

УДК 547.31 : 542.97

ПРЕВРАЩЕНИЯ ОЛЕФИНОВ В ПРИСУТСТВИИ
ОКИСЛОВ МЕТАЛЛОВ*Я. Т. Эйбус и Б. К. Нефедов*

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	1025
I. Полимеризация олефинов	1025
II. Изомеризация олефинов	1031
III. Разложение олефинов	1034
IV. Реакция перераспределения водорода	1035
V. Гидрирование олефинов, орто-пара-водородное превращение и дейтериево- родный обмен	1036
VI. Природа каталитической активности и механизм превращения олефинов в присутствии окислов металлов	1039

ВВЕДЕНИЕ

Окислы металлов получили широкое применение в качестве катализаторов в органической химии. Особый интерес представляют различные реакции олефинов в присутствии окисных и алюмосиликатных контактов и, в частности, разработанные в последнее время процессы полимеризации над окислами переходных металлов с образованием твердых полимеров. Эти окислы и окислы металлов II группы обычно являются полупроводниками, а окислы металлов III и IV групп и алюмосиликаты — преимущественно диэлектрики.

В настоящей работе приводятся литературные и патентные данные о химических превращениях (полимеризации, изомеризации, перераспределении водорода, крекинге, гидрировании и дейтериеобмене) олефинов в присутствии окисных соединений металлов. Катализаторы объединяются в две группы: диэлектриков и полупроводников, правда, в некоторых случаях довольно условно, поскольку резкой границы между ними не существует¹⁻⁴.

I. ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ОЛЕФИНОВ

1. Окислы металлов — диэлектрики

Окись алюминия не вызывала полимеризации этилена при давлениях до 70 атм и температурах 320—380°⁵⁻¹⁰, пропилена при атмосферном давлении и 150—200°^{11, 12}, изобутилена при 600°¹³, нормальных олефинов C₆—C₈ при 350°¹⁴ и олефинов газов пиролиза при 500—515°⁹. Над активированной в вакууме при 460° Al₂O₃ этилен полимеризовался при 260° и давлении 300 мм¹⁵. В небольшой степени полимеризовались нормальные бутены при 400—450° при одновременном крекинге и изомеризации^{16, 17}, пентен-2 и изопропилэтилен — при 400°, давая циклические продукты уплотнения¹⁸, гептен-1¹⁹ и некоторые изоолефины C₆—C₈¹⁴ — в момент образования при дегидратации спиртов. Заметной активностью обладала Al₂O₃, промотированная HCl²⁰⁻²², HF²³, AlCl₃²⁴ или LiH²⁵.

Двуокись кремния в виде термически активированного силикагеля^{11, 12, 26, 27} или полученная гидролизом этилортосиликата^{10, 28, 29} неактивна при температурах до 350°^{8, 10-12, 26, 27-29}. При 670—700° олефины претерпевали над силикагелем частичное разложение, полимеризацию и ароматизацию³⁰. Указания о полимеризующей способности силикагеля, приведенные в литературе³¹⁻³⁵, относятся к техническим образцам, содержащим примеси окислов Al, Fe, Ca, Mg, т. е. практически к алюмосиликатам.

Алюмосиликаты. Флоридин. Полимеризующее действие природных алюмосиликатов на олефины при комнатной температуре впервые установил Гурвич³⁶⁻³⁹ на примере флоридина. Лебедев и сотрудники⁴⁰⁻⁴⁶ показали, что флоридин, активированный при 275—325° (при потере 12—13% влаги), вызывал при комнатной температуре полимеризацию несимметричных ди- и тризамещенных этиленов, в то время как этилен и его моно-, симметричные ди- и тетразамещенные производные в реакцию не вступали. Однако пропилен и бутен-2 полимеризовались под давлением в запаянных трубках^{42, 47} или при атмосферном давлении и 350° (на 6%)²⁸, а этилен и другие олефины газов крекинга при 340—470° под давлением⁶. Флоридин активировался концентрированной соляной кислотой²⁸. Изобутилен полимеризовался в интервале температур от —80 до 200°^{43, 45, 46} и тем энергичнее, чем ниже температура. Из газообразного изобутилена получалась сложная смесь димера (~20%), тримера (~30%) и высших полимеров; из жидкого, запаянного в ампуле, через 3—24 суток — смесь с содержанием ~70% высших полимеров. Диизобутилен нацело полимеризовался, а триизобутилен не полимеризовался вовсе. Полимер изобутилена со средним молекулярным весом до 8000 получался при —65° над флоридином с пониженной активностью^{43, 48, 49}.

Глины. Наиболее легко полимеризовался изобутилен, труднее пропилен и пропилен, а с этиленом реакция не шла вовсе⁵⁰. Полимеризация олефинов C₃—C₄ протекала при атмосферном давлении⁵¹⁻⁵⁴ и под давлением 35—50 атм⁵⁵ при 50—190° с образованием димеров, тримеров и высших полимеров. Глины активировались воздухом при 320—500°; выход жидкого полимеризата изобутилена достигал ~80%^{26, 55-57}. Изобутилен сополимеризовался с пропиленом при 200—300° и 10—25 атм над грузинской глиной гумбрин⁵⁸. Изооктен полимеризовался при комнатной температуре лучше всего над глинами с малым содержанием SiO₂⁵⁹. Дегидратация 2-этиленгексанола-1 над гумбрином при 140—164° сопровождалась полимеризацией⁶⁰.

Кизельгур. Высокоактивным катализатором, не требующим предварительной активации и превращающим изобутилен преимущественно в димеры, оказался кизельгур месторождения Кисатиби⁶¹. При 160° выход жидких полимеров доходил до 77%.

Над *бокситом*^{31, 57, 62-64}, активированным при 665—775°, изобутилен полимеризовался на 82—90%, а бутен-1 на 13—16%; бутен-2 не полимеризовался вовсе.

Синтетические алюмосиликаты. Силикагель, содержащий ~1% окиси алюминия, — активный катализатор полимеризации пропилена²⁸ и изобутилена⁶⁵⁻⁶⁹. Пары воды, следы щелочи, аммиак, кислород и сернистые соединения дезактивировали катализатор. Силикаты Fe и Mg в реакции полимеризации были неактивны. Полимеризаты изобутилена, полученные над синтетическим алюмосиликатом, флоридином и «твердой» фосфорной кислотой, были по составу близки.

Наиболее активный синтетический алюмосиликатный катализатор содержит 10—12,8% Al₂O₃^{11, 12, 29, 70-74}. При оптимальной температуре

160° из изобутилена получался жидкий продукт, состоявший на 97% из ди- и триизобутиленов⁷⁰. *n*-Бутилены и *n*-пентены полимеризовались при 400—450°⁷⁵. Максимальный выход продуктов сополимеризации изобутилена и пропилена (гептенов) получался при 250° и 25 атм⁵⁸, а продуктов сополимеризации изобутилена и 2-метилбутена-2 — при 110° и 35 атм⁷⁶; активность регенерированного катализатора превышала активность свежеприготовленного¹⁰. Аналогичные результаты получены с $\text{ZrO}_2\text{—SiO}_2\text{—Al}_2\text{O}_3$ -катализатором крекинга⁷⁷.

В патентной литературе описаны алюмосиликатные катализаторы полимеризации олефинов с содержанием 0,5—20% Al_2O_3 ^{62, 78—86}, а также с активирующими добавками (20—50%) Zn, Zr, Be, Mg, Mn, Ti, Cd, Fe, Cr, Cu, Th^{10, 87—92}. Добавки Zn и Ti дезактивируют алюмосиликатный катализатор в реакции полимеризации изобутилена⁶⁹.

2. Окислы металлов — полупроводники

Окислы металлов II группы. Над ZnO из хлористого пропила при 36 атм и 250° образуются пропилен и его жидкие полимеры, по-видимому, с промежуточным возникновением бирадикала CH_3CHCH_2 ⁹³. Из хлористого изобутила при 100° и 26—73 атм получались изобутилен и его димеры и тримеры⁹⁴. Непосредственная полимеризация пропилена и бутена-1 в присутствии ZnO и CaO происходила при 150° и ультрафиолетовом облучении⁹⁵.

Окислы металлов III группы. Для полимеризации этилена применены окислы редкоземельных элементов (Ce, Nd, Gd, Sm, Dy, Er, Yb)⁹⁶, в количестве 10% отложенные на Al_2O_3 . Наиболее активны окислы Dy и Yb, несколько менее активны окислы Nd и Gd. Окись Ce оказалась неактивной. При 240° и общем давлении 140 атм этилен давал твердые полимеры при добавлении в процессе реакции в качестве активатора LiAlH_4 . При добавлении Al (*i*- C_4H_9)₃ образовывались лишь жидкие полимеры. TiH_4 вовсе не проявлял активирующего действия. На указанных катализаторах полимеризация пропилена не шла.

Окислы металлов IV группы. Окислы Ti^{21, 25}, Zr^{10, 21, 25} и Th^{9, 21} вызывают полимеризацию олефинов $\text{C}_3\text{—C}_5$ в интервале 100—600°; реакции способствует ультрафиолетовое облучение⁹⁵. Этилен полимеризовался при 140° и 70 атм в присутствии TiO_2 , промотированной LiH²⁵. При дегидратации гексанола-1 и 2-этилгексанола-1 при ~400° над ThO_2 образовался полимер с выходом 10—15%; сами олефины $\text{C}_6\text{—C}_8$ полимеризовались на 3—4%¹⁴.

Окислы металлов V группы. С целью получения твердых полимеров α -олефинов^{97—100} применялись окислы V, Nb и Ta на различных носителях ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, SiO_2 ^{97—101}, MgO, TiO_2 , ZrO_2 , алюмосиликат¹⁰¹). Катализаторы предварительно активировались водородом при 250—350° или добавками щелочных и щелочноземельных металлов, гидридов, боргидридов и алюмогидридов этих металлов. Наиболее активными оказались окислы V и Nb, менее активной окись Ta¹⁰². Полимеризацию этилена и пропилена проводили при 75—325° и 14—350 атм в среде разбавителя (толуол, ксилол, декалин).

Окислы металлов VI группы. Окислы хрома сами по себе мало активны в реакции полимеризации газообразных олефинов^{9, 103}. Однако в присутствии Cr_2O_3 , отложенной на Al_2O_3 , пропилен при 310° и 150 атм интенсивно полимеризовался в жидкие углеводороды. Добавка водяного пара усиливала реакцию. При давлении 185 атм реакция шла на ~95%¹⁰⁴. Жидкий полимеризат содержал смесь димеров¹⁰⁵. Из смеси этилена и высших олефинов в присутствии алюмосиликата, содержав-

шего 3,4% Cr_2O_3 , при 850° образовывался главным образом бензин^{73, 106}.

Большой интерес представляет реализованный в промышленности процесс превращения олефинов в твердые полимеры^{107–114}. Один из применяемых катализаторов — окись хрома, отложенная на алюмосиликате^{102, 105, 107, 115–142} в оптимальном количестве 2—5%^{107, 118, 119, 131, 134}. Лучшим носителем является промышленный синтетический алюмосиликатный катализатор с отношением $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 9 : 1$ ^{107, 118, 122}. Пригодны также металлосиликаты¹²³, природные алюмосиликаты¹¹⁸, активированный уголь¹²⁰ и окислы Si, Al, Zr и Th^{103, 105, 118, 126, 129, 134, 139}. Твердые полимеры дают все α -олефины, содержащие не более 8 атомов C в молекуле, в которой нет разветвлений ближе четвертого C-атома от двойной связи^{107, 128, 129, 132}. Исключение составляет 4-метилпентен-1, дающий твердый полимер¹⁰⁷. Возможна и сополимеризация олефинов¹¹⁵. Реакцию полимеризации проводят как в паровой фазе при $83\text{--}250^\circ$ и атмосферном давлении^{119, 128, 133}, так и жидкой — в среде разбавителя при $55\text{--}250^\circ$ и давлениях до 42 атм^{107, 114–122, 129, 130, 133–140, 142} со стационарным или суспендированным катализатором. Требуется тщательная очистка олефина от H_2O , O_2 , CO_2 и CO. На выход и молекулярный вес полимера сильно влияет состав, метод приготовления и содержание катализатора в растворе, температура и длительность его активации, температура и давление, время контакта. Окисно-хромовые катализаторы не требуют предварительного восстановления или добавки активаторов, однако последние улучшают их свойства^{102, 143–153}. Активаторами могут служить щелочные и щелочноземельные металлы^{102, 143–145, 149, 152}, их окислы¹⁵⁰, гидриды и боргидриды^{102, 152, 153}, алюминийтриалкилы¹²⁰, алюмогидриды щелочных металлов^{102, 143–145, 152}, карбиды щелочноземельных металлов¹⁵¹, амилнатрий¹⁴⁸, некоторые металлы и их смеси (La, Ce, Nd, Th, U)¹⁵³. Катализатор, приготовленный пропиткой синтетического алюмосиликата раствором CrO_3 , при обработке воздухом при температуре $> 300^\circ$, содержал в основном Cr^{6+} и был неактивен¹⁰³. При 350° Cr^{6+} частично переходил в Cr^{3+} , а при $480\text{--}500^\circ$ отношение $\text{Cr}^{6+} : \text{Cr}^{3+}$ было равно 3,2—1,55¹¹⁸ и катализаторы были наиболее активны. При температурах $> 600^\circ$ это отношение снижалось, и активность контактов снова падала. Повышение температуры активации с 450 до 600° вызывало снижение молекулярного веса полимера^{118, 154}. При пропитке алюмосиликата раствором нитрата хрома активацию проводили при более высокой температуре ($550\text{--}600^\circ$) и большей объемной скорости воздуха^{103, 118}. Оптимальная концентрация катализатора 2—3%.

Методом электронного парамагнитного резонанса показано, что в алюмохромовых катализаторах, содержащих менее 3—4% окиси хрома, микрокристаллики Cr_2O_3 состоят из 3—4 связанных с носителем атомных слоев, причем в поверхностном слое микрокристаллов находится значительное число ионов Cr^{3+} ¹⁵⁵.

С ростом молекулярного веса олефина снижается температура реакции и падает молекулярный вес полимера. Оптимальная температура реакции для этилена $150\text{--}180^\circ$, для пропилена 105° ^{107, 118–120}. С повышением температуры полимеризаций этилена с 110 до 170° молекулярный вес полимера снизился с 100 000 до $\sim 25\,000$ ¹⁰⁷, а выход его уменьшился в 1,6 раза^{118, 154–159}. С повышением давления в интервале $6\text{--}60$ атм и выход и молекулярный вес полимера повышались^{107, 118, 154}.

