 1,5 с происходит разрушение кристаллической решетки исходного вещества. Последующее быстрое охлаждение фиксирует промежуточную аморфную структуру продуктов термоактивации и предотвращает формирование упорядоченного оксида. В результате такой обработки образуются продукты, имеющие сильно дефектную структуру и обладающие высокой реакционной способностью. Разработана экспресс-методика определения химической активности термоактивированных материалов по их растворимости, позволяющая изучать релаксацию полученных метастабильных соединений. Нароботаны опытные партии термоактивированного гидроксида алюминия (гидроаргиллита), используемые для приготовления алюмооксидных носителей и катализаторов. Микрофотография частицы термоактивированного тригидроксида алюминия приведена на рис. 4.

### Программа 15.3. Реакционная способность твердых тел, органических и неорганических соединений и катализаторов

В Институте химии твердого тела и механохимии с применением технологии получения сверхвысоких давлений при использовании алмазных наковален впервые показана резко различная устойчивость альфа-, бета- и гамма-полиморфных форм глицина к действию давления. Установлены направления трансформаций упомянутых полиморфных форм и величины давлений переходов. Установлено существование новой полиморфной дельта-формы глицина. Отмечено, что переходы гамма-формы в дельта- соответствуют реорганизации спиралей в складки в пептидах. До давления 23 ГПа изучена устойчивость альфа-формы, определяемая существованием двойных центрально-симметричных слоев-складок в этой структуре и сохранением центра симметрии при гидростатическом воздействии

внешнего давления. Показано, что переход из альфа-формы в бета-, гамма- или дельта-формы, не обладающие центром инверсии, возможен только при перекристаллизации. Результаты важны для химии твердого тела и биологии больших давлений. На рис. 5 представлена схема переходов под влиянием гидростатического давления между различными полиморфными формами глицина.

В Институте катализа им. Г. К. Борескова получены родиевые катализаторы на гетерополикислотных носителях для реакции безгалогенного карбонилирования диметилового эфира (рис. 6) и изучена природа кислотных центров на их поверхности. Установлено, что на поверхности катализаторов  $\text{Rh}/\text{Cs}_x\text{H}_{3-x}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  ( $1,5 \leq x \leq 2$ ), активных в реакции безгалогенного карбонилирования диметилового эфира в

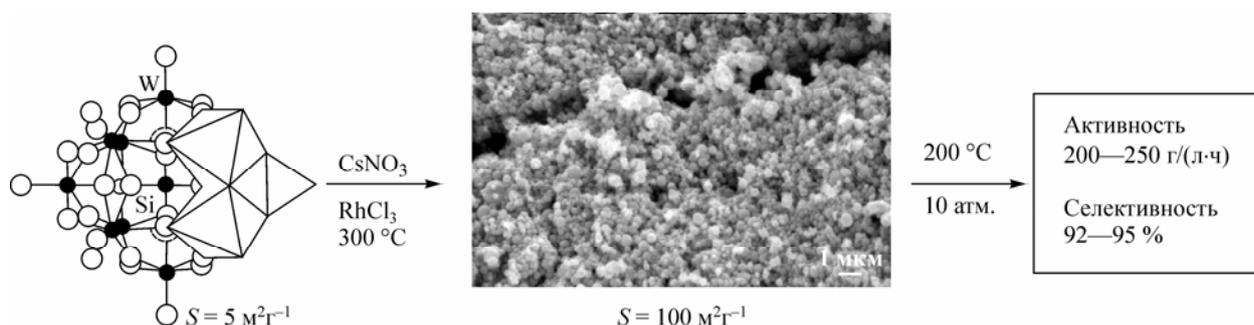


**Рис. 5.** Схематичное представление соотношений между полиморфными формами глицина.

**Fig. 5.** The schematic view of transitions between the polymorphic forms of glycine.

метилацетат, присутствуют два типа центров. Показано, что активация связи C–O в молекуле диметилового эфира и образование связи металл—алкил происходит с участием только сильных брэнстедовских центров, которые работают в сочетании с карбонильными комплексами родия, обеспечивая встраивание молекулы CO и образование ацетатов. Катализаторы же с льюисовскими кислотными центра-

ми неактивны в данных процессах. Методами ИК-спектроскопии показано, что для полного перехода металлического родия в его карбонил необходимо существование мелких частиц металла. Наличие крупных частиц вызывает разрыв связи C–O в молекуле диметилового эфира и значительно снижает селективность по метилацетату с 95 до 50 %.



**Рис. 6.** Приготовление катализатора безгалогенного карбонилирования диметилового эфира.

**Fig. 6.** Production of halogenless catalyst for carbonylation of dimethyl ether.