

УДК 541.128

ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМОВ ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ МЕТОДОМ МЕЧЕНЫХ МОЛЕКУЛ (ПО ^{14}C)

Ю. И. Дербенцев и Г. В. Исагуляни

В статье проводится дифференциация между собственно методом меченых атомов (метод МА) и методом меченых молекул (метод ММ). В отличие от метода МА, в котором экспериментально изучается распределение изотопного индикатора по некоторым положениям внутри молекул исходных веществ и продуктов реакции, в методе ММ исследуется распределение изотопного индикатора между молекулами разных веществ. Приведены основные уравнения метода ММ для интегрального и дифференциального реакторов и дан обзор литературы по применению метода ММ с использованием изотопа ^{14}C для изучения механизмов гетерогенно-каталитических реакций. Библиография — 163 наименования.

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение	1597
2. Возможности метода ММ для изучения механизмов каталитических реакций	1598
3. Определение стехиометрического числа	1601
4. К вопросу об изотопном обмене углерода	1602
5. Каталитический крекинг углеводородов	1603
6. Окисление углеводородов	1604
7. Синтез углеводородов и спиртов из окиси углерода и водорода	1605
8. Синтез дивинила из спирта	1607
9. Дегидратация спиртов и сопутствующие реакции	1607
10. Изомеризация бутенов	1609
11. Дегидроизомеризация углеводородов	1610
12. Дегидроизомеризация парафиновых углеводородов	1613
13. Гидро-дегидроизомеризация цикланов	1615

1. Введение

В настоящее время имеются два основных варианта применения изотопов для изучения механизмов каталитических реакций.

В первом варианте можно экспериментально проследить за распределением изотопного индикатора по некоторым положениям внутри молекул исходных веществ и продуктов реакции, что позволяет получать данные об относительной реакционной способности атомов в избранных положениях, о характере протекания реакции и т. п. Этот метод можно было бы назвать методом меченых атомов в узком смысле слова (метод МА).

Во втором варианте прослеживается распределение изотопа не внутри молекул, а между молекулами разных веществ (или, как, например, в изотопном дифференциальном методе изучения поверхности катализаторов, между разными порциями молекул одного и того же вещества). Это дает возможность определить роль меченого вещества в многостадийном каталитическом процессе, исследовать свойства катализатора и характер продуктов взаимодействия его с реагирующими молекулами. Этот метод можно было бы назвать методом меченых молекул (метод ММ).

По сравнению с методом МА, метод ММ позволяет изучать более широкий круг специфических проблем гетерогенного катализа. Достаточно упомянуть, что этот метод применялся при изучении неоднородности (см., например, ¹⁻³), кислотно-основных свойств ⁴, величины поверхности ⁵⁻⁶, отравления катализаторов ⁷, взаимодействия адсорбированных веществ на поверхности ⁸⁻¹⁰, кинетики гетерогенно-каталитических реакций ¹¹⁻¹⁵ и т. д. Многие теоретические аспекты применения изотопов в катализе детально рассмотрены в монографии Рогинского ¹⁶ и, в меньшей степени, в других монографиях (см., например, ¹⁷⁻¹⁹). Применению изотопов углерода для изучения гетерогенного катализа посвящен краткий обзор Тримма ²⁰.

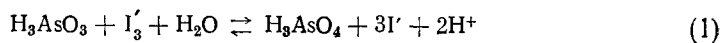
Однако в настоящее время отсутствуют достаточно полные обзоры работ, выполненных методом ММ в различных областях гетерогенного катализа, в частности, в области изучения механизмов реакций. Цель настоящей работы — восполнить этот пробел.

2. Возможности метода ММ для изучения механизмов каталитических реакций

Частным случаем метода «меченых молекул» следует считать аналитический метод изотопного разбавления (см. ^{21, 22}), который при использовании радиоактивных изотопов позволяет определять весьма малые количества веществ; при этом удобнее иметь метку в самом определяемом веществе, чем в разбавителе. Примером применения этого метода для анализа продуктов гетерогенно-каталитической реакции может служить работа Блау и Уилларда ²³, в которой исследовано взаимодействие паров бензола-¹⁴C и хлористого этила над твердым (сублимированным на стенки колбы) хлористым алюминием при комнатной температуре. Продукты реакции, получавшиеся в небольшом количестве, разбавляли измеренным количеством немеченых бензола, этилбензола и диэтилбензола, после чего смесь ректифицировали и по удельной радиоактивности компонентов определяли выход соответствующих продуктов. В этой работе удалось показать, что скорость образования этилбензола зависит от давления обоих исходных реагентов.

Метод изотопного разбавления как таковой, по-видимому, не будет иметь большого значения для изучения органических реакций, так как развитие хроматографии дало исследователям более удобные и достаточно чувствительные методы анализа. Однако определение удельных радиоактивностей широко используется в других изотопных методах изучения механизмов реакций, в частности в кинетическом изотопном методе, который позволяет количественно определять скорости образования и расходования по заданным направлениям того или иного вещества в реагирующей системе, что помогает установить схему генетических отношений продуктов.