Окислы Mo и W, отложенные на Al_2O_3 , и окись W на активированном угле были активны в превращении пропилена в смесь изогексенов^{73, 105}. Над катализатором $\text{MoO}_3\text{—Al}_2\text{O}_3$ изобутилен превращался

при 200° в димеры и тримеры, а при 300—450° претерпевал полимеризацию с последующей дегидроциклизацией продуктов реакции¹⁶⁰. Этилен полимеризовался в твердые полимеры над катализатором гидроформинга, над MoO_3 , отложенной на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1:4)^{161–165}, TiO_2 , ZrO_2 ¹⁶⁶ или на алюмосиликате¹⁶⁷. При 75—325° и давлениях до 350 атм образуются полимеры с молекулярным весом до 50 000. Предварительная обработка Мо-контакта ацетиленом предотвращает коксообразование и удлиняет срок службы¹⁶⁸. Процесс протекает в паровой фазе или в среде разбавителя¹⁴⁶. Понижение давления в интервале 55—70 атм и повышение температуры в пределах 100—400° способствует увеличению выхода жидких продуктов. Уже при 320° образуются почти исключительно жидкие полимеры¹⁶⁹. Катализаторы на основе окислов Мо, W и U обрабатываются водородом и активируются добавками Li, Na, CaH_2 ¹⁰² или CaC_2 ¹⁷⁰, которые восстанавливают катализатор, удаляют контактные яды¹⁵² и непосредственно участвуют в реакции^{102, 114}.

Окислы металлов VIII группы. Окислы Pd и Fe. Для получения высокомолекулярных полимеров этилена применялся катализатор окись Pd на алюмосиликате, активированный H_2 при температуре выше 600°¹⁷¹, а также окислы Fe на алюмосиликате, активированные воздухом при 510°¹⁷².

Закись никеля не вызывала полимеризации этилена^{173, 174} и бутена-1¹⁷⁵ при 270—300°. При 330° и 49 атм этилен в присутствии контакта $4\text{NiO} - 2\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}$ разлагался со взрывом. При 500—515° из газопиролиза получены следы жидких полимеров. В этих условиях над окисью Со образовывались сажа, H_2 и CH_4 ⁹. Закись никеля, нанесенная на силикагель^{176–178}, силикатное стекло¹⁷⁹, кизельгур^{174, 180–183}, активированный уголь^{174, 184}, двуокись тория¹⁸⁵ и синтетический алюмосиликат^{173, 177, 178, 181, 184, 186–189}, проявляла активность. Наиболее ранние работы в этой области принадлежат А. И. Соколову и его сотрудникам (см.¹⁷⁷). Полимеризация этилена в присутствии NiO на различных носителях подробно исследована Эйдузом и Казанским и сотрудниками^{175, 177, 190–198}. При нанесении NiO на технические образцы силикагеля путем осаждения или пропитки растворами солей Ni получались неактивные контакты^{177–190}. Исключение составлял катализатор NiO-силикагель (КСК), на котором шла димеризация этилена (на 20—30%) и его полимеризация в жидкие продукты (на 7—11%). Технические силикагели содержат в качестве примеси до 1,5% Al_2O_3 ^{199, 200}, чем, по-видимому, и обусловлена активность катализатора, которая, однако, быстро понижалась¹⁹⁰. Действительно, небольшая добавка Al_2O_3 оказывала сильное промотирующее действие на NiO-силикагель (КСК)-контакт в реакции полимеризации как при атмосферном давлении^{177, 191}, так и при 135 атм¹⁷⁶. Избирательность действия NiO-силикагель (КСК)-катализатора, промотированного Al_2O_3 , в отношении реакции димеризации этилена, значительно возрастала при добавке окислов Cu, Ag, Zn, Ba и Mn; добавка окислов Ag, Ca и Ba снижала общую активность контакта, а окислов Ag, Ca и Mg — резко снижала его стабильность. Добавка окислов Cu, Zn, Mn, Mg, Th не влияла на активность^{176, 192}.

Закись никеля на синтетическом алюмосиликате — наиболее активный и стойкий катализатор в реакции полимеризации и сополимеризации олефинов при температурах от комнатной до 300° и давлениях 1—40 атм^{177, 181, 184, 186, 187, 193, 201}. Оптимальное содержание NiO 4%^{173, 177, 201}. При 275—300°, атмосферном давлении и времени контакта 2,5 сек этилен над этим контактом преимущественно димеризовался¹⁹⁴. Скорость полимеризации уменьшалась с увеличением молекулярного веса

олефина^{181, 187}. В смеси с равным объемом H_2 этилен при 40° и 20 атм превращался на 97% в смесь истинных полимеров от бутенов до додеценов и высших полимеров²⁰¹, пропилен в смеси с пропаном при 70—93° и 41 атм давал жидкий полимеризат с выходом, прямо пропорциональным концентрации пропилена. При полимеризации олефинов в присутствии разбавителей срок службы катализатора удлиняется в несколько раз²⁰¹. Водород действует как разбавитель только при сравнительно низких температурах. При 260—270° H_2 способствует полимеризации¹⁸⁶. Над пропиточным катализатором NiO — алюмосиликат этилен в зависимости от давления при оптимальной температуре 275° образовывал в качестве главного продукта либо димер (при атмосферном давлении), либо жидкие углеводороды (при 30 атм)¹⁹⁷. Повышение давления до 30 атм и температуры до 275° способствовало образованию жидких углеводородов. Жидкий полимеризат этилена, полученный при 275° под повышенным давлением, состоял на ~16—32% из гексенов, на ~18—23% из октенов, на 25—35% из высших углеводородов и содержал 12—24% фракций «нечетных» полимеров (углеводородов C_5 , C_7 и C_9) и 4—11% полутвердого остатка с т. кип. >300°¹⁹⁸. При этом основными формами полимерных углеводородов были 3-метилалкены-2; в меньших количествах найдены 2-метилалкены, диметилалкены, соответствующие алканы¹⁹⁸. При атмосферном давлении получался главным образом димер бутен-2 и в небольших количествах жидкие углеводороды, в состав которых входило ~45% гексенов, ~15% октенов, ~15% «нечетных» полимеров и ~25% высших углеводородов, содержащих наряду с 3-2-метилалкенами-2 большое количество α -олефинов¹⁹⁶. Над катализатором NiO — кизельгур газообразные олефины полимеризовались при 1—45 атм и 0—140°^{174, 178—183, 202—204}. Активность этого катализатора связана с обезвоживанием в процессе активации. При 55—70 атм и 100—180° над катализатором NiO на активированном угле, предварительно восстановленном H_2 или активированном $NaNH$ или $LiBH_4$, этилен полимеризовался в среде разбавителя в твердые полимеры^{169, 170, 205, 206}.

Итак, окислы металлов II—VIII групп обладают слабыми полимеризующими по отношению к олефинам свойствами. При нанесении их на носители (окислы металлов, алюмосиликаты) получают активные катализаторы, причем реакция полимеризации может идти с образованием либо низко-, либо высокомолекулярных полимеров. Над природными и синтетическими алюмосиликатами наиболее интенсивно полимеризуются изоолефины (изобутилен) в широком интервале температур и давлений. С олефинами нормального строения реакция идет в более жестких условиях, а с этиленом не идет вовсе. Состав продуктов реакции аналогичен составу полимеризатов, получаемых в присутствии кислот. Над катализаторами на основе окислов переходных металлов с алюмосиликатами в качестве носителя главным образом полимеризуются олефины нормального строения и интенсивнее всего этилен. Низкомолекулярная полимеризация олефинов протекает с образованием полимеров, кратных исходному олефину. Образование высокомолекулярных полимеров происходит над этими катализаторами, активированными водородом или специальными активаторами, при повышенных температурах и давлениях, в то время как в присутствии алюмосиликатов высокомолекулярная полимеризация идет при атмосферном давлении и ~—80°. Над NiO -катализаторами процесс полимеризации этилена можно направить в сторону либо преимущественного образования димера, либо в сторону образования высокомолекулярных полимеров.

II. ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ОЛЕФИНОВ

В присутствии окислов металлов олефины могут изомеризоваться с перемещением двойной связи или с изменением углеродного скелета, а также претерпевать *цис-транс*-изомеризацию. Эти процессы обратимы, и в зависимости от условий и характера окисла протекают одновременно или избирательно²⁰⁷.

1. Окислы металлов — диэлектрики

Оксид алюминия катализирует смещение двойной связи в олефинах, образующихся при дегидратации спиртов^{27, 208–214}. Из бутанола-1 над тщательно очищенной Al_2O_3 получался лишь бутен-1²¹⁵; бутен-2 образовывался при наличии в ней примеси кислотного характера, а также с повышением температуры^{213, 216, 217}, причем выше 400° получался также изобутилен^{17, 208, 218–220}. *n*-Амиловый²²¹ и *i*-амиловый^{222–225} спирты превращались при $150–400^\circ$ в смесь пентенов, отличавшихся положением двойной связи. При дегидратации ряда высших спиртов^{14, 226–229} по одним данным происходило смещение двойной связи и скелетная изомеризация, а по другим^{19, 224, 229–231} вообще не наблюдалось изомеризации или происходило только перемещение двойной связи. Над Al_2O_3 , активированной при 450° , быстро шла изомеризация *n*-бутенов^{16, 17, 232}, пентена-1 в пентен-2^{23, 233}, а над Al_2O_3 , активированной HF, шла и скелетная изомеризация^{23, 234}. Равновесный состав изопентенов достигался при $250–400^\circ$ в течение ~ 12 часов^{233, 235–237}. Смещение двойной связи в гексенах разного строения протекало при 80° ²³⁷. При температурах $190–440^\circ$ шла и скелетная изомеризация, хотя равновесия при этом не достигались^{14, 226, 238}. В ряде работ приведен вычисленный и найденный на опыте равновесный состав гексенов при $100–480^\circ$ ^{14, 234, 238, 239}. Неогексен не реагировал вовсе²²⁷. Оксид алюминия, обработанный HCl или HF^{22, 207, 234, 238, 240–242} или содержащая кислотные добавки (сульфат аммония, кизельгур)²²⁶, вызывала в интервале $190–340^\circ$ изомеризацию ряда олефинов $C_6–C_{16}$; шли в заметной степени реакции крекинга и полимеризации. Как правило, *n*-олефины превращались в монометилзамещенные изомеры с метильной группой по месту двойной связи и далее в диметилзамещенные изомеры, причем вторая метильная группа становилась преимущественно в β -положение относительно первой. В некоторой степени наблюдалось перемещение двойной связи и метильной группы к центру основной углеродной цепи. В случае олефинов $C_{12}–C_{16}$ происходила изомеризация ди- и триметилзамещенных изомеров в монометилзамещенные. Перемещение двойной связи к середине молекулы в олефинах наблюдалось над Al_2O_3 на пемзе при $330–380^\circ$ ²⁴³, $\gamma-Al_2O_3$, содержавшей металлический Na, при $0–100^\circ$ ²⁴⁴ и Al_2O_3 , обработанной HF, при $300–600^\circ$ ²⁴⁵. В этих же условиях Al_2O_3 способна вызвать скелетную изомеризацию *n*-олефинов^{246, 247}.

Двуокись кремния в виде технического силикагеля способствовала уже при 200° установлению равновесия *n*-бутенов^{27, 238} с частичным образованием изобутилена и амиленов³³. Повышение температуры до 380° вызывало скелетную изомеризацию. Гексен-1²², *транс*-4-метилпентен-2; 3,3-диметилбутен-1; 3-метилпентен-2 и 4-метилпентен-1²²⁶ не изомеризовались над силикагелем при $300–340^\circ$; однако последний приобретал заметную активность при обработке его HCl²² или при облучении быстрыми нейтронами²⁴⁸. Равновесие при реакции смещения двойной связи в олефинах типа $RR'C=CH_2$ и $RCH=CR'R''$ достигалось уже при 25° и тем быстрее, чем больше отношение силикагеля к олефи-

ну^{226, 249}. Октен-1 превращался над SiO_2 при 400° в основном в смесь метилгептенов²⁵⁰.

Алюмосиликаты. Глины проявляли изомеризирующее действие при дегидратации над ними изобутилового спирта²⁵¹. Над контактом глина — инфузорная земля из бутанола-1 получался только бутен-2²⁵², над гумбрином и асканитом при $400\text{--}450^\circ$ — смесь трех бутенов^{253, 254}, а над бентонитом и учкекенской глиной — смесь *n*-бутенов^{255, 256}. В присутствии глуховской глины и флорида *n*-бутены, разбавленные водяным паром с целью подавления полимеризации, превращались при 294° в изобутилен на 6—7%²⁵⁷. Гексен-1 превращался при $260\text{--}335^\circ$ над активированной глиной в метилпентены^{258, 259}. При дегидратации над флоридом при $300\text{--}385^\circ$ 4-метилпентанола-2 и гептанола-2 получалась смесь изомерных гексенов, соответственно гептенов, отличавшихся положением двойной связи²²⁴. 3,3-Диметилбутен-1 и 4,4-диметилпентен-2 претерпевали при $160\text{--}170^\circ$ необратимую изомеризацию соответственно в 2,3-диметилбутен-2 и 2,3-диметилпентен-2²⁶⁰.

Пермутит вызывал при 400° скелетную изомеризацию бутиленов и амиленов²⁶¹, а при 335° — гексенов²².

На **андалузите** при $300\text{--}550^\circ$ пентен-1 превращался в основном в пентен-2 и только в небольшой степени в метилбутены²⁶².

На **боксите**, активированном при 700° , устанавливалось равновесие *n*-бутенов при $250\text{--}550^\circ$, когда исходили из смесей разного состава^{220, 263—265}.

Синтетические алюмосиликаты вызывали изомеризацию олефинов^{29, 75, 77, 263, 266—270}. Перемещение двойной связи в *n*-бутенах протекало с большой скоростью уже при $100\text{--}150^\circ$; равновесие между *n*-бутенами легко устанавливалось при $270\text{--}500^\circ$. При $400\text{--}600^\circ$ образовалось до 40% изобутилена при одновременном протекании полимеризации и крекинга^{75, 77, 267}. В этих же условиях шла и обратная реакция изомеризации изобутилена в *n*-бутены без достижения равновесия. Стереоспецифическая изомеризация бутена-1 в бутен-2 отмечена при $65\text{--}66^\circ$; при малых степенях превращения в основном образовывался неустойчивый *цис*-бутен-2. Облучение катализатора γ -лучами или нейтронами снижало его активность, но не влияло на стереоспецифичность²⁷¹. *n*-Пентены при 400° более чем на 50% переходили в метилбутены⁷⁵. Определен равновесный состав пентенов^{77, 267, 272} и гексенов^{22, 240} при разных температурах. В результате реакции перераспределения водорода^{207, 241, 273, 274} при изомеризации олефинов $\text{C}_6\text{--}\text{C}_8$ насыщались наряду с устойчивыми и термодинамически неустойчивые изомеры. Превращения *n*-олефинов над синтетическим алюмосиликатным катализатором исследованы в работе²⁴⁰.

Из других металлосиликатов силикаты магния ($2\text{Mg} \cdot \text{SiO}_2$) и цинка ($2\text{ZnO} \cdot \text{SiO}_2$) способствовали превращению пентена-1 при $300\text{--}500^\circ$ в смесь пентена-2,2- и 3-метилбутенов-1²⁶², причем силикат магния был активнее силиката цинка, а последний активнее андалузита.

2. Окислы металлов — полупроводники

Окислы металлов II группы. Окись бериллия вызывала при 450° перемещение двойной связи и скелетную изомеризацию. Гептен-1 преимущественно превращался в метилгексены^{250, 275}. Активированная *гидроокись магния* изомеризовала при 100° и 14 атм бутен-1 в бутен-2 на 90—95% при одновременном образовании жидких углеводородов. В этих условиях изомеризовались и амилены²⁷⁶. Над *окисью кальция* происходит смещение двойной связи в бутенах при 600° ^{232, 264, 265}. *Окись*

цинка была неактивна при температурах ниже 450° ^{93, 277–279}, в интервале $450–650^{\circ}$ вызывала смещение двойной связи в олефинах, а выше 650° — реакции дегидрирования и распада²⁷⁹. Добавка к ZnO 1% Ga^{3+} не влияла заметно на ее каталитические свойства, а добавка 1% Li^{+} полностью их подавляла.

Окислы металлов IV группы. Над двуокисью тория бутен-1 сам по себе или в момент образования из бутанола-1 изомеризовался в бутен-2 при 385° ; одновременно происходили полимеризация и распад^{232, 233, 280}. Аналогично идет изомеризация гексенов и гептенов^{232, 233}. При $332–555^{\circ}$ над окислами тория и циркония *n*-олефины превращались в изоолефины^{246, 281}.

Окислы металлов V группы. Над трехокисью ванадия, отложенной на Al_2O_3 (1 : 10), при $400–480^{\circ}$ происходило взаимное превращение гептена-1 и гептена-2 без изменения углеродного скелета²⁸².

Окислы металлов VI группы. Над черной окисью хрома (Cr_2O_3) при $250–260^{\circ}$ бутен-1 переходит в бутен-2 примерно на 80%²⁸³. При получении ароматических углеводородов из олефинов изостроения над окисью хрома (Cr_2O_3) при 474° происходила предварительная изомеризация последних в *n*-олефины^{14, 284}. Окислы хрома могут быть отложены на носителе (алюмосиликате)^{232, 233, 285}.

Оксид молибдена вызывала смещение двойной связи в гексенах при 400° и 140 атм. Скелетной изомеризации не наблюдалось^{286, 287}.

Окислы металлов VII группы. Окислы марганца на Al_2O_3 смещают двойную связь в изоамиленах²³³.

Окислы металлов VIII группы. Закись никеля в значительной степени способствует полимеризации и распаду, вследствие чего не может рассматриваться как эффективный катализатор изомеризации олефинов^{9, 233, 278}. При нанесении NiO на Al_2O_3 ²³³ или алюмосиликат получался активный катализатор реакции смещения двойной связи в *n*-бутенах при 270° и скелетной изомеризации полимеров этилена при 275° ¹⁹⁸. Катализатор NiO — стекло изомеризации бутенов не вызывал¹⁷⁵. Активность NiO , содержавшей Cr_2O_3 , находилась в прямой зависимости от содержания Cr_2O_3 и обуславливалась наличием новой фазы — хромата никеля²⁷⁸.

Окислы кобальта и железа на окиси алюминия при $300–370^{\circ}$ вызывали перемещение двойной связи в изоамиленах²³³.

Таким образом, в реакции изомеризации олефинов наиболее активны окислы металлов II—VIII групп, обладающие свойствами диэлектриков. Реакция протекает над ними с достижением равновесия в широком интервале температур от комнатной до 500° . Ниже 150° идет только *цис-транс*-изомеризация и смещение двойной связи к середине молекулы. Последняя реакция наиболее легко протекает в случае изоамиленов с боковой цепью около двойной связи. В интервале $250–500^{\circ}$ идет также скелетная изомеризация. Над Al_2O_3 скелетная изомеризация олефинов C_5 и выше практически достигает равновесия, в то время как над алюмосиликатами этого не происходит из-за протекания реакции перераспределения водорода, в результате которой частично образуются продукты гидрирования термодинамически неустойчивых олефинов. Скелетная изомеризация над окислами металлов — диэлектриками — идет ступенчато: олефины нормального строения превращаются в монометилзамещенные изомеры преимущественно с боковой метильной группой у двойной связи, а затем образуются и диметилзамещенные. Для высших углеводородов характерен процесс «выпрямления» углеродной цепи, протекающий, однако, с небольшой скоростью. Изомерные превращения с меньшей скоростью идут с 2- и 3-метилалкенами и 2,3- и 2,4-

диметилалкенами, содержащими двойную связь у третичного атома углерода.

Над окислами металлов II—VIII групп — полупроводниками — протекает лишь реакция перемещения двойной связи в олефинах C_4 — C_8 при 300 — 650° , иногда под давлением до 140 атм. В качестве изомерирующих катализаторов окислы металлов II—IV групп могут быть применены без носителя, а окислы металлов VI—VIII групп — лишь на носителях (Al_2O_3 , алюмосиликаты), поскольку сами они вызывают сильное разложение и полимеризацию олефинов.

III. РАЗЛОЖЕНИЕ ОЛЕФИНОВ

Разложение олефинов над окислами металлов может идти с разрывом связей $C-C$ и $C-H$ одновременно, что характерно для высокотемпературного распада, мало зависящего от структуры молекулы в отношении состава конечных продуктов реакции (каталитический крекинг). Этот вид реакций применим для производства высокооктановых моторных топлив^{288, 289} и низших олефинов C_3 — C_4 , служащих сырьем для промышленного нефтехимического синтеза²⁹⁰. Другой вид распада олефинов, применяемый для получения чистых олефинов, например изобутилена^{291–195}, наступает при разрыве $C-C$ -связей и является как бы обратным процессом полимеризации — деполимеризацией²⁸⁷. Это — низкотемпературное разложение, характер продуктов которого определяется строением и молекулярным весом исходного олефина. Еще Лебедев и Коблянский показали, что полимеризация олефинов над фторидом, начиная уже с $\sim 200^\circ$, осложняется деполимеризацией образующихся полимеров^{45, 46}.

A. Каталитический крекинг

1. Окислы металлов — диэлектрики

Оксид алюминия и двуокись кремния в отдельности мало активны в реакции крекинга олефинов^{23, 296, 297}. Обработка окиси алюминия HF ²³ или HCl ²⁴², а также добавка уже сотых долей процента Al_2O_3 к SiO_2 ^{240, 296, 297} приводили к получению высокоактивных катализаторов крекинга. Активны и природные глины^{258, 298}.

Над синтетическими алюмосиликатами олефины разного строения и молекулярного веса крекируются при 350 — 450° с образованием углево-

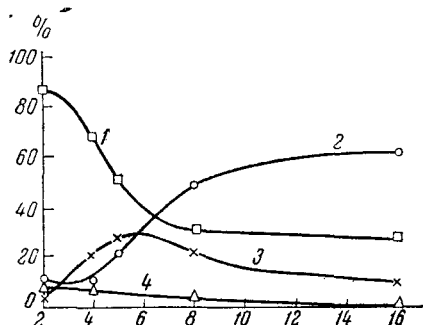


Рис. 1. Распределение продуктов превращения n -олефинов при 400° и объемной скорости $6,8$ мол/л катализатора в час в зависимости от молекулярного веса: 1 — неизменный олефин, 2 — продукты крекинга с т. кип. ниже, чем у исходного олефина, 3 — продукты полимеризации, 4 — коксообразование. По оси ординат — доля олефина, претерпевшего превращение; по оси абсцисс — число атомов C в молекуле исходного олефина.

родов C_1 — C_4 и жидких продуктов, состоявших из олефинов, ароматических и предельных углеводородов^{75, 77, 266, 267–269, 299–302}. Зависимость степени превращения олефинов нормального строения от молекулярного веса над синтетическим алюмосиликатным катализатором при 400° приведена на рис. 1.

2. Окислы металлов — полупроводники

Над окисью цинка, содержащей 1% Ga, бутен-1 при 615° в атмосфере азота подвергался интенсивной дегидрогенизации и распаду с образованием C_4H_6 , C_3H_6 и C_2H_4 в отношении 2 : 2 : 1²⁷⁹. В этих условиях изобутилен не подвергался никаким изменениям, а 3-метилбутен-1 и 2-метилбутен-2 претерпевали дегидрогенизацию и деметилирование.

Окислы никеля и кобальта при 500—515° вызывали распад олефинов C_2 — C_4 до метана и угля⁹.

Б. Низкотемпературное разложение

В отличие от каталитического крекинга, низкотемпературное разложение протекает при 150—200°, причем в реакцию вступают олефины только определенной группы и только над алюмосиликатами³⁰³.

Флоридин, глины деполимеризуют полимеры олефинов при невысоких температурах^{36—39, 304}. Для полимеров изобутилена и изоамиленов реакция начинается уже при 50° и интенсивно протекает при 50—250°^{41, 43—46, 305}. Одновременно идет полимеризация мономеров и димеров и, частично, перераспределение водорода. С повышением молекулярного веса деполимеризация идет легче. Диизобутилен наиболее устойчив, тогда как триизобутилен распадается практически нацело на диизобутилен и изобутилен^{296, 305, 307}. Деполимеризация димеров изобутилена и его сополимеров с *n*-бутиленом проводилась над глиной^{308, 309} и вольской опокой³¹⁰, причем выход изобутилена возрастал с повышением температуры от 200 до 428°.

Синтетические алюмосиликаты в реакции деполимеризации диизобутилена были в одних случаях более³¹⁰, а в других — менее активны, чем природные глины^{308, 309}. Триизобутилен при 367° на 70% деполимеризовался в изобутилен²⁹⁹. Низкотемпературному распаду подвергаются лишь олефины с двумя или несколькими боковыми алкильными группами в β -положении по отношению друг к другу^{303, 310}.

Итак, над алюмосиликатами олефины C_2 — C_{12} при 350—500° крекируются с разрывом главным образом связей C—C. Одновременно протекают реакции изомеризации, ароматизации, полимеризации и перераспределения водорода. Легкость распада возрастает с повышением молекулярного веса олефина и температуры реакции. Изоолефины легче вступают в эту реакцию, чем их изомеры нормального строения. При 150—250° происходит распад олефинов с боковыми алкильными группами в β -положении по отношению друг к другу, причем с тем большей легкостью, чем больше этих боковых групп в молекуле. Окислы Al_2O_3 и SiO_2 даже при 300—450° неактивны в реакции крекинга олефинов. Однако они приобретают активность при обработке минеральными кислотами (HF, HCl). Исследованные окислы металлов — полупроводники вызывают распад олефинов при более высоких температурах (~500—600°).

IV. РЕАКЦИЯ ПЕРЕРАСПРЕДЕЛЕНИЯ ВОДОРОДА

Образование предельных углеводородов происходит при полимеризации^{11, 12, 28, 58, 74}, изомеризации^{207, 241, 273, 274} и крекинге^{75, 77, 258, 262, 266—269, 298, 299, 301, 311—313} олефинов над алюмосиликатами. Реакция иногда используется для улучшения антидетонационных свойств и стабилизации топлива^{290, 314—319}.

1. Окислы металлов — диэлектрики

Ни *окись алюминия*, ни *силикагель* не активны в реакции перераспределения водорода в олефинах. Al_2O_3 , активированная HCl , активный катализатор облагораживания высоконепредельных бензинов^{320, 321}.

Алюмосиликаты. Над *флоридином* образуются предельные углеводороды при деполимеризации диамиленов⁴¹. Из крекинг-бензина при 260° над активированной глиной образовались парафиновые углеводороды^{258, 311, 322–324}. Над *синтетическими алюмосиликатами* реакция протекала при 300–400° с бутенами³²⁰, а при 250° — с октен-1 и 2-этилгексен-1³²⁴. Реакция идет селективно^{267, 301, 311, 324} и наиболее легко в случае олефинов, имеющих третичный атом углерода при двойной связи, причем донорами водорода служат либо углеводороды, превращающиеся в коксообразные продукты уплотнения^{207, 301, 311, 325, 326}, либо нафтенy³²⁰. Молекулярный водород, как и азот, действовал как разбавитель^{207, 267}. Перераспределение водорода между нафтенами и олефинами протекало при 300–400° наиболее интенсивно на катализаторе, содержащем 75% SiO_2 ³²⁰. Изоолефины насыщались значительно быстрее, чем олефины нормального строения. Образование кокса происходило главным образом за счет олефина.

2. Окислы металлов — полупроводники

При дегидратации этанола над *двуокисью титана* при 360–400° образовывалось до 20–50% этана³²⁷. *Окислы хрома*, отложенные на Al_2O_3 , не активны даже при 400°²⁶⁷. В продуктах полимеризации этилена при 275° и 1–30 атм над NiO -алюмосиликатным катализатором содержалось до ~ 50% предельных углеводородов преимущественно изо-строения¹⁹⁸.

Из данных, приведенных в настоящем разделе, видно, что перераспределение водорода в олефинах или между олефинами и нафтенами протекает в основном в присутствии алюмосиликатов. Эта реакция имеет важное значение для облагораживания непредельных бензинов и лучше всего идет при 250–450° и 1–8 атм. Наиболее легко насыщаются олефины с третичным атомом углерода при двойной связи, вследствие чего в продуктах реакции происходит накопление изопарафинов, что приводит к улучшению антидетонационных свойств бензинов.

V. ГИДРИРОВАНИЕ ОЛЕФИНОВ, ОРТО-ПАРА-ВОДОРОДНОЕ ПРЕВРАЩЕНИЕ И ДЕИТЕРОВОДОРОДНЫЙ ОБМЕН

На окислах металлов протекает ряд реакций, характерных для металлов: гидрирование, обмен $\text{H} - \text{D}$ и *о-р*- H_2 -превращение. На металлах эти реакции, по-видимому, протекают на окисных пленках^{328, 329}. Гидрирование над окисными катализаторами происходит при 250–500°, когда возможно частичное восстановление окисла до металла. Поэтому трудно судить, обязана ли гидрирующая активность металлу или окислу. Реакции *о-р*-водородного превращения и дейтерообмена идут над окислами при температурах от –200 до 0°, когда восстановление окисла до металла исключено.