Еще в 1937 г. Уилсон и Дикинсон ²⁴ показали, что в случае обратной окислительно-восстановительной реакции:



используя радиоактивный трехвалентный мышьяк, можно изучать скорость прямой и обратной реакции при равновесии, воспользовавшись уравнением:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{R}{[\text{As}^V]} (\beta - \alpha) \quad (2)$$

где α — удельная радиоактивность H_3AsO_4 ; β — удельная радиоактивность H_3AsO_3 ; R — скорость реакции; $[\text{As}^V]$ — концентрация H_3AsO_4 (принимается постоянной). Для расчетов R авторы²⁴ использовали интегральную форму этого уравнения.

Для биохимических процессов кинетические закономерности исследованы с применением меченых веществ в работах Зилверсмита²⁵, Барнама и Хьюсби²⁶ и др. Обзор работ зарубежных авторов в этой области приведен в монографии Аронова²⁷.

Нейман дал вывод уравнения (3):

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{w(\beta - \alpha)}{[X]} \quad (3)$$

(где w — скорость образования продукта из единственного радиоактивного предшественника, $[X]$ — концентрация продукта X , β — удельная радиоактивность предшественника и α — удельная радиоактивность продукта) и применил его для нахождения скоростей процессов образования и разложения промежуточных веществ, назвав этот метод кинетическим изотопным методом изучения механизмов реакций (КИМ)^{28–30}.

Уравнение (3) может быть записано для общего случая образования вещества X из любого количества радиоактивных предшественников³¹:

$$\frac{d\alpha_X}{dt} = \frac{1}{n[X]} \sum_{i=0}^i w_i(\alpha_i - \alpha_X) \quad (4)$$

где w_i — скорость процесса с индексом i , ведущего к образованию вещества X ; где α_i — удельная радиоактивность соответствующего предшественника; α_X — удельная радиоактивность вещества X ; $[X]$ — концентрация вещества X в %; n — общее число молей вещества в системе. Общее уравнение материального баланса для X , очевидно, можно записать в виде:

$$\frac{dn[X]}{dt} = \sum_{i=0}^i w_i - \sum_{j=0}^j w_j \quad (5)$$

где w_j — скорость процессов расходования вещества X .

В интегральной форме и применительно к условиям гетерогенного катализа уравнения (4) и (5) запишутся в виде:

$$\begin{aligned} \frac{\alpha_X - \alpha_{X_0}}{st} &= \frac{1}{n_0[X]_0} \sum_{i=0}^i w_i(\alpha_i - \alpha_X) \quad \text{или} \\ \frac{\alpha_X - \alpha_{X_0}}{s} &= \frac{1}{u[X]_0} \sum_{i=0}^i w_i(\alpha_i - \alpha_X) \end{aligned} \quad (6)$$

и

$$\frac{n_0\{[X] - [X]_0\}}{st} = \sum_{i=0}^i w_i - \sum_{j=0}^j w_j \quad \text{или} \quad \frac{u\{[X] - [X]_0\}}{s} = \sum_{i=0}^i w_i - \sum_{j=0}^j w_j \quad (7)$$

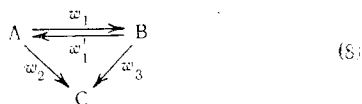
где α_{X_0} — удельная радиоактивность вещества X в исходной смеси; n_0 — количество молей исходного вещества; $[X]_0$ — процентное содержание вещества X в исходной смеси; $[X]$ — то же в продуктах реакции; s — поверхность катализатора; u — скорость подачи исходного вещества ($u = \frac{n_0}{t}$).

Уравнения (4) и (5) [соответственно (6) и (7)] являются наиболее общими уравнениями кинетического изотопного метода, позволяющими

находить скорости образования и расходования вещества в условиях сложных реакций.

При исследовании генетических связей и проверке стадийных схем в первую очередь возникает вопрос о степени участия некоторого продукта В, возникающего из исходного вещества А, в образовании конечного продукта С.

Для решения таких вопросов в работах авторы^{32, 33}, начиная с 1958 г., применяли треугольную схему:



Уравнения скоростей реакций для такой схемы легко могут быть получены из системы уравнений типа (4) и (5), соответственно (6) и (7).

Дифференциальный реактор

$$\omega_1 = \frac{u [B_0] (\alpha_{B_0} - \alpha_B)}{s (\alpha_B - \alpha_A)} \quad (9)$$

$$\omega_1' = \frac{u [A_0] (\alpha_{A_0} - \alpha_A)}{s (\alpha_A - \alpha_B)} \quad (10)$$

$$\omega_2 = \frac{u \{ [C] - [C_0] \}}{s} - \omega_3 \quad (11)$$

$$\omega_3 = \frac{u \{ [C] (\alpha_C - \alpha_A) + [C_0] (\alpha_A - \alpha_{C_0}) \}}{s (\alpha_B - \alpha_A)} \quad (12)$$

Интегральный реактор

$$\omega_1 = \frac{d\beta}{d\tau} \frac{[B] n}{(\alpha_A - \alpha_B)} \quad (13)$$

$$\omega_1' = \frac{d\alpha}{d\tau} \frac{[A] n}{(\alpha_B - \alpha_A)} \quad (14)$$

$$\omega_2 = \frac{dn [C]}{d\tau} - \omega_3 \quad (15)$$

$$\omega_3 = \frac{\frac{d\alpha_C}{d\tau} n [C] + \frac{dn [C]}{d\tau} (\alpha_C - \alpha_A)}{\alpha_B - \alpha_A} \quad (16)$$

Смысл обозначений в (9) — (16) ясен из предыдущего.