А. Гидрирование олефинов

Из окислов металлов I группы гидрирующей активностью обладает *окись меди*, над которой из этилена и H_2 при 180° и 60 атм получен этан с небольшой примесью метана. Триметилэтилен практически нацело перешел в изопентан при 300° и 100 атм³³⁰.

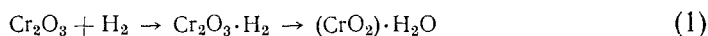
Окислы металлов II группы ZnO и MgO были неактивны при 400° и атмосферном давлении³³¹. ZnO дезактивируется небольшими количествами воды и активируется длительным нагреванием в вакууме при 450° . Наряду с гидрированием шли полимеризация и разложение³³². Облучение ZnO γ -лучами снижало ее гидрирующую активность³³³.

Окислы металлов III группы. Над окисью алюминия, активированной при 400 — 800° , этилен гидрировался в этан при 500° на $\sim 80\%$ ³³⁴. SiO_2 дезактивирует Al_2O_3 . Гидрирующая активность Al_2O_3 объясняется деформированием ее поверхности обезвоживанием при нагревании^{335—341}. Однако ввиду высокой температуры возможен полуконтактный характер гидрирования, т. е. без активации H_2 -катализатором³³⁹.

Окислы металлов IV группы. Над двуокисью титана гидрирование этилена при 300 — 400° протекало с небольшой скоростью^{327, 331}.

Окислы металлов V группы. Над трехокисью ванадия, нанесенной на Al_2O_3 , идет на 80 — 98% гидрирование изобутилена, гексена-1, октена-1 при 300 — 400° и одновременной изомеризации^{342—346}.

Окислы металлов VI группы. Над аморфной окисью хрома гидрирование олефинов^{342, 343, 347} протекало при 350 — 400° и 1 — 49 атм, а над хорошо очищенной Cr_2O_3 — при 200 — 350° ³⁴³. Кристаллическая Cr_2O_3 была неактивна^{348, 349}. Добавка калия и обработка Cr_2O_3 воздухом снижали активность²⁸⁵. Активирующее действие оказывала обработка водородом, что приписывали частичному восстановлению по уравнению³⁵⁰:



Над катализатором $MnO - Cr_2O_3$ этилен гидрировался при интенсивном разложении при 184° ³⁵¹. Над $Cr_2O_3 - Al_2O_3$ -катализатором гидрирование шло на 94% при 200° ^{334, 352}; скорость гидрирования смеси *n*-бутенов над этим катализатором выражалась уравнением³⁵³:

$$W = kP_{H_2} P_{C_4H_8}^{0,5} \quad (2)$$

Катализатор, приготовленный на основе MoO_3 из никельмолибдата аммония, был очень активен, что обязано образованию металлического никеля. Катализатор, приготовленный из фосфомолибдата и парамолибдата аммония, имел невысокую активность³⁴⁷. Гидрирование этилена над MoO_3 -алюмосиликатным катализатором при 150 — 350° и давлении 50 — 400 мм рт. ст., по-видимому, протекало по радикально-цепному механизму и при больших глубинах превращения тормозилось образованием полимеров этилена^{354, 355}.

Окислы металлов VIII группы. Над закисью никеля гидрирование этилена в этан протекало при 130 — 140° и 60 атм со значительным разложением³³⁰.

Б. *o-p*-Превращение водорода

Реакция протекала при 20 — $86^\circ K$ и давлении $\sim 1,05$ атм над GdO , CeO , NiO ; 2% парамагнитной Fe_2O_3 на пористом стекле, Fe_3O_4 , 20% Cr_2O_3 на Al_2O_3 , 15% парамагнитной $Fe_3O_4 + 9,3\%$ Cr_2O_3 на Al_2O_3 , MnO_2 ^{356, 357}, ZnO ^{358—360}. Из окислов железа наиболее активной при -195° была антиферромагнитная α - Fe_2O_3 ³⁶¹. Еще большей активностью обладали гидроокиси некоторых элементов с недостроенной 4-*f*- (гидроокиси Pg , Gd , Tb , Dy) и 3*d*-электронной оболочкой (гидроокиси Cr , Mn , Fe , Co , Ni)³⁶², что объясняется разбавлением парамагнитных ионов. Концентрирование этих ионов в Cr_2O_3 , NiO_3 , Fe_2O является причиной антиферромагнетизма и снижения каталитической активности.

В. Дейтероводородный обмен

1. Окислы металлов — диэлектрики

Оксид алюминия. Над активированной нагреванием $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ Н — D-обмен протекал в интервале температур от -124 до $+200^\circ$ ^{334, 337, 362}, причем активность определялась степенью обезвоживания. Добавка натрия к Al_2O_3 не способствовала³⁶³, а добавка NaN ³⁶⁴ или облучение γ -лучами, α -частицами и нейтронами³⁶⁵ способствовали Н — D-обмену. Адсорбция и дейтерообмен протекали при участии двух молекул на одном активном центре³⁶⁶.

В присутствии *синтетических алюмосиликатов* дейтерообмен протекал при $150\text{--}350^\circ$; его скорость зависела от содержания SiO_2 , температур активации и реакции^{334, 367, 368} (рис. 2). При температурах выше

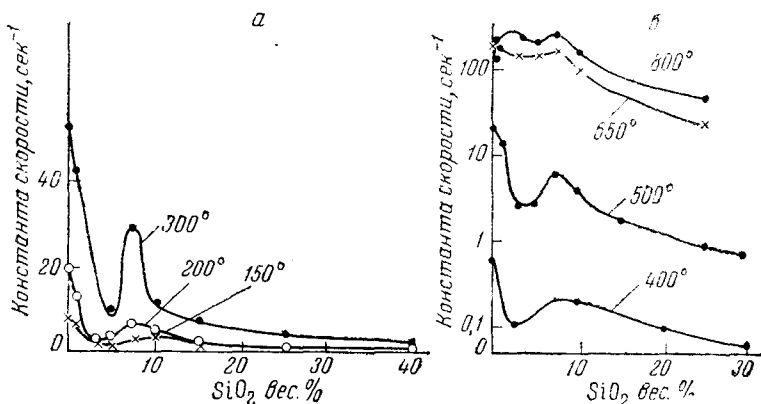
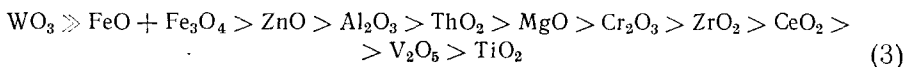


Рис. 2. Зависимость константы скорости реакции дейтероводородного обмена от содержания SiO_2 в алюмосиликате и а — от температуры реакции (температура активации 500°); б — от температуры активации

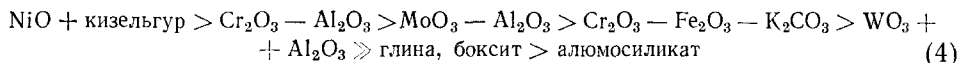
350° наряду с дейтерообменом в значительной степени идут реакции насыщения, полимеризации и крекинга³⁶⁷. Активность силикагеля, кварца и синтетических алюмосиликатов в реакции дейтерообмена при комнатной температуре резко возрастала при облучении их γ -лучами или нейтронами³⁶⁵.

2. Окислы металлов — полупроводники

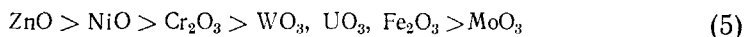
По убывающей активности в реакции дейтерообмена окислы металлов II — VIII групп располагаются в следующий ряд^{4, 350, 358, 359, 369–371}:



То же для окислов на носителях:



Активность окислов, отложенных на алюмосиликате, убывала в ряду:



Дейтерообмен над окислами металлов ускорялся с повышением температуры до 350° и при обработке окислов водородом. Следы воды полностью их дезактивировали. Активность ZnO менялась параллельно изменению проводимости при введении добавок (Li_2O , Al_2O_3 и Ga_2O_3)^{372–374}.

В области температур от -78 до 0° и давлении 10 мм рт. ст. были активны лишь окислы металлов, приблизительно одинаково отстоящие от начала и конца IV периода (Cr_2O_3 ; Co_3O_4 ; NiO), имеющие некоторое, но не слишком большое число, неспаренных d -электронов (рис. 3)³⁷⁵. Низкая каталитическая активность окислов металлов, стоя-

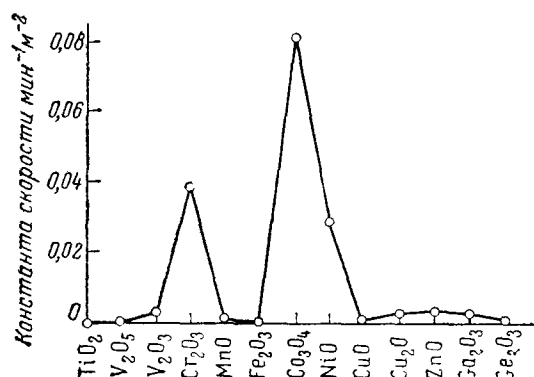


Рис. 3. Активность окислов металлов IV периода в реакции дейтериевого обмена

щих в начале периода, объясняется отсутствием d -электронов. Окислы металлов, стоящих в середине периода, имеют стабильную $3d^5$ структуру, а окислы металлов, расположенных в конце периода, имеют заполненную d -оболочку. Все это обуславливает медленную адсорбцию водорода и, следовательно, низкую каталитическую активность.

VI. ПРИРОДА КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ И МЕХАНИЗМ ПРЕВРАЩЕНИЯ ОЛЕФИНОВ В ПРИСУТСТВИИ ОКИСЛОВ МЕТАЛЛОВ

Каталитическая активность окислов — диэлектриков и окислов — полупроводников в рассмотренных реакциях олефинов различна, что указывает на разную способность активировать $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}-\text{H}$ и $\text{H}-\text{H}$ связи, и, следовательно, на различный механизм каталитического действия. Так, над окислами — диэлектриками изоолефины полимеризуются легче, чем n -олефины; в случае окислов — полупроводников — обратная зависимость. Активность окислов — полупроводников в реакциях изомеризации, крекинга и диспропорционирования водорода меньше, а в реакциях гидрирования, дейтериевого обмена и o - p -превращения водорода выше, чем у окислов — диэлектриков. Это видно из рис. 4*.

Окислы — диэлектрики. Существенны для алюмосиликатов, окиси алюминия и двуокиси кремния — их кислотные свойства^{376–381} и прямая зависимость каталитической активности от кислотности^{28, 29, 297, 381–387},

* Подобный рисунок был приведен ранее³⁸³. Однако там имелись некоторые неточности в масштабе при нанесении кривых. Эти неточности в настоящей работе исправлены и рисунок дополнен кривой зависимости константы скорости изомеризации бутена-1 в изобутилен от содержания SiO_2 в катализаторе.

определяемой титрованием^{29, 388} основаниями в неводных растворах^{376, 377, 389, 390} и по изменению цвета адсорбированных индикаторов³⁹⁰. Алумосиликаты реагируют с растворами карбонатов^{391, 392}, с реактивом Церевитинова, вызывают гидролиз сахарозы³⁹¹ и отравляются при удалении с поверхности иона водорода при обмене на ионы щелочных или щелочноземельных металлов³⁸² или на ион аммония³⁸⁷ и при нейтрализации органическими основаниями^{387, 393, 394}.

Каталитическую активность (кислотность) алумосиликатов приписывают комплексу $(\text{HAlSiO}_4)_x$, находящемуся на поверхности неактив-

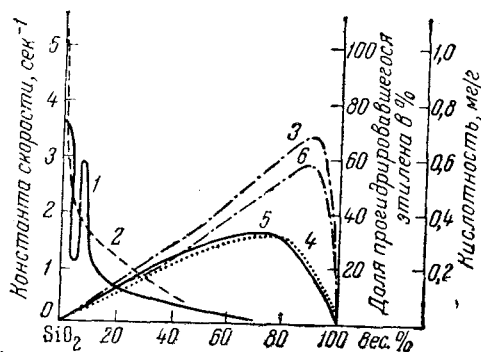
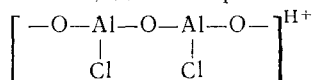


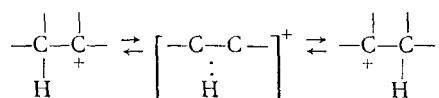
Рис. 4. Зависимость скорости реакции гидрирования этилена при 500° ³³⁴ (1), дейтериеобмена при 300° ($k \times 10$)³³⁴ (2), полимеризации пропилена при 200° ($k \times 10^3$)³⁷⁵ (3), изомеризации бутена-1 в изобутилен при 340° ³²⁰ (4) и перераспределения водорода (5), а также кислотности от содержания SiO_2 в синтетическом алумосиликате (6)

ной двуокиси кремния^{29, 395} и способному выделять протон. Такой комплекс получается в процессе приготовления катализатора при конденсации образующихся при гидролизе гелей алюминия и кремния³⁷⁶. В результате замещения в решетке силиката атомов кремния (координационное число 4, валентность 4) на атомы алюминия (координационное число 4; валентность 3) вокруг атома алюминия создается избыток электронов за счет известной способности атома алюминия приобретать электронную пару с заполнением *p*-орбиты^{29, 376, 381}. В водной среде электронная пара дается водой, причем гидроксильные группы входят составной частью в твердую фазу, что подтверждается результатами изотопного обмена кислорода в H_2O^{18} с алумосиликатами³³⁵. При активации алумосиликатных катализаторов нагреванием происходит обезвоживание поверхности с частичным удалением протонов^{377, 396, 397}. В этом случае активность алумосиликатов, по-видимому, обязана в основном образованию апротонной кислоты Льюиса^{391, 398}. На образование новой фазы в процессе приготовления активных алумосиликатов указывает их получение из неактивных Al_2O_3 и SiO_2 , причем порядок нанесения одного окисла на другой не влияет на активность³⁹⁹. Найдено⁴⁰⁰⁻⁴⁰³, что максимальной активностью обладают катализаторы, содержащие 30% Al_2O_3 и 70% SiO_2 , что отвечает соединению $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$. Образование фазы гидроалумосиликата, близкой к монтмориллониту, в максимальном количестве для образцов $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ при приготовлении алумосиликатов показано и рентгенографически⁴⁰⁴. Высказывалось мнение, что источником протонов в алумосиликатах и некоторых окислах, активированных минеральными кислотами, является адсорбированная на их поверхности кислота^{22, 23}, которая, как было показано на примере Al_2O_3 и HCl , не только адсорбируется окислом, но и вступает с ним во взаимодействие, давая протон^{207, 405}:

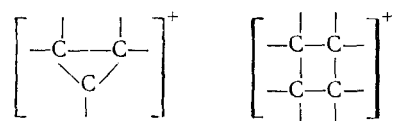


Поскольку алумосиликаты являются кислотами и действуют аналогично сильным минеральным кислотам, для объяснения их каталитического действия предлагался механизм с промежуточным образова-

нием иона карбония (например, ^{23, 29, 75, 77, 267, 297, 396, 406, 407}), предложенный Уитмором для объяснения полимеризации олефинов в присутствии кислот ^{408–415}. В последнее время предложены новые формы карбоний-иона. В структуре π -комплекса протон занимает промежуточное положение между двумя атомами углерода двойной связи в отличие от классической структуры карбоний-иона (или σ -комплекса) с открытым секстетом электронов ^{271, 414–420}. Обе формы могут переходить одна в другую:



В π -комплексе вместо протона может находиться метильная или любая алкильная группа:



Преобладает, однако, мнение, что превращениям олефиновых углеводородов в присутствии кислотных катализаторов более свойственна классическая структура иона карбония ^{418, 421, 422}, что находит подтверждение в сильно отличающихся величинах сродства протона к различным C-атомам двойной связи несимметричных олефинов ^{423–425}.

В ряде работ рассматривается ^{14, 218, 253, 254, 284, 426–428} также молекулярный механизм превращений олефинов в присутствии алюмосиликатов, в основе которого лежат представления Львова ⁴²⁹ о промежуточном образовании алкилциклопропановых углеводородов в процессе химических превращений олефинов и спиртов.

Окислы — полупроводники. Окислы металлов — полупроводники по своим каталитическим свойствам занимают промежуточное положение между переходными металлами и окислами металлов — диэлектриками. Катализ над окислами — полупроводниками протекает в интервале температур, в котором наблюдается заметная подвижность атомов кислорода на поверхности, что, в частности, согласуется с обменом O_2 ¹⁸ с рядом окислов: MgO , Al_2O_3 , Cr_2O_3 ⁴³⁰, ThO_2 ⁴³¹. Это может служить причиной временной недостаточности кислорода на поверхности окисла, вследствие чего изменяется ее электронная структура. В настоящее время каталитическую активность окислов переходных металлов связывают с их полупроводниковой природой и с электронной структурой *d*-оболочки их атомов (например ^{4, 328, 329, 369, 416, 432–434}).

Электронные теории катализа базируются на представлениях зонной теории твердого тела ^{435–438}, которая рассматривает окислы металлов как ионные твердые тела ³⁷⁵, внешние свободные электроны которых принадлежат всему кристаллу и движутся в периодическом поле кристаллической решетки, располагаясь по энергетическим зонам. Наличие свободных электронов на поверхности окислов металлов обязано прежде всего ионным дефектам кристаллической решетки, образующимся в процессе приготовления катализаторов или в процессе реакции вследствие растворения избыточного количества металла или за счет избыточного количества кислорода. В окислах с избытком металла в кристаллической решетке (например, ZnO , CdO , TiO_2 , Al_2O_3 и др. — полупроводники *p*-типа) имеются либо ионы металла в междоузлиях,

либо пустые анионные узлы с эквивалентным числом свободных электронов. В окислах с избытком кислорода (например, NiO , Co_3O_4 , Cu_2O , CoO и др. — полупроводники n -типа) имеются пустые катионные узлы и эквивалентное число дырок. Электронная полупроводимость в полупроводниках n -типа обусловлена электронами, перешедшими с уровней примесей, являющихся донорами, в свободную зону, а в полупроводниках p -типа — положительными дырками, образовавшимися в результате перехода электронов окисла на уровни примесей — акцепторов электронов. Вводя добавки катионов металлов с известной способностью давать или принимать электроны, можно искусственно регулировать электропроводность и каталитическую активность окислов⁴³⁹. По другим данным, введение посторонних катионов к ZnO не меняет электронную структуру ее поверхности, но изменяет гетерогенность поверхности⁴⁴⁰. Образование дефектов происходит лишь на поверхности окислов металлов, так как скорость диффузии дефектов внутрь решетки при температурах катализа имеет высокий температурный коэффициент⁴³². В окислах — полупроводниках третьего типа (например, Cr_2O_3) образование дефектов происходит не за счет присутствия примесей в решетке, поскольку их состав отвечает стехиометрическому, а за счет перехода электронов из заполненной зоны в зону проводимости при их возбуждении^{4, 441} в результате протекания реакции. Важным фактором в образовании структурных дефектов является использование носителя. Так, методом магнитных измерений было найдено, что при нанесении NiO на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ происходит увеличение концентрации дырок в закиси никеля и, следовательно, возрастание ее каталитической активности⁴⁴². Аналогичные результаты получены и для других окислов (Al_2O_3 , MoO_2 ⁴⁴³, ZnO , BeO , Fe_2O_3 ⁴⁴⁴). Все это — так называемые «биографические» дефекты, которые сохраняются при температурах, близких к абсолютному нулю. Дефекты в кристаллической решетке катализатора дополнительно могут создаваться при действии температуры³²⁸, причем равновесная концентрация тепловых и биографических дефектов у реальных кристаллов может по порядку величины соответствовать концентрации активных центров^{445, 446}. Наконец, дефекты могут возникать и исчезать в процессе хемосорбции реагирующих молекул, причем хемосорбированные частицы рассматриваются как примеси, внедренные в поверхность кристалла³²⁸.

Дефекты, независимо от способа возникновения, способны перемещаться по поверхности кристаллической решетки, особенно легко с ростом температуры, вступать во взаимодействие между собой с образованием или исчезновением новых дефектов, поглощаться и соответственно порождаться кристаллической решеткой, и, наконец, локализовать свободные электроны или дырки, выступая в роли адсорбционных центров^{328, 447–450}. Свободные электроны и дырки поверхности кристаллической решетки, участвуя в стадии хемосорбции компонентов реакции, выполняют функцию свободных валентностей³²⁸. Свободные валентности не локализованы в решетке и блуждают по кристаллу, все время, возникая и исчезая. Их равновесная концентрация как в кристалле, так и на поверхности зависит от ряда факторов и прежде всего от природы катализатора и условий процесса; она может искусственно регулироваться путем внешних воздействий (освещение, введение примесей и др.). Свободные валентности катализатора не только участвуют в образовании связей между поверхностью и реагирующими веществами, но и способствуют диссоциации адсорбированных молекул с образованием реакционноспособных поверхностных частиц радикального, ионного или валентноненасыщенного характера, вследствие чего реак-

ции протекают по радикальному⁴⁵¹ или ионному механизму³²⁸. Хемосорбированные частицы могут менять характер своей связи с поверхностью, переходя из одного состояния в другое. Роль катализатора сводится к генерированию за счет свободных валентностей таких поверхностных реакционноспособных частиц^{451, 452}.

ЛИТЕРАТУРА

1. P. B. Weisz, C. D. Prater, K. D. Rittenhouse, *J. Chem. Phys.*, **23**, 1965 (1955).
2. P. B. Weisz, C. D. Prater, K. D. Rittenhouse, Там же, **21**, 2236 (1953).
3. Например, W. Hartman, *Ztschr. Phys.*, **102**, 709 (1936).
4. K. Hauffe, *Advances in Catalysis*, vol. VII, стр. 213; Катализ, Электронные явления, ИЛ, М., 1958, стр. 241.
5. В. Н. Ипатьев, *ЖРХО*, **43**, 1420 (1911); *Ber.*, **44**, 2978 (1911).
6. В. Н. Ипатьев, М. С. Немцов, *Хим. тв. топлива*, **3**, 707 (1932).
7. G. Egloff, R. E. Schaad, *J. Inst. Petr. Techn.*, **19**, 800 (1933).
8. Y. Koyaka, *J. Soc. Chem. Ind. Jap.*, **39**, Suppl. 447 (1936); *C. A.*, **31**, 3773 (1937).
9. Ш. Б. Алиев, Труды Азерб. филиала АН СССР, **55**, 175 (1938).
10. C. L. Thomas, *Ind. Eng. Chem.*, **37**, 543 (1945).
11. Ч. С. Каррыев, Г. М. Панченков, Изв. высших учебн. зав., Нефть и газ, **1960**, № 5, 87.
12. Ч. С. Каррыев, Г. М. Панченков, Там же, **1960**, № 11, 71.
13. В. Н. Ипатьев, *Ber.*, **36**, 2008 (1903).
14. S. Goldwasser, H. S. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 1751, 1762 (1939).
15. I. Shiba, E. Echigo, *J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect.*, **76**, 1046, 1949 (1955); *C. A.*, **50**, 3049 (1956).
16. W. W. McCarthy, J. Turkewich, *J. Chem. Phys.*, **12**, 405 (1944).
17. H. Koch, H. Richter, *Oel u. Kohle*, **40**, 231 (1944).
18. H. J. Waterman, J. J. Leenderise, W. M. Klaringe, *Rec. trav. chim. Pays-Bas*, **54**, 79 (1935).
19. W. G. Appleby, C. J. Dobratz, S. W. Kapranos, *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 1938 (1944).
20. G. Roberti, C. Minervini, *Ricerca Sci.*, **13**, 548 (1942); *C. A.*, **38**, 55 (1944).
21. Г. Гейслер, Пат. СССР 107176 (1957); *C. A.*, **52**, 3400 (1958).
22. R. G. Hay, C. W. Montgomery, J. Coull, *Ind. Eng. Chem.*, **37**, 335 (1945).
23. A. G. Oblad, J. U. Messenger, H. T. Brown, Там же, **39**, 1462 (1947).
24. R. M. Hill, H. G. Codet, Ам. пат. 2417872 (1947); *C. A.*, **41**, 5890 (1947).
25. P. Fotis, мл., D. L. Esmay, Ам. пат. 2829136 (1958); *C. A.*, **52**, 13317 (1958).
26. Я. М. Слободин, *Ж. прикл. химии*, **8**, 35 (1935).
27. В. Жаркова, Б. Молдавский, *ЖОХ*, **17**, 1268 (1947).
28. F. H. Gayer, *Ind. Eng. Chem.*, **25**, 1122 (1933).
29. C. L. Thomas, Там же, **41**, 2564 (1949).
30. A. Mailhe, Renaudie, *C. r.*, **192**, 429, 561 (1931); *C. A.*, **25**, 2682 (1931).
31. H. S. Waterman, J. N. J. Perquin, *J. Inst. Petroleum Techn.*, **12**, 506 (1926); *C. A.*, **21**, 1735 (1927).
32. B. J. Mair, *J. Research Nat. Bureau Stand.*, **34**, 435 (1945).
33. В. Жаркова, Б. Молдавский, *ЖОХ*, **18**, 1675 (1948).
34. D. F. Fink, R. W. Lewis, F. J. Weiss, *Anal. Chem.*, **22**, 851 (1950).
35. Я. Т. Эйдуз, Б. К. Нефедов, Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, 894.
36. Л. Г. Гурвич, *ЖРХО*, **47**, 827 (1915).
37. Л. Г. Гурвич, *ЖРХО*, **48**, 837 (1916).
38. Л. Г. Гурвич, *Wissenschaftliche Grundlagen der Erdölbearbeitung*, 1912, стр. 232.
39. Л. Г. Гурвич, *Ztschr. Phys. Chem.*, **107**, 235 (1923).
40. С. В. Лебедев, Е. П. Филоненко, *ЖРХО*, **57**, 127 (1925); *Ber.*, **58**, 163 (1925).
41. С. В. Лебедев, И. А. Виноградов-Волжинский, *ЖРХО*, **60**, 441 (1928).
42. С. В. Лебедев, С. М. Орлов *ЖОХ*, **5**, 1589 (1935).
43. С. В. Лебедев, Ю. А. Боргман, *ЖОХ*, **5**, 1595 (1935).
44. С. В. Лебедев, И. А. Лифшиц, *ЖОХ*, **4**, 13 (1934).
45. С. В. Лебедев, Г. Г. Коблянский, *ЖРХО*, **61**, 2175 (1929); *Ber.*, **63**, 103 (1930).
46. С. В. Лебедев, Г. Г. Коблянский, *ЖРХО*, **62**, 1051 (1930); *Ber.*, **63**, 1432 (1930).
47. R. Van Winkle, *J. Amer. Pharmac. Assoc.*, **17**, 544 (1928).
48. H. Staudinger, M. Brunner, *Helv. chim. Acta*, **13**, 1375 (1930).
49. H. Staudinger, G. Berger, K. Fischer, *J. prakt. Chemie*, **160**, 95 (1942).