Очевидно, что при $\omega_3 = 0$ образование В и С происходит параллельными, независимыми путями. При $\omega_2 = 0$ образование продукта С представляет собой чисто консекитивный процесс. В этом случае скорость ω_3 может быть найдена из уравнения (3):

$$\omega_3 = \frac{d\gamma}{d\tau} \cdot \frac{[C_3]}{\beta - \gamma} \quad (17)$$

или

$$\omega_3 (\beta - \gamma) = [C_3] \cdot \frac{d\gamma}{d\tau} \quad (18)$$

Из уравнения (18) вытекают важные следствия:

при $\frac{d\gamma}{d\tau} > 0, \quad \beta > \gamma \quad (19)$

а при $\frac{d\gamma}{d\tau} < 0, \quad \beta < \gamma \quad (20)$

Неравенства (19) и (20) являются необходимыми, хотя и недостаточными условиями образования продукта С из единственного предшественника В. Хотя эти условия вытекают из уравнений кинетического изотопного метода, они имеют самостоятельное значение, и, как будет видно из дальнейшего изложения, используются шире, чем другие уравнения метода.

Хайтауер и Эмметт³⁴ при исследовании крекинга цетана выражают долю последовательного пути образования продукта i через продукт a в виде отношения

$$\alpha_a^i(\text{набл})/\alpha_a^i(\text{макс}) \cdot n \quad (21)$$

где $\alpha_a^i(\text{набл})$ — экспериментальная величина отношения удельных радиоактивностей продукта i к продукту a в катализате, $\alpha_a^i(\text{макс})$ — расчетная максимальная величина этого отношения, n — число молей вещества a , необходимое для образования одного моля вещества i . Считая, что последовательные реакции в данном случае протекают по первому порядку, авторы определяют, что величина $\alpha_a^i(\text{макс})$ лежит в пределах $1 \div 3$.

В ряде работ (см., например, ^{35, 36}) при проведении опытов со смесями, содержащими меченое вещество, вычисляются так называемые интенсивности реакции, под которыми понимают выходы продуктов отдельно из каждого компонента исходной смеси. Соотношение интенсивностей указывает на относительную реакционную способность веществ при их совместном присутствии в зоне реакции и может быть использовано для суждения о механизме реакции; однако соотношение интенсивностей, в отличие от соотношения скоростей процессов, не содержит в себе информации о путях реакции и в большинстве случаев не позволяет однозначно судить об адекватности предполагаемой и реальной последовательности процессов.

В заключение этого раздела можно отметить, что метод ММ органически сочетается с аналитическим методом радиохроматографии, позволяющим производить одновременно химический и радиометрический анализы сложных смесей веществ.

Высокая эффективность этого метода позволяет, в свою очередь, использовать микрокаталитическую аппаратуру при проведении опытов, что весьма целесообразно с точки зрения техники безопасности и использования дорогостоящих радиоактивных препаратов. Начало применению радиохроматографии в комбинации с микрокаталитической аппаратурой положил Эмметт с сотр.³⁷, а в нашей стране пионерами использования радиохроматографии в катализе являются Рогинский и Яновский с сотр.³⁸⁻⁴⁰.

3. Определение стехиометрического числа

Как известно, стехиометрическое число реакции характеризует механизм реакции⁴¹. Стехиометрическое число γ может быть определено экспериментально, если в одних и тех же условиях измерены скорости прямой и обратной реакции:

$$\gamma = \frac{-\Delta G/RT}{\ln \frac{v_+}{v_-}} \quad (22)$$

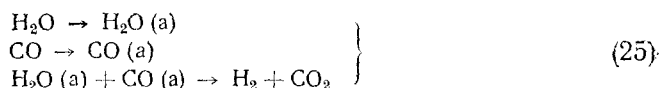
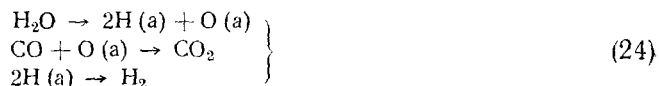
где ΔG — свободная энергия Гиббса в условиях реакции, R — газовая постоянная, T — абсолютная температура, v_+ — скорость прямой реакции, v_- — скорость обратной реакции.

При использовании изотопов для определения прямой и обратной скоростей реакции разумного целочисленного значения стехиометрического числа можно ожидать лишь в том случае, если изотоп участвует в лимитирующей стадии реакции. Отсюда целесообразно для уточнения лимитирующей стадии определять стехиометрическое число с применением разных изотопов.