50. X. И. Арешидзе, Е. К. Таварткиладзе, ЖПХ, **18**, 271 (1945).
51. S. Tsutsumi, K. Shibayama, Mem. Inst. Sci. Ind. Research, Osaka Univ., **5**, 162 (1947); С. А., **46**, 8357 (1952).
52. S. С. Осон, Е. А. Осон, Ам. пат. 2289063 (1942); С. А., **37**, 250 (1943).
53. E. V. Kleber, Ам. пат. 2482008 (1949); С. А., **44**, 651 (1950).
54. Я. Т. Эйдуc, Б. К. Нефедов, ДАН, **124**, 111 (1959).
55. Д. М. Рудковский, Г. Н. Шевцова, Г. Г. Пемеллер, Пром. орг. химии, **3**, 332 (1937).
56. В. И. Тихомиров, А. С. Косыхин, Изв. высш. учебн. завед., Нефть и газ, **1959**, № 5, 63.
57. H. Heinemann, W. A. LaLande, мл., W. S. W. McCarter, Ind. Eng. Chem., **40**, 1224 (1948).
58. Т. А. Гаджиев, С. Д. Мехтиеv, Труды ин-та нефти АН АзССР, **5**, 19 (1958).
59. Д. О. Гольдберг, С. Ж. Абрамович, И. И. Черек, Химия и технол. топлив и масел, **3**, 57 (1958).
60. А. Ф. Добрянский, А. Н. Чистяков, Труды Ленингр. технол. ин-та им. Ленсовета, **1959**, № 51, 94.
61. Я. Т. Эйдуc, Б. К. Нефедов, Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, 338.
62. F. E. Frey, Ам. пат. 2418255 (1947); С. А., **41**, 4305 (1947).
63. W. A. LaLande, H. Heinemann, Ам. пат. 2406081 (1946); С. А., **40**, 6804 (1946).
64. H. Heinemann, W. A. LaLande, Ам. пат. 2427907 (1947); С. А., **41**, 7815 (1947).
65. H. J. Waterman, J. J. Leendertse, A. J. DeKok, Rec. trav. chim., Pays-Bas, **53**, 1151 (1934).
66. H. J. Waterman, J. J. Leendertse, Trans. Faraday Soc., **32**, 251 (1936).
67. Б. А. Казанский, М. И. Розенгарт, Изв. АН СССР, ОХН, **1941**, 115.
68. Б. А. Казанский, М. И. Розенгарт, ЖОХ, **12**, 246 (1942).
69. Б. А. Казанский, М. И. Розенгарт, ЖОХ, **13**, 304 (1943).
70. Г. М. Панченков, Л. Л. Стоцкая, Кинетика и катализ, Сб. Изд. АН СССР, М., 1960, стр. 110.
71. Г. М. Панченков, Ч. С. Каррыев, С. В. Альтшулер, Изв. АН Туркмен. ССР, Сер. физ.-техн., хим. и геолог., **1960**, № 2, 109.
72. Г. М. Панченков, Ч. С. Каррыев, Там же, **1960**, № 2, 105.
73. Ч. С. Каррыев, Г. М. Панченков, С. В. Альтшулер, Там же, **1960**, № 3, 33.
74. Л. П. Тевосов, Н. А. Данилова, Изв. АН АзССР, **1951**, № 5, 25.
75. G. Egloff, J. C. Morrell, C. L. Thomas, H. S. Bloch, J. Am. Chem. Soc., **61**, 3571 (1939).
76. G. C. Johnson, F. S. Fawcett, Там же, **68**, 1416 (1946).
77. B. S. Greensfelder, H. H. Voge, Ind. Eng. Chem., **37**, 983 (1945).
78. Англ. пат. 503913 (1939); С. А., **33**, 7440 (1939).
79. S. C. Fulton, T. Cross, Канад. пат. 41666-7 (1943); С. А., **37**, 4239 (1943).
80. S. C. Fulton, T. Cross, Англ. пат. 484170 (1938); С. А., **32**, 7615 (1938).
81. S. C. Fulton, T. Cross, Ам. пат. 2126001, 2129732 (1938); С. А., **32**, 9096 (1938).
82. W. A. Schulze, J. E. Mahan, Ам. пат. 2552692 (1951); С. А., **45**, 7346 (1951).
83. J. A. Anderson, E. L. D'Ouville, Ам. пат. 2288872 (1942); С. А., **37**, 142 (1943).
84. Англ. пат. 501896 (1939); С. А., **33**, 6338 (1939).
85. P. V. McKinney, Ам. пат. 2142324 (1939); С. А., **33**, 3090 (1939).
86. K. K. Kearby, J. Kirshenbaum, J. O. Smith, мл., Ам. пат. 2578904 (1954); С. А., **48**, 10331 (1954).
87. V. N. Ipatieff, V. Haensel, Ам. пат. 2389780 (1945); С. А., **40**, 1007 (1946).
88. J. D. Grenko, L. R. Strawn, Ам. пат. 2404628 (1946); С. А., **40**, 6249 (1946).
89. E. S. Corner, K. K. Kearby, Ам. пат. 2529283 (1950); С. А., **45**, 1761 (1951).
90. G. M. Webb, R. W. Moehl, Ам. пат. 2532525 (1950); С. А., **45**, 2191 (1951).
91. C. N. Kimberlin, мл., J. P. Bilisoly, Ам. пат. 2551014—015 (1951); С. А., **45**, 7346 (1951).
92. Н. J. Нерр, Е. О. Вох, мл., Ам. пат. 2927106 (1960); С. А., **54**, 12657 (1960).
93. С. Р. Сергиенко, А. А. Михновская, Е. В. Ноздрина, Труды ин-та нефти АН СССР, **2**, 22 (1952); **4**, 93 (1954).
94. С. Р. Сергиенко, Е. В. Ноздрина, Там же, **4**, 66 (1954).
95. L. Schmerling, Ам. пат. 2924561 (1960); С. А., **54**, 1157 (1960).
96. C. P. Brown, J. Saunders, J. Polymer Sci., **43**, 579 (1960).
97. E. Field, M. Feller, Ам. пат. 2727024, 2728757 (1955); 2773053 (1956); С. А., **50**, 6091 (1956); **51**, 4051 (1957).

98. E. Field, M. Feller Англ. пат. 783744, 784970 (1957); С. А., 52, 5031 (1958).
99. M. Feller, E. Field, Ам. пат. 2791575, 2795574 (1957); 2834769 (1958); С. А., 51, 12543 (1957); 53, 18549 (1959).
100. Англ. пат. 798592 (1958); С. А., 53, 2690 (1959).
101. E. F. Peters, B. L. Evering, Ам. пат. 2880201 (1959); С. А., 53, 13668 (1959).
102. M. Feller, E. Field, Ind. Eng. Chem., 51, 113, 155 (1959).
103. А. В. Топчиев, Б. А. Кренцель, А. И. Перельман, Т. В. Роде, Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 1079.
104. H. G. Vesterdal, Ам. пат. 2397301 (1946); С. А., 40, 3648 (1946).
105. Англ. пат. 832475 (1960); С. А., 54, 20278 (1960).
106. S. Tsutsumi, S. Tamura, Япон. пат., 1131 (1956); С. А., 51, 6994 (1957).
107. A. Clark, J. P. Hogan, R. L. Banks, W. C. Lanning, Ind. Eng. Chem., 48, 1152 (1956).
108. R. A. Raff, J. B. Allison, High polymers, vol. 11, Polyethylene, 1956.
109. E. G. Curphey, Хими и технол. полимеров, 1958, № 4, 142 British Plastics, 31, 63 (1958).
110. Chem. Eng., 63, 185 (1956).
111. Chem. Eng. News, 34, 1997 (1956).
112. S. L. Aggarwal, O. J. Sweeting, Chem. Revs, 57, 665 (1957).
113. Я. Т. Эйдуз, Природа, 1959, № 5, 35.
114. А. В. Топчиев, Б. А. Кренцель, А. И. Перельман, Усп. химии, 26, 1355 (1957).
115. М. А. Далин, А. А. Буянит-Заде, И. И. Письман, А. А. Бахши-Заде, Азерб. хим. ж., 1959, № 4, 21.
116. А. В. Топчиев, Вестн. АН СССР, 1960, № 9, 41.
117. М. А. Далин, Л. Я. Веденеева, Р. И. Шендерова, ДАН, 133, 182 (1960).
118. М. А. Далин, Р. И. Шендерова, Л. Я. Веденеева, И. И. Письман, Докл. АН Аз. ССР, 14, 991 (1958).
119. А. В. Топчиев, Б. А. Кренцель, А. И. Перельман, В. И. Сметанюк, Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 365.
120. А. В. Топчиев, А. И. Перельман, В. И. Сметанюк, Б. А. Кренцель, Там же, 1959, 1346.
121. А. В. Топчиев, Б. А. Кренцель, А. И. Перельман, К. Г. Миессеров, J. Polymer Sci., 34, 129 (1959).
122. W. Dahlig, S. Benbenek, B. Deckowski, Przem. Chem., 39, 167 (1960); Химия и технол. полимеров, 1961, № 4, 23.
123. З. Г. Зульфугаров, Н. А. Данилова, С. М. Расулова, Т. А. Агдаский, Азерб. хим. ж., 1959, № 5, 43.
124. R. Mihall, I. Chicco, P. Corlateanu, Angew. Chem., 71, 125 (1959).
125. R. Mihall, I. Chicco, P. Corlateanu, A. C. Jokics, Rev. Chim., 9, 430 (1958); 10, 593, 602 (1959).
126. Англ. пат. 790196 (1958); С. А., 52, 17802 (1958).
127. Англ. пат. 808456 (1959); С. А., 53, 13667 (1959).
128. Англ. пат. 809784, 810948 (1959); С. А., 53, 23099 (1959).
129. J. P. Hogan, R. L. Banks, Ам. пат. 2825721 (1958); С. А., 52, 8621 (1958).
130. W. C. Lanning, Ам. пат. 2880198 (1959); С. А., 53, 12745 (1959).
131. T. S. Mertes, Ам. пат. 2899414 (1959); С. А., 53, 23093 (1959).
132. D. C. Tabler, Ам. пат. 2913448 (1959); С. А., 54, 6197 (1960).
133. J. B. Vason, Chem. Eng., 67, 110 (1960); С. А., 54, 12646 (1960).
134. R. M. McGlamery, Ам. пат. 2921872 (1960); С. А., 54, 11574 (1960).
135. Англ. пат. 814930 (1959); С. А., 54, 16018 (1960).
136. Англ. пат. 814295 (1959); С. А., 54, 10187 (1960).
137. Англ. пат. 830247 (1960); С. А., 54, 14788 (1960).
138. Англ. пат. 831581 (1960); С. А., 54, 21860 (1960).
139. Англ. пат. 831994 (1960); С. А., 54, 23439 (1960).
140. Г. К. Боресков, В. А. Дзисько, Т. Я. Тюликова, ДАН, 136, 125 (1961).
141. R. R. Goins, Ам. пат. 2936303 (1960); С. А., 54, 17963 (1960).
142. Е. И. Тинякова, Б. Л. Долгоплоск, Р. Н. Ковалевская, ДАН, 129, 1306 (1959).
143. E. Field, M. Feller, Ам. пат. 2691647 (1954); С. А., 49, 2115 (1955).
144. E. Field, M. Feller, Ам. пат. 2726231, 2726234, 2731452, 2731453 (1955); С. А., 50, 6092 (1956).
145. E. Field, M. Feller, Ам. пат. 2791576 (1957); С. А., 51, 12542 (1957).
146. R. A. Mosher, Ам. пат. 2725374 (1955); С. А., 50, 12538 (1956).
147. Англ. пат. 786014 (1957); С. А., 52, 6844 (1958).
148. N. H. Shearer, мл., H. W. Coover, мл., Ам. пат. 2887471 (1959); С. А., 53, 15652 (1959).
149. H. W. Reed, H. G. Lawley, Англ. пат. 813793 (1959); С. А., 53, 18550 (1959).

150. J. P. Hogan, R. L. Banks, Ам. пат. 2846425 (1958); С. А., 52, 20780 (1958).
151. H. S. Seelig, Ам. пат. 2710854 (1955); С. А., 49, 12877 (1955).
152. E. Field, M. Feller, Ind. Eng. Chem., 49, 1883 (1957).
153. M. Feller, E. Field, Ам. пат. 2921058 (1960); С. А., 54, 11563 (1960).
154. З. В. Архипова, А. С. Семенова, Е. Я. Парамонков, М. Т. Жбанкова, А. Г. Сирота, Е. И. Наливайко, Пласт. массы, 1959, № 1, 17.
155. В. Б. Казанский, Ю. И. Печерская, В. В. Воеводский, Кинетика и катализ, 1, 257 (1960).
156. З. В. Архипова, А. С. Семенова, А. Г. Сирота, А. Л. Гольдберг, П. А. Ильченко, Пласт. массы, 1960, № 2, 4.
157. U. Chicos, R. Mihall, P. Corlateanu, Rewista de Chemie, 8, 406 (1957).
158. А. А. Буйнит-Заде, И. И. Письман, А. А. Бахши-Заде, Уч. зап. Азерб. ун-та, физ.-мат. и хим. сер., 1959, № 4, 77.
159. М. А. Далин, И. И. Письман, А. А. Бахши-Заде, А. А. Буйнит-Заде, ДАН, 133, 1084 (1960).
160. И. Б. Ралопорт, Р. М. Флид, К. Лис, ДАН, 116, 244 (1957).
161. A. Zletz, Ам. пат. 2692257 (1954); С. А., 49, 2777 (1955).
162. A. Zletz, Ам. пат. 2780617 (1957); С. А., 51, 9211 (1957).
163. A. J. DeRosset, Ам. пат. 2799661 (1957); С. А., 51, 15840 (1957).
164. H. N. Friedländer, J. Polymer. Sci., 38, 91 (1959).
165. A. A. Harbau, E. Field, H. N. Friedländer, Там же, 41, 157 (1959).
166. A. K. Roebuck, A. Zletz, Ам. пат. 2692258 (1954); С. А., 49, 2777 (1955).
167. T. H. Milliken, мл., G. A. Mills, A. G. Oblad, Ам. пат. 2775638 (1956); С. А., 51, 5406 (1957).
168. Ам. пат. 2700663 (1955); С. А., 49, 5884 (1955).
169. E. F. Peters, A. Zletz, B. L. Evering, Ind. Eng. Chem., 49, 1879 (1957).
170. Е. С. Рудаков, Авт. свид. СССР 117656 (1959); РЖХим., 1960, 70195.
171. A. De Vaulet, Ам. пат. 2656398 (1953); С. А., 48, 991 (1954).
172. R. L. Banks, Ам. пат. 2930788 (1960); С. А., 54, 12660 (1960).
173. V. C. F. Holm, G. C. Bailey, A. Clark, Ind. Eng. Chem., 49, 250 (1957).
174. M. Koidzumi, H. Nishimoto, S. Taga, J. Chem. Soc. Jap., 64, 257, 263, 794 (1943); С. А., 41, 3740 (1947).
175. Я. Т. Эйдуc, И. В. Гусева, Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 2195.
176. Англ. пат. 619231 (1949); С. А., 43, 5788 (1949).
177. Б. А. Казанский, Я. Т. Эйдуc, К. В. Пузицкий, Н. И. Ершов, Исследование каталитической полимеризации и гидрополимеризации этилена и его гидроконденсации с окисью углерода, Изд. АН СССР, М., 1955.
178. T. Shiba, A. Ozaki, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 74, 295 (1953).
179. L. H. Little, J. Phys. Chem., 63, 1616 (1959).
180. G. C. Bailey, J. A. Reid, Ам. пат. 2381198 (1945); С. А., 39, 4887 (1945).
181. M. Koidzumi, Chem. Rev. (Jap.), 9, 1 (1951); С. А., 45, 7921 (1951).
182. S. Kawaguchi, J. Phys. Chem., 61, 394 (1957).
183. S. Kawaguchi, Bull. Soc. Japan, 31, 31 (1958).
184. V. C. F. Holm, G. C. Bailey, A. Clark, Ам. пат. 2904608 (1959); С. А., 54, 966 (1960).
185. Англ. пат. 790195 (1958); С. А., 52, 17801 (1958).
186. E. J. More, M. M. Stewart, Ам. пат. 2507864 (1950); С. А., 44, 7340 (1950).
187. G. C. Bailey, J. A. Reid, Ам. пат. 2581228, 2606940 (1952); С. А., 46, 3184 (1952).
188. J. P. Hogan, R. L. Banks, W. C. Lanning, A. Clark, Ind. Eng. Chem., 47, 752 (1957).
189. J. P. Hogan, R. L. Banks, Ам. пат. 2794842 (1957); С. А., 51, 13374 (1957).
190. Я. Т. Эйдуc, К. В. Пузицкий, Н. И. Ершов, Б. А. Казанский, Изв. АН СССР, ОХН, 1960, 111.
191. Я. Т. Эйдуc, К. В. Пузицкий, Б. А. Казанский, Там же, 1960, 115.
192. Я. Т. Эйдуc, К. В. Пузицкий, Б. А. Казанский, Там же, 1960, 514.
193. Я. Т. Эйдуc, Н. И. Ершов, К. В. Пузицкий, Б. А. Казанский, Там же, 1960, 703.
194. Я. Т. Эйдуc, К. В. Пузицкий, Н. И. Ершов, Б. А. Казанский, Там же, 1960, 1114.
195. Я. Т. Эйдуc, К. В. Пузицкий, Н. И. Ершов, И. В. Гусева, Б. А. Казанский, Там же, 1960, 1291.
196. Я. Т. Эйдуc, К. В. Пузицкий, В. Т. Алексанян, Х. Е. Стерин, Б. А. Казанский, Там же, 1959, 1787.
197. Я. Т. Эйдуc, Б. К. Нефедов, Нефтехимия, 1, 786 (1961).
198. Я. Т. Эйдуc, Б. К. Нефедов, А. В. Лобзова, Там же, 2, 21, (1962).
199. Силикагель, ГОСТ 3956-54, М., 1956.
200. Г. А. Рудаков, М. М. Шестаева, ЖОХ, 29, 2062 (1959).
201. J. P. Hogan, R. L. Banks, W. C. Lanning, A. Clark, Ind. Eng. Chem., 47, 752 (1955); Химия и химич. технол. 7, 89 (1956).

202. A. Ozaki, J. Chem. Soc. Jap., Pure Chem. Sect., **75**, 1 (1954); C. A., **48**, 12341 (1954).
203. A. Ozaki, Nippon Kagaku Zasshi, **77**, 888 (1956); C. A., **51**, 7819 (1957).
204. S. Kawaguchi, H. Kihara, J. Inst. Polytechn. Osaka City Univ., **4C**, 202 (1953); C. A., **49**, 2644 (1955).
205. E. F. Peters, Am. пат. 2692295 (1954); C. A., **49**, 3521 (1955).
206. E. F. Peters, B. L. Evering, Am. пат. 2692261 (1954); C. A., **49**, 2777 (1955).
207. Ал. А. Петров, Каталитическая изомеризация углеводородов, Изд. АН СССР, М., 1960.
208. В. Н. Ипатьев, ЖРХО, **35**, 577 (1903); Ber., **36**, 1990 (1903).
209. P. Sabatier, A. Mailhe, Ann. chim. phys., [8], **20**, 325 (1910).
210. A. Gillet, Bull. Soc. Chim. Belg., **29**, 192 (1920).
211. H. S. Davis, J. Am. Chem. Soc., **50**, 2769 (1928).
212. H. J. Lukas, R. T. Dillon, W. G. Young, Там же, **52**, 1949 (1930).
213. W. G. Young, H. J. Lucas, Там же, **52**, 1964 (1930).
214. M. Leping, Bull. Soc. chim., **39**, 741 (1926).
215. H. Pines, J. Am. Chem. Soc., **55**, 3892 (1933).
216. C. Matignon, H. Moureu, M. Dodé, C. r., **196**, 973 (1933).
217. C. Matignon, H. Moureu, M. Dodé, Bull. Soc. Chim. France [5], **2**, 1169, 1181 (1935).
218. В. Н. Ипатьев, В. С. Здытовецкий, ЖРХО, **38**, 1178 (1906); **39**, 897 (1907); Ber., **40**, 1827 (1907).
219. В. Н. Ипатьев, Ber., **35**, 1057 (1902).
220. H. H. Voge, Am. пат. 2388510 (1945); C. A., **40**, 1532 (1946).
221. И. С. Лишанский, А. А. Коротков, Г. А. Андреева, А. Г. Зак, ЖПХ, **32**, 2344 (1944).
222. В. Н. Ипатьев, ЖРХО, **34**, 839 (1902).
223. J. F. Norris, R. Reuter, J. Am. Chem. Soc., **49**, 2624 (1927).
224. A. L. Henne, A. H. Matuszak, Там же, **66**, 1649 (1944).
225. Ю. Г. Мамедалиев, М. А. Далин, Т. И. Мамедов, А. З. Шихмамедбекова, Д. И. Саилов, Докл. АН АзССР, **11**, 675 (1955).
226. H. Koch, H. van Raay, Brennst.-Chem., **32**, 161 (1951).
227. P. L. Cramer, A. L. Glasebrook, J. Am. Chem. Soc., **61**, 230 (1939).
228. E. A. Kelso, G. Nash, J. T. Horeczy, B. Shive, W. A. Felsing, Там же, **63**, 2273 (1941).
229. V. I. Komarevsky, S. C. Unlick, M. J. Murray, Там же, **67**, 557 (1945).
230. F. Asinger, Ber., **75**, 1247 (1942).
231. G. Roberti, C. Minervini, V. Bert, Energia termica, **1941**, 582; C. A., **36**, 5767 (1942).
232. J. Turkewich, R. K. Smith, J. Chem. Phys., **16**, 406 (1948).
233. R. H. Ewell, P. E. Hardy, J. Am. Chem. Soc., **63**, 3460 (1941).
234. L. Berg, H. A. Saner, L. D. Gustafson, W. J. Luke, W. S. Reveal, Petrol. Eng., **25**, № 1, С 32 (1953).
235. Е. Ф. Кондон, Катализ в нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности, книга 2, Гостоптехиздат, 1961, стр. 153.
236. F. D. Rossini, K. S. Pitzer, R. L. Arnett, R. M. Braun, G. C. Pimentel, Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds, 1953.
237. Б. А. Казанский, И. В. Гостунская, Н. Б. Добросердова, ДАН, **130**, 82 (1960).
238. J. E. Kilpatrick, E. J. Prosen, K. S. Pitzer, F. D. Rossini, J. Research Natl. Bur. Stand., **36**, 559 (1946).
239. R. H. Ewell, Ind. Eng. Chem., **32**, 778 (1940).
240. Е. А. Нарогоп, Там же, **42**, 2490 (1950).
241. Ал. А. Петров, ДАН, **92**, 329 (1953).
242. Ал. А. Петров, С. Р. Сергиенко, А. Л. Цедилина, Ю. П. Егоров, Химия и технол. топлива, **1956**, № 1, 26.
243. C. Weizmann, D. A. Legg, Англ. пат. 165452 (1921); C., **1922**, II, 1218.
244. Англ. пат. 842136 (1960); C. A., **55**, 2084 (1961).
245. C. W. Montgomery, G. L. Sumner, мл., L. Berg, Am. пат. 2568964 (1951); C. A., **46**, 1756 (1952).
246. C. L. Thomas, H. S. Bloch, Am. пат. 2216284 (1940); C. A., **35**, 752 (1941).
247. L. Berg, G. L. Sumner, мл., C. W. Montgomery, Am. пат. 2397639 (1946); C. A., **40**, 3253 (1946).
248. P. B. Weize, E. W. Sweyler, J. Chem. Phys., **23**, 1567 (1955).
249. W. S. Gallaway, M. J. Murray, J. Am. Chem. Soc., **70**, 2584 (1948).
250. Н. Д. Зелинский, Ю. А. Арбузов, М. И. Батуев, ДАН, **46**, 165 (1945).
251. В. Н. Ипатьев, Ber., **36**, 2011 (1903).
252. E. Fournau, J. Puyal, Bull. Soc. chim. France, **31**, 424 (1922).

253. X. И. Арешидзе, Е. К. Таварткиладзе, ЖПХ, **21**, 281 (1948).
254. X. И. Арешидзе, Изв. АН СССР, ОХН, **1950**, 178.
255. М. Б. Турова-Поляк, О. Б. Латич, ЖПХ, **20**, 251 (1947).
256. А. К. Селезнев, Изв. высш. учебн. завед., Нефть и газ, **1958**, № 8, 77.
257. Д. М. Рудковский, Е. К. Серебрякова, А. В. Фрост, ДАН, **4**, 359 (1936).
258. А. Ф. Николаева, А. В. Фрост, ЖОХ, **13**, 733 (1943).
259. M. Mizuno, Y. Suehiro, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., **52**, 45 (1949).
260. С. В. Лебедев, Н. А. Кудрявцев, ЖОХ, **5**, 1859 (1935).
261. G. C. Schuit, H. Hoog, J. Verheus, Rec. trav. chim. Pays-Bas, **59**, 793 (1940).
262. Н. И. Шуйкин, В. А. Тулупов, ЖОХ, **27**, 1448 (1957).
263. H. H. Voge, N. C. May, J. Am. Chem. Soc., **68**, 550 (1946).
264. F. Runge, M. Muller-Cunradi, Ам. пат. 1914674 (1933); С. А., **27**, 4252 (1933).
265. F. Runge, M. Muller-Cunradi, Герм. пат. 583790 (1933); С. А., **28**, 1058 (1934).
266. Р. Д. Оболенцев, Н. Н. Грязев, ЖОХ, **21**, 1588 (1951).
267. H. H. Voge, G. M. Good, B. S. Greensfelder, Ind. Eng. Chem., **38**, 1033 (1946).
268. Г. Н. Маслянский, М. В. Велтистова, ЖОХ, **16**, 2132 (1946).
269. Г. Н. Маслянский, М. В. Велтистова, Авт. свид. СССР 67612 (1946); С. А., **43**, 3187 (1949).
270. Y. Suehiro, M. Kuwabara, J. Ayukawa, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Eng. Sect., **52**, 43 (1949); С. А., **45**, 1704 (1951).
271. P. J. Lucchesi, D. L. Baeder, J. P. Longwell, J. Am. Chem. Soc., **81**, 3235 (1959).
272. А. В. Фрост, ЖОХ, **9**, 1813 (1939); Refiner Natural Gas. Mfr., **20**, 30 (1941).
273. Ал. А. Петров, А. В. Фрост, М. И. Батуев, Изв. АН СССР, ОХН, **1951**, 745.
274. Ал. А. Петров, Там же, **1954**, 124.
275. Ю. А. Арбузов, Н. Д. Зелинский, ДАН, **30**, 712 (1941).
276. H. E. Drennan, Ам. пат. 2428516 (1947); С. А., **42**, 751 (1948).
277. W. A. Lazier, H. Adkins, J. Am. Chem. Soc., **47**, 1719 (1925).
278. R. J. Svetanovič, N. F. Foster, Disc. Faraday Soc. **28**, 201 (1959).
279. M. J. Hampton, R. J. Svetanovič, Can. J. Chem., **37**, 1417 (1959).
280. С. Б. Анисимов, Труды Ленинград. хим. техн. ин-та им. Ленсовета, **6**, 200 (1938).
281. G. B. Zimmermann, Ам. пат. 2388942 (1945); С. А., **40**, 9533 (1946).
282. А. Ф. Платэ, Г. А. Тарасова, ЖОХ, **20**, 1092 (1950).
283. М. Р. Matuszak, Ам. пат. 2403671 (1946); С. А., **40**, 5559 (1946).
284. S. Goldwasser, H. S. Taylor, J. Am. Chem. Soc., **61**, 1766 (1939).
285. S. E. Voltz, S. W. Weller, J. Phys. Chem., **59**, 569 (1955).
286. А. Д. Петров, А. П. Мешеряков, Д. Н. Андреев, ЖОХ, **5**, 972 (1935); Бер., **68**, 1 (1935).
287. M. Katsuno, J. Soc. Chem. Ind. Japan, **44**, 831 (1941); С. А., **42**, 2226 (1948).
288. Например, С. Н. Обрядчиков, Механизм и химизм каталитического крекинга, Гостоптехиздат, М.—Л., 1946.
289. М. Д. Тиличев, Химия крекинга, Гостоптехиздат, М.—Л., 1941.
290. Н. Н. Voge, См. ²³⁵, стр. 391.
291. Франц. пат. 842821 (1939); С. А., **34**, 5854 (1940).
292. Англ. пат. 518558 (1940); С. А., **35**, 7415 (1941).
293. K. Smeykal, K. Reisinger, Ам. пат. 2282499 (1942); С. А., **36**, 5832 (1942).
294. A. C. Whitaker, Ам. пат. 2415454 (1947); С. А., **41**, 3122 (1947).
295. W. C. Offutt, Ам. пат. 2498999 (1950); С. А., **44**, 4239 (1950).
296. А. В. Фрост, ЖФХ, **14**, 1313 (1940).
297. B. S. Greensfelder, H. H. Voge, G. M. Good, Ind. Eng. Chem., **41**, 2573 (1949).
298. Н. И. Шуйкин, Е. А. Тимофеева, Изв. АН СССР, ОХН, **1953**, 678.
299. Р. Д. Оболенцев, ЖПХ, **22**, 157 (1949); **23**, 1223 (1950).
300. L. Golder, С. г., **242**, 2000 (1956).
301. C. Thomas, J. Am. Chem. Soc., **66**, 1586 (1944).
302. Р. Д. Оболенцев, Н. И. Кувшинова, Ученые зап. Саратовского гос. ун-та, **21**, 142 (1949).
303. Ал. А. Петров, ДАН, **90**, 195 (1953).
304. Л. Г. Гурвич, Ztschr. Chem. u. Ind. Kol., **11-12**, 17 (1912).
305. Я. М. Слободин, Н. И. Матусевич, ЖОХ, **16**, 2077 (1946).
306. G. Natta, M. Vaccaredda, Chim. e. Ind., **21**, 393 (1939).
307. Р. К. Добронравов, А. В. Фрост, ЖОХ, **6**, 1796 (1936).
308. F. G. Ciapetta, S. J. Macuga, L. W. Leum, Ind. Eng. Chem., **40**, 2091 (1948).
309. F. D. Ciapetta, S. J. Macuga, L. W. Leum, Anal. Chem., **20**, 699 (1948).