Используя ^{14}C , Канеко и Оки ⁴² определили прямую и обратную скорости реакции конверсии водяного газа:



в присутствии окиси железа, что позволило им определить γ , которая оказалась равной 1. Рассматривая три возможных механизма:



[где (a) указывает на адсорбированное состояние] и отмечая, что по данным ⁴³ γ , определенное с применением дейтерия, также равно 1, авторы отвергают механизм (24) (так как в нем нет стадии, в которой одновременно участвуют и углеродный, и водородный атомы) и приходят к выводу, что справедлив механизм либо (25), либо (26).

Аналогичным образом Аткинс и Хаппель ⁴⁴ с применением ^{14}C определили стехиометрическое число реакции дегидрирования бутана:



В этом случае также было найдено $\gamma = 1$. Отсюда следует, что адсорбция или десорбция водорода не являются лимитирующей стадией реакции; лимитирующей стадией, если она имеется, может быть только та стадия, на которой подвергается превращению углеродный скелет молекулы. Авторы ⁴⁴ допускают, что реакция имеет не одну, а несколько лимитирующих стадий, причем стехиометрическое число каждой из них равно единице.

4. К вопросу об изотопном обмене углерода

Для интерпретации результатов, полученных методом меченых молекул, существенно, что в условиях, обычных для проведения каталитических реакций, межмолекулярный изотопный обмен углерода в органических соединениях мало вероятен. В ряде работ возможность обмена проверялась экспериментально.

Так, например, Куммер, Де Витт и Эмметт ⁴⁵ показали, что метан, *n*-бутан и ацетилен в условиях синтеза Фишера — Тропша практически остаются нерадиоактивными после контакта с меченым углеродом, отложенным на катализаторах: заметный переход радиоактивности (2%) наблюдался лишь для бутена-1. В жестких условиях крекинга над алюмосиликатным катализатором (500°) переход радиоактивности между этаном и пропаном, а также между метаном и этиленом составлял доли процента ⁴⁶; при этом практически отсутствовал переход радиоактивности между метаном и коксом. При интерпретации полученных данных следует, конечно, иметь в виду, что сам по себе переход радиоактивности из одного продукта в другой (в упомянутых работах) не доказывает протекания реакции обмена, если экспериментально не прослеживалась обратная реакция. Вполне вероятно, что меченые соединения участвовали в синтезе тех веществ, в которых определялась радиоактивность.

В этой связи следует упомянуть о так называемой реакции изотопно-радикального обмена углерода. Вассерберг, Баландин и Леви⁴⁷⁻⁴⁹ наблюдали, что при совместном пропускании над окисью алюминия веществ, содержащих радиоуглерод, например, $^{14}\text{CH}_3\text{OH}$ (названного «донором метки») с немеченным кислородсодержащим соединением, например, с этиловым спиртом (названным «акцептором метки»), в продуктах превращения последнего (в данном случае в этилене) обнаруживалась небольшая радиоактивность. Это дало повод для развития представлений об обмене углерода между метиловым и этиловым спиртами, а также между другими соединениями в результате взаимодействия промежуточных радикалоподобных образований на поверхности окиси алюминия.

Эти наблюдения привлекли к себе внимание⁵⁰. Однако позднее было показано^{51,52}, что в условиях дегидратации на окиси алюминия из метилового спирта получают в небольших количествах этилен и пропилен, из этилового спирта получается пропилен. Добавление к радиоактивному метанолу нерадиоактивного этилового спирта не увеличивает образования радиоактивного этилена. Очевидно, что при трактовке результатов работ⁴⁷⁻⁴⁹ речь может идти не об обмене углерода, а о побочных путях превращения донора метки. Применение акцептора только облегчало возможность обнаружения малых количеств этих побочных продуктов.

Таким образом, можно сказать, что в настоящее время отсутствуют факты, свидетельствующие о возможности гетерогенно-каталитического обмена углерода в органических соединениях.

5. Каталитический крекинг углеводородов

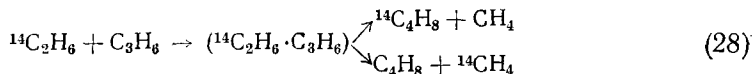
Вначале в лаборатории Рогинского, а затем в работах Эмметта с сотрудниками было показано, что при крекинге углеводородов олефины более низкого молекулярного веса являются первичными продуктами реакции; при добавлении этилена- ^{14}C к *n*-гексану⁵³, пропилена- ^{14}C к изооктану⁵³, пропилена- ^{14}C , пентена-1- ^{14}C и гептена-1- ^{14}C к *n*-гексадекану^{34,54,55} в условиях крекинга над алюмосиликатными катализаторами наблюдалось образование продуктов, удельная радиоактивность которых была близка или превышала удельную радиоактивность добавленного меченого вещества в катализате.

Добавление к исходным крекируемым веществам меченых парафинов обычно не приводило к образованию углеводородов с заметной радиоактивностью^{34,53-55}. Исключением является работа⁵⁶, в которой меченый этан в смеси с *n*-октаном при 500° над алюмосиликатом дегидрировался с образованием этилена.

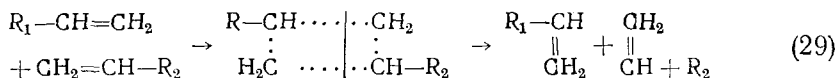
Эти данные хорошо согласуются с представлением о ионном механизме крекинга. В согласии с тем, что первичные ионы карбония требуют для своего образования большей энергии, чем вторичные, этилен принимает меньшее участие в образовании конечных продуктов по сравнению с другими олефинами, использовавшимися в качестве меченых добавок к алканам^{34,53,55}. Следует заметить, однако, что добавленные к алканам меченые соединения в процессе крекинга влияют на реакционную способность исходных углеводородов.

В работе⁵³ наблюдали, что добавленный к изооктану и пропилену меченый этилен в условиях крекинга над алюмосиликатом участвует в образовании продуктов состава C_3 и C_4 ; в случае добавок к изооктану меченого этана наблюдалось еще более сильное взаимодействие. По мнению авторов, эти превращения являются результатом деструктив-

ного алкилирования, протекающего через промежуточные бимолекулярные комплексы, например:



Возможно, в этих процессах определенную роль играет открытая недавно реакция диспропорционирования олефинов. В работах^{57,58} высказываются соображения о том, что эта реакция протекает через промежуточное образование бимолекулярного комплекса, имеющего структуру четырехчленного цикла:



Андрианова и Рогинский^{56,59} показали, что малые добавки олефинов (до 2,5%) увеличивают глубину крекинга *n*-октана, в то время как увеличение добавок замедляет крекинг. Добавки спиртов оказывали аналогичное действие, что, по мнению авторов, объясняется образованием олефинов из спиртов в условиях реакции. Авторы высказали предположение, что реакции крекинга протекают по цепному механизму, причем олефины в малых количествах инициируют процесс, а в больших — подавляют его.

Можно было ожидать, что и ароматические углеводороды будут участвовать в реакции алкилирования подобно олефинам, однако опыты Хайтауера и Эмметта с добавками к *n*-гексадекану в условиях крекинга над алюмосиликатным катализатором меченых бензола и толуола^{34,55} показали, что с участием этих углеводородов получается только небольшая часть алкилароматических соединений. Последние получаются главным образом из продуктов крекинга *n*-гексадекана в результате полимеризации и сополимеризации олефинов, имеющих 3 и более углеродных атомов в молекуле.

Использование меченых смесей парафинов и олефинов позволило установить, что в условиях крекинга углистые отложения на катализаторе получают также в основном из олефинов^{53,54,56,59,70}; при увеличении молекулярного веса парафина его доля в образовании кокса возрастает^{59,61}.

Для изучения вопроса о том, получается ли кокс вследствие постепенной потери атомов водорода или путем отрыва концевых углеродных атомов от молекул углеводородов, Мак Магон⁶² определил удельную радиоактивность кокса после пропускания над катализатором *n*-гептана-4-¹⁴C, *n*-октана-1-¹⁴C и 1-октена-1-¹⁴C. Во всех случаях удельные радиоактивности исходного вещества и кокса были равны, что говорит в пользу первой гипотезы. Однако в опытах Виннемера⁶³ удельная радиоактивность кокса, полученного при 454 и 510° из одного и того же вещества (*n*-декан-2-¹⁴C), была различной, из чего следует, что механизм образования кокса может изменяться в зависимости от температуры.

6. Окисление углеводородов

Механизм глубокого окисления олефинов исследовался методом Неймана, в основном в работах Марголис с сотр. в лаборатории Рогинского; эти работы достаточно подробно освещены в обзорной литературе^{64,65}, здесь уместно лишь краткое их изложение. В ряде работ предполагали обнаружить последовательность реакций: олефин → продукт неполного

окисления —> двуокись углерода, которая могла бы указать на первичный продукт окисления олефина. В качестве возможных первичных продуктов рассматривали окиси углеводородов, альдегиды и другие соединения. Было показано, что этилен над серебряным катализатором окисляется до двуокиси углерода параллельно-консекутивным путем — как через промежуточное образование окиси этилена, так и непосредственно^{66–68}. Формальдегид и ацетальдегид тормозили окисление и, следовательно, не могли быть промежуточными продуктами^{67,68}. Над окисью ванадия добавленные к этилену окись этилена и ацетальдегид активно участвовали в образовании окиси и двуокиси углерода, но, поскольку при окислении этилена окись этилена и ацетальдегид почти не обнаруживаются, авторы^{69,70} заключили, что этилен, в основном, непосредственно окисляется до двуокиси углерода.

При окислении пропилена на медных катализаторах было установлено, что двуокись углерода получается параллельно-консекутивным путем с участием промежуточно образующегося акролеина^{71,72}.

В работах^{69,70} было также показано, что альдегиды активно участвуют в образовании углистой пленки на катализаторе, оказывающей некоторое влияние на селективность процессов окисления.

Радиоуглерод ^{14}C применяли также для изучения механизма глубокого окисления толуола над медным катализатором⁷³. Применяя добавки к толуолу меченых бензилового спирта и бензальдегида, авторы пришли к выводу, что толуол окисляется до двуокиси углерода частично через промежуточное образование бензилового спирта. К сожалению, результаты работы сообщены авторами недостаточно подробно.