310. Н. Н. Грязев, Н. И. Кувшинова, Л. А. Тарханова, ЖПХ, **29**, 841 (1956).
311. Ал. А. Петров, А. В. Фрост, ЖОХ, **22**, 1773 (1952).
312. W. R. Ormandy, E. C. Craven, J. Inst. Petrol. Techn., **1927**, 311, 844; **1931**, 185.
313. З. Г. Зульфугаров, ЖПХ, **23**, 767 (1950).
314. C. L. Thomas, N. K. Anderson, H. A. Becker, J. McAfee, Oil a. Gas. J. **42**, 27, 131 (1943).
315. C. L. Thomas, N. K. Anderson, H. A. Becker, J. McAfee, Petrol. Refiner, **22**, 365 (1943).
316. C. L. Thomas, N. K. Anderson, H. A. Becker, J. McAfee, Natl. Petr. News, **35**, R-570 (1943).
317. D. B. Anderson, R. H. Newton, G. L. Barcus, Ind. Eng. Chem., **37**, 546 (1945).
318. M. G. VanVoorhis, Natl. Petr. News, **32**, № 4, R-386 (1940).
319. H. S. Norman, Oil a. Gas J., **38**, № 46, 106 (1940).
320. R. W. Blue, C. J. Engle, Ind. Eng. Chem., **43**, 494 (1951).
321. М. М. Павловский, Д. В. Макаров, ЖПХ, **34**, 1107 (1961).
322. А. В. Фрост, ДАН, **37**, 255 (1942).
323. А. А. Михновская, А. В. Фрост, ДАН, **37**, 252 (1942).
324. А. А. Петров, А. В. Фрост, ДАН, **65**, 851 (1949).
325. С. З. Рогинский, Т. И. Андрианова, ЖОХ, **26**, 2151 (1956).
326. Е. А. Андреев, Т. И. Андрианова, Б. В. Клименок, О. В. Крылов, С. З. Рогинский, М. М. Сахаров, ДАН, **96**, 781 (1954).
327. А. М. Рубинштейн, С. Г. Куликов, ДАН, **67**, 1053 (1949).
328. Ф. Ф. Волькенштейн, Электронная теория катализа на полупроводниках, Изд. Физматгиз, М., 1960.
329. J. A. Becker, Advances in Catalysis, T. VII, стр. 135; Катализ, Электронные явления, ИЛ, М., 1958, стр. 152.
330. В. Н. Ипатъев, Бер., **42**, 2089 (1909).
331. J. V. Vaughan, W. A. Lazier, J. Am. Chem. Soc., **53**, 3719 (1931).
332. J. F. Woodman, H. S. Taylor, Там же, **62**, 1393 (1940).
333. E. H. Taylor, J. A. Wethington, мл., Там же, **76**, 971 (1954).
334. V. C. F. Holm, R. W. Blue, Ind. Eng. Chem., **43**, 505 (1951).
335. G. A. Mills, S. G. Hindin, J. Am. Chem. Soc., **72**, 5549 (1950).
336. W. A. Weyl, Trans. N. Y. Acad. Sci., **12**, 245 (1950).
337. E. B. Cornelius, T. H. Milliken, G. A. Mills, A. G. Oblad, J. Phys. Chem., **59**, 809 (1955).
338. S. G. Hindin, S. W. Weller, Там же, **60**, 1501 (1956). Advances in Catalysis, T. IX, стр. 703; Катализ. Труды I междунар. конгресса, ИЛ, М., 1960, стр. 83.
339. Я. Т. Эйдуc, Изв. АН СССР, ОХН, **1953**, 1024.
340. W. A. Weyl, T. Farland, Ind. Eng. Chem., **42**, 257 (1950).
341. М. А. Cook, A. G. Oblad, Там же, **45**, 1456 (1953).
342. V. I. Komarevsky, D. Miller, Breunst.-Chem., **38**, 123 (1957).
343. V. I. Komarevsky, D. Miller, Advances in Catalysis, T. IX, стр. 707. Катализ. Труды I междунар. конгресса, ИЛ, М., 1960, стр. 796.
344. V. I. Komarevsky, J. B. Bos, J. R. Coley, J. Am. Chem. Soc., **70**, 428 (1948).
345. V. I. Komarevsky, T. R. Coley, Там же, **70**, 4163 (1948).
346. K. Tamara, S. Teramishi, K. Yamaguchi, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., **57**, 492 (1954); C. A., **49**, 5092 (1955).
347. J. F. Woodman, H. S. Taylor, J. Turkewich, J. Am. Chem. Soc., **62**, 1397 (1960).
348. W. A. Lazier, J. V. Vaughan, Там же, **54**, 3080 (1932).
349. J. Turkewich, J. Chem. Phys., **12**, 345 (1944).
350. S. W. Weller, S. E. Voltz, Ztschr. physik. Chem., **5**, 100 (1955).
351. J. Turkewich, H. S. Taylor, J. Am. Chem. Soc., **56**, 2254 (1934).
352. J. Howard, H. S. Taylor, Там же, **56**, 2259 (1934).
353. Г. Д. Любарский, С. И. Ермакова, С. Я. Пшежецкий, ЖФХ, **31**, 1492 (1957).
354. В. В. Воеводский, Конференция по каталитическому гидрированию и окислению. Тезисы докладов, Изд. АН КазССР, Алма-Ата, 1954, стр. 19.
355. В. В. Воеводский, Г. К. Лавровская, Ю. И. Печерская, Каталитическое гидрирование и окисление, Изд. АН Каз. ССР, Алма-Ата, 1955, стр. 89.
356. D. H. Weitzel, J. W. Draper, O. E. Park, K. D. Timmerhaus, C. C. VanValin, Proc. Cryogenic. Eng. Conf. 2nd, Boulder, **1956**, 12 (publ. 1957), C. A., **52**, 17923 (1958).
357. D. H. Weitzel, C. C. VanValin, J. W. Draper, Proc. Cryogenic Eng. Conf., 2nd, Boulder, **1957**, 73; C. A., **52**, 13334 (1958).
358. E. Molinari, G. Parravano, J. Am. Chem. Soc., **75**, 5233 (1953).
359. E. A. Smith, H. S. Taylor, Там же, **60**, 362 (1938).

360. L. G. Harrison, S. A. McDowell, *Proc. Roy. Soc.*, **A228**, 66 (1955).
361. R. E. Svadlenak, A. B. Scott, *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 5385 (1957).
362. Р. А. Буянов, Кинетика и катализ, **1**, 306, 418, 617 (1960).
363. S. W. Weller, S. G. Hindin, *J. Phys. Chem.*, **60**, 1506 (1956).
364. S. E. Voltz, Там же, **61**, 756 (1957).
365. Н. В. Копп, Е. Н. Тейлор, Там же, **63**, 500, 966 (1959).
366. H. Kloosterziel, Chemisorption, *Proc. Symposium, Keele*, **1956**, 76 (publ. 1957); *C. A.*, **52**, 8676 (1958).
367. С. В. Маркевич, Тезисы докладов на втором совещании по изотопам в катализе, Изд. АН СССР, 1961, стр. 20.
368. С. В. Маркевич, А. А. Ивко, Там же, стр. 21.
369. W. E. Garner, *Advances in Catalysis*, Т. IX, стр. 169; Катализ. Труды I междунар. конгресса, ИЛ, М., 1960, стр. 198.
370. S. E. Voltz, S. Weller, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 5227, 5231 (1953); **76**, 4695 (1954).
371. V. C. F. Holm, R. W. Blue, *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 107 (1952).
372. E. Molinari, *Gazz. chim. ital.*, **85**, № 7—8, 930 (1955).
373. A. Cimino, C. Cipollini, E. Molinari, *Naturwiss.*, **43**, 58 (1956).
374. L. F. Heckelsberg, A. Clark, G. C. Bailey, *J. Phys. Chem.*, **50**, 559 (1956).
375. D. Dowden, N. Mackenzie, M. W. Trapnell, *Advances in Catalysis*, Т. IX, стр. 65—69; Катализ. Труды I междунар. конгресса, ИЛ, М., 1960, стр. 79.
376. M. W. Trapnell, *Disc. Faraday Soc.*, **8**, 270 (1950).
377. O. Johnson, *J. Phys. Chem.*, **59**, 827 (1955).
378. В. И. Вернадский, Очерки геохимии, Гостоптехиздат, 1934.
379. В. И. Вернадский, С. И. Курбатов, Земные силикаты, алюмосиликаты и их аналоги, ОНТИ, 1937.
380. Л. Паулинг, Природа химической связи, Гостоптехиздат, 1947.
381. А. П. Баллод, К. В. Топчиева, *Усп. химии*, **20**, 161 (1951).
382. Ю. А. Бителаж, *ЖОХ*, **17**, 199 (1947).
383. A. Clark, *Ind. Eng. Chem.*, **45**, 1476 (1953).
384. N. Ohta, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.*, **51**, 18, 139 (1948).
385. К. Г. Миессеров, *Усп. химии*, **22**, 279 (1953).
386. К. Г. Миессеров, *ЖОХ*, **24**, 947 (1954).
387. G. A. Mills, E. R. Boedeker, A. G. Oblad, *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 1554 (1950).
388. F. G. Ciapetta, *Ind. Eng. Chem.*, **45**, 159 (1953).
389. H. H. Voge, G. M. Good, *J. Am. Chem. Soc.*, **71**, 593 (1949).
390. C. Walling, Там же, **72**, 1164 (1950).
391. T. H. Milliken, мл., G. A. Mills, A. G. Oblad, *Disc. Faraday Soc.*, **1950**, № 8, 279.
392. К. Г. Миессеров, *ЖПХ*, **29**, 851 (1956).
393. К. Г. Миессеров, *ДАН*, **91**, 553 (1953).
394. Д. И. Орочко, А. В. Фрост, В. В. Щекин, Труды ВНИГИ, 1954, вып. 6, 105.
395. М. А. Калико, *ЖФХ*, **33**, 2517 (1959).
396. R. S. Hansford, *Ind. Eng. Chem.*, **39**, 849 (1947).
397. Y. Trambouze, L. de Mourques, M. Perrin, *J. Chem. Phys.*, **51**, 723 (1954).
398. S. G. Hindin, G. A. Mills, A. G. Oblad, *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 278 (1951).
399. Г. М. Панченков, Вестник МГУ, **1948**, № 6, 105.
400. К. В. Топчиева, Г. М. Панченков, Там же, **1946**, № 2, 39.
401. К. В. Топчиева, Г. М. Панченков, *ДАН*, **55**, 506 (1947).
402. К. В. Топчиева, Г. М. Панченков, *ДАН*, **74**, 1109 (1959).
403. К. В. Топчиева, Г. М. Панченков, Н. Г. Зырин, Вестник МГУ, **1948**, № 6, 91.
404. И. Д. Седлецкий, *ДАН*, **17**, 371 (1937).
405. К. Г. Миессеров, О. Е. Морозова, Ал. А. Петров, *ЖОХ*, **25**, 2204 (1955).
406. L. Schmerling, *Ind. Eng. Chem.*, **45**, 1447 (1953).
407. D. S. MacIver, R. C. Zabor, P. H. Emmett, *J. Phys. Chem.*, **63**, 484 (1959).
408. F. C. Whitmore, *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 3274 (1932).
409. F. C. Whitmore, *Ind. Eng. Chem.*, **26**, 94 (1934).
410. R. G. Heiligman, *J. Polymer. Sci.*, **4**, 183 (1949).
411. P. H. Plesh, *Nature*, **169**, 818 (1952).
412. G. E. Langlois, *Ind. Eng. Chem.*, **45**, 1470 (1953).
413. D. Bethel, V. Gold, *Quart. Rev.*, **12**, 173 (1958); *Усп. химии*, **29**, 106 (1960).
414. M. Dewar, *The Electronic Theory of Organic Reactions*, Oxford, 1949, стр. 141.
415. K. S. Pitzer, *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 1126 (1945).
416. M. J. C. Dewar, *J. Chem. Soc.*, **1946**, 406.
417. R. W. Taft, мл., *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 5372 (1952).
418. H. C. Brown, J. D. Brady, Там же, **74**, 3570 (1952).
419. A. J. Finlayson, C. C. Lee, *Canad. J. Chem.*, **37**, 940 (1959).
420. А. Е. Шилов, Р. Д. Сабирова, В. И. Горшков, *ДАН*, **119**, 533 (1958).

421. S. Borčič, M. Nikoletić, D. E. Sunko, Chem. Ind., **1960**, № 19, 527.
422. S. Winstein, B. K. Morse, J. Am. Chem. Soc., **74**, 1133 (1952).
423. D. P. Stevenson, C. D. Wagner, O. Beeck, J. W. J. Otvos, Там же, **74**, 3269 (1952).
424. A. G. Evans, M. Polanyi, J. Chem. Soc., **1947**, 252.
425. D. P. Stevenson, Trans. Faraday Soc., **49**, 867 (1953).
426. Н. Д. Зелинский, И. А. Целиков, ЖРХО, **33**, 655 (1901).
427. Н. Д. Зелинский, Ю. А. Арбузов, ДАН, **45**, 19 (1945).
428. С. В. Лебедев, И. А. Андриевский, А. А. Матюшенко, ЖРХО, **54**, 223 (1922).
429. М. Д. Львов, ЖРХО, **26**, 158 (1894).
430. G. Houghton, E. R. Winter, Nature, **164**, 1130 (1949).
431. E. R. Winter, Disc. Faraday Soc., **1950**, № 8, 231.
432. W. E. Garner, Там же, **1950**, № 8, 211.
433. K. Hauffe, Angew. Chem., **67**, 189 (1955).
434. С. З. Рогинский, Сб. Проблемы кинетики и катализа. Изд. АН СССР, М., VIII, 5, 110 (1955).
435. Ф. Ф. Волькенштейн, Электропроводность полупроводников, Гостоптехиздат, М., 1947.
436. Ф. Зейтц, Современная теория твердого тела, ИЛ, М., 1949.
437. Н. Мотт, Р. Терни, Электронные процессы в ионных кристаллах, ИЛ, М., 1950.
438. Я. И. Френкель, Введение в теорию металлов, Гостоптехиздат, М., 1951.
439. G. Raghavapo, M. Boudart, Advances in Catalysis, T. VII, стр. 47; Катализ. Электронные явления, ИЛ, М., 1958, стр. 56.
440. K. Yutaka, Bull. Chem. Soc. Japan, **33**, 936 (1960); РЖХим., **1961**, 9Б613.
441. K. Hauffe, J. Block, Ztschr. phys. Chem., **198**, 232 (1951).
442. P. W. Selwood, Bull. Soc. chim. France, **1949**, D 167.
443. H. Steiner, Disc. Faraday Soc., **1950**, № 8, 264.
444. G. H. Hüttig, Там же, **1950**, № 8, 215.
445. О. М. Полторак, ЖФХ, **29**, 1650 (1956).
446. О. М. Полторак, ЖФХ, **32**, 534 (1958).
447. В. Л. Бонч-Бруевич, ЖФХ, **27**, 662, 960 (1953).
448. K. Hauffe, H. J. Engle, Ztschr. Elektrochem., **56**, 366 (1952).
449. J. E. Germain, C. r., **238**, 236, 345 (1954); J. Chim. phys., **51**, 263, 691 (1954).
450. Ш. М. Коган, В. Б. Сандомирский, ДАН, **127**, 377 (1959).
451. В. В. Воеводский, Ф. Ф. Волькенштейн, Н. Н. Семенов, Сб. Вопросы химической кинетики, катализа и реакционной способности, Изд. АН СССР, М., 1955, стр. 423.
452. A. Krause, Bull. Acad. polon. sci., Ser. sci. chim., **8**, № 3, 93 (1960).

Институт органической химии
им. Н. Д. Зелинского
АН СССР