7. Синтез углеводородов и спиртов из окиси углерода и водорода

Выяснению вопросов механизма синтеза углеводородов и спиртов из СО и водорода на кобальтовых и железных катализаторах посвящено много работ с применением радиоуглерода ^{14}C . Большая часть этих работ нашла отражение в недавнем обзоре Эйдуса⁷⁴, поэтому здесь перечислим только основные закономерности и результаты, полученные в указанных работах.

Куммер, Девитт и Эмметт⁴⁵ использовали катализаторы, обуглероженные в присутствии радиоактивной окиси углерода, и нашли, что радиоактивность лишь в незначительной степени переходит в продукты синтеза, чем было доказано, что поверхностные карбиды металлов не являются промежуточными продуктами синтеза. В дальнейшем аналогичные данные были получены и в других работах над кобальтовым⁷⁵ и железным^{76,77} катализаторами. В настоящее время общепринято, что некоторые поверхностные комплексы с участием СО и H_2 должны образовываться в ходе реакции, играя роль промежуточного звена. Гангули⁷⁸, изучая совместную адсорбцию СО и H_2 на кобальтовом катализаторе, показал, что в то время как обмен адсорбционного комплекса с газообразной СО происходит в небольшой степени, продукты реакции содержат значительную радиоактивность, чем доказывается участие комплекса СО — H_2 в реакции синтеза. Во многих работах к газу синтеза добавляли различные меченые вещества с целью обнаружения промежуточных соединений. Рассмотрение литературного материала показывает, что все применявшиеся радиоактивные добавки по характеру их участия в синтезе могут быть разделены на три группы. К первой группе относятся вещества, способные генерировать радиоактивную окись углерода — метиловый спирт^{79–81}, формальдегид⁸⁰, метилфор-

мат⁸², кетен⁸³, меченный в карбонильной группе. Для этой группы веществ характерно, что в их присутствии молярная радиоактивность продуктов возрастает с увеличением молекулярного веса, что можно рассматривать как подтверждение их роли источника радиоактивной окиси углерода, являющейся основным «строительным материалом» в ходе синтеза.

Ко второй группе принадлежат меченые вещества, добавление которых приводит к образованию углеводов с постоянной молярной радиоактивностью; это этилен^{77, 84–86}, этиловый^{82, 87–91} и *n*-пропиловый спирты^{79–81}, ацетальдегид⁸² и пропионовый альдегид⁸⁵, кетен, меченный в метиленовой группе⁹². Эти вещества, по-видимому, способны генерировать метиленовые радикалы, которые могут инициировать реакцию синтеза⁹³.

При исследовании добавок к газу синтеза этилового спирта^{87, 90, 91} было показано методом МА, что углеводороды C_3 получаются путем присоединения нового углеродного атома к карбинольному углеродному атому спирта. Что касается добавок альдегидов, то они в условиях синтеза, по-видимому, легко гидрируются с образованием спиртов⁸², чем и объясняется сходство в поведении альдегидов и спиртов. Однако следует заметить, что над железным плавным катализатором добавленный ацетальдегид превращался в высшие спирты в десятки раз быстрее, чем добавленный этиловый спирт⁹⁴.

К третьей группе относятся вещества, принимающие небольшое участие в синтезе (пропилен⁷⁵, бутилены⁹⁵, изопропиловый, *n*-бутиловый спирты^{79–81}), а также метан^{96, 97} и двуокись углерода⁸⁰, практически не участвующие в синтезе.

Среди веществ, добавлявшихся к газу синтеза, особое место занимает этилен. Флетчер и Гибсон⁹⁸ показали, что из смеси водорода и этилена в присутствии малого количества (5%) ^{14}CO образуются углеводороды, удельная радиоактивность которых была в несколько раз меньше, чем исходной окиси углерода; малая радиоактивность метана и отсутствие какой-либо периодичности в радиоактивности высших углеводов с четным и нечетным числом углеродных атомов позволили предположить, что в ходе синтеза этилен предварительно диссоциирует на метиленовые радикалы. В случае больших добавок участие этилена не только в инициировании синтеза, но и в росте цепи углеводов отмечено также в работе⁷⁵. В последние годы процесс гидрополимеризации этилена в присутствии небольших количеств CO над кобальтовым катализатором приобрел самостоятельный интерес. Было показано⁹⁹, что количество CO в смеси почти не изменяется в ходе опыта, в то же время без CO процесс не идет. Однако можно было предположить, что сохранение концентрации CO обусловлено достижением равновесия в реакциях ее расходования и образования. Эта возможность была проверена¹⁰⁰ с применением меченой CO и оказалось, что в определенных условиях ее удельная радиоактивность не изменяется и, следовательно, CO в ходе синтеза не образуется, в то время как этилен интенсивно расходуется в реакции; таким образом, доказано, что CO в этих условиях играет роль инициатора реакции.

Радиохроматографические анализы показали, что наибольшей радиоактивностью обладают α -олефины и соответствующие им парафины; β -олефины, среди которых преобладали *цис*-изомеры, обладали меньшей радиоактивностью и, следовательно, получались по другому механизму, а не возникали из α -олефинов путем изомеризации. Интересно, что в данной работе, хотя ^{14}CO была только инициатором реакции, наблюдалось увеличение молярной радиоактивности углеводов по мере роста молекулярного веса. Возможное объяснение этого заключается в

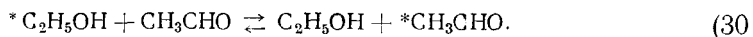
том, что при увеличении длины цепи возрастает вероятность такого типа десорбции углеводорода, при котором первичный комплекс на поверхности разрушается и радиоактивный углерод включается в молекулу; предполагается, что большая часть молекул углеводородов десорбируется по другому типу, без разрушения первичного комплекса.

Интересно отметить также, что в условиях синтеза спиртов при использовании добавок к газу синтеза меченого этилена получали пропанол высокой удельной радиоактивности^{86, 101}, что позволило подойти к разработке условий препаративного синтеза пропанола из этилена, окиси углерода и водорода⁸⁶.

8. Синтез дивинила из спирта

В ряде работ с применением ^{14}C исследовался механизм образования дивинила из спирта на катализаторе Лебедева. Было показано, что этилен и эфир не являются промежуточными продуктами^{102, 103}, а метиловый спирт участвует в образовании лишь побочных продуктов синтеза дивинила^{104, 105}. Напротив, добавление к исходному спирту меченого кротонового альдегида приводило к образованию высокорadioактивного дивинила^{102, 103}. Хотя в условиях опытов кротоновый альдегид в конденсатах не обнаруживался и, следовательно, нельзя было сопоставить удельные радиоактивности этих продуктов, полученные данные могут рассматриваться как подтверждение известной схемы Горина¹⁰⁶, в которой кротоновый альдегид участвует в качестве одного из промежуточных веществ.

При использовании добавок меченого ацетальдегида к спирту было установлено, что эти вещества в смеси легко превращаются друг в друга^{102, 103}:

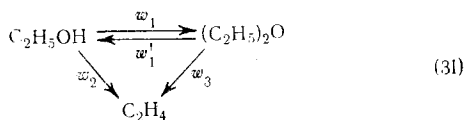


Вследствие этого определение роли ацетальдегида в синтезе дивинила указанным методом не могло быть проведено. Радиохроматографическим исследованием³⁸ было установлено, что образование бутиленов происходит не в результате гидрирования дивинила, а путем дегидратации бутанола, возникающего в процессе синтеза. С применением ^{14}C было также показано, что в условиях синтеза дивинила по Лебедеву образование углистых отложений на катализаторе происходит в основном за счет самого исходного спирта, а не дивинила¹⁰⁷. Заметим кстати, что при дегидратации спирта над двуокисью титана углистая пленка также образуется в основном из спирта, а не из олефина¹⁰⁸; при разложении спирта над дегидрирующим катализатором (медь на силикагеле) углистая пленка в основном получалась из ацетальдегида¹⁰⁹.

9. Дегидратация спиртов и сопутствующие реакции

С применением ^{14}C были подробно изучены некоторые вопросы механизма дегидратации спиртов. Так, длительное время в литературе шла дискуссия о механизме образования этилена при дегидратации этилового спирта над окисью алюминия.

Некоторые авторы считали, что образование олефина протекает последовательно, и вначале образуется эфир как промежуточное соединение. Другие считали, что этилен и эфир образуются в результате двух независимых параллельных реакций. В 1958 г. для дегидратации этилового спирта была предложена параллельно-консекутивная схема:



и экспериментально определены скорости отдельных процессов^{32,110}. Для этого была исследована дегидратация этилового спирта с добавками диэтилового эфира, меченного радиоуглеродом, при 275, 300, 350 и 400° в проточной установке на промышленной окиси алюминия.

Оказалось, что при 275° этилен образуется непосредственно из спирта и через эфир примерно с равными скоростями; с повышением температуры непосредственное образование этилена из спирта становится преобладающим процессом. Таким образом, на окиси алюминия возможно непосредственное разложение спирта на этилен и воду; бимолекулярная дегидратация с образованием эфира и воды протекает самостоятельно, но образовавшийся эфир неустойчив в условиях реакции и сам способен дегидратироваться с образованием этилена и воды.

Аналогичен механизм дегидратации спирта на алюмосульфатном катализаторе¹¹¹.

В связи с предположениями о том, что образование эфира и этилена происходит через общее поверхностное промежуточное соединение, которое находится в равновесии со спиртом и эфиром^{112, 113}, методом изотопного разбавления была исследована хемосорбция смесей спирта и эфира на окиси алюминия при 120°; при этом не наблюдалось перехода радиоактивной метки между спиртом и эфиром и, следовательно, по крайней мере при низких температурах, существует различие поверхностных соединений, образующихся из спирта и эфира¹⁰.

В отличие от окиси алюминия, ряд других окислов проводит не только дегидратацию, но и дегидрогенизацию спиртов с образованием альдегидов или кетонов. При этом в газе-катализате наряду с непредельными углеводородами и водородом нередко обнаруживаются предельные углеводороды. Часто принимается, что последние образуются за счет гидрирования олефина. Вместе с тем в ряде работ отмечается возможность гидрогенолиза спиртов в условиях реакции по связи С—С, поскольку в катализатах обнаруживались парафины с числом углеродных атомов на один меньше, чем у исходного спирта^{114, 115}; в связи с этим возникло предположение о возможности образования парафинов и путем гидрогенолиза спирта по связи С—О¹¹⁶.

Опыты, в которых пропускали этиловый спирт с добавкой меченого этилена над двуокисью титана¹⁰⁸ и изопропиловый спирт с добавкой меченого пропилена над трехокисью ванадия¹¹⁶, показали, что радиоактивная метка не переходила, соответственно, в этан и пропан, а также не обнаруживалась в жидких катализах. Эти опыты подтвердили вероятность того, что алканы в условиях дегидратации возникают в результате гидрогенолиза спиртов, а не путем гидрирования выделившихся в газовую фазу олефинов.

Изотопно-кинетический метод был применен также для изучения генетических связей продуктов в более сложной системе при дегидратации бутиловых спиртов.

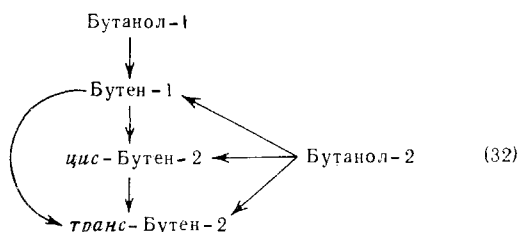
Целью исследования было проследить за изменением соотношения скоростей дегидратации спиртов и изомеризации получающихся бутенов, а также выяснить причины часто наблюдаемого преимущественного образования бутена-1 и *цис*-бутена-2 из вторичного бутилового спирта, которое не может быть объяснено с позиций механизма дегидратации через классический ион карбония и для которого в литературе привле-

кались представления о π -комплексе ¹¹⁷ или о том, что бутен-1 является промежуточной стадией при образовании бутена-2 из бутанола-2 ¹¹⁸.

Исследование проводили над двумя образцами окиси алюминия: марки А-1 ¹¹⁹ и промышленной фторированной ¹²⁰. Эти катализаторы, как известно, отличаются по своим изомеризующим свойствам.

К бутанолу-2 добавляли меченный радиоуглеродом бутанол-1, который служил источником меченого бутена-1 (заслуживает быть отмеченным, что в данном случае меченое предполагаемое промежуточное соединение не вводилось в готовом виде в зону реакции, а синтезировалось во время реакции на поверхности катализатора).

Продукты реакции исследовали радиохроматографическим методом. Взаимного превращения между первичным и вторичным спиртами не наблюдалось. Исследовались генетические связи продуктов по схеме (32):

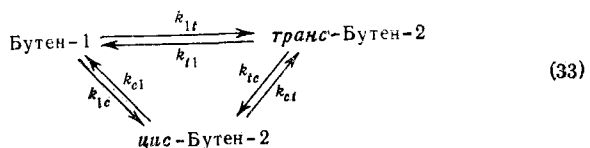


Определение скоростей в этой схеме показало, что большая часть бутенов-2 получается непосредственно при разложении бутанола-2, а не путем изомеризации бутена-1, хотя скорость изомеризации бутена-1 в бутены-2 также значительна. Соотношение скоростей дегидратации бутанола-1 и изомеризации бутена-1 при переходе от окиси алюминия А-1 к фторированной окиси алюминия не менялось, что указывает на симбатное изменение скоростей дегидратации и изомеризации на изученных образцах окиси алюминия.

На фторированной окиси алюминия из бутанола-2 получалось относительно большее количество бутена-1. По-видимому, кислотность поверхности сказывается на селективности дегидратации вторичных спиртов. Удельная радиоактивность *транс*-бутена-2 всегда превышала удельную радиоактивность *цис*-бутена-2; следовательно, *цис*- и *транс*-бутены-2 образуются независимыми путями и через различные промежуточные поверхностные соединения, взаимные превращения между которыми, возможно, затруднены.

10. Изомеризация бутенов

Используя в качестве исходных смеси двух бутенов, один из которых был мечен ¹⁴C, Хайтауер, Герберих и Холл ¹²¹, ¹²² показали, что на катализаторах на основе окиси алюминия имеют место все возможные превращения трех бутенов по схеме:



Так, если исходили из смеси *цис*-бутена-2 и бутена-1-1-¹⁴C, то удельная радиоактивность *транс*-бутена-2 была не больше и не равна удель-

ной радиоактивности бутена-1 в катализате, что указывает на путь прямого образования *транс*-бутена-2 из *цис*-бутена-2.

Было показано, что реакции изомеризации протекают по первому порядку. Подбирая константы скорости таким образом, чтобы они удовлетворяли экспериментальным зависимостям удельных радиоактивностей от степени превращения, авторы получили, например, для алюмосиликатного катализатора при 23°: $k_{c1}/k_{lc}=0,15$, $k_{l1}/k_{lt}=0,04$ и $k_{tc}/k_{ct}=0,26$.

Рассмотрение селективности процессов изомеризации бутенов привело авторов этих работ к выводу о том, что на различных катализаторах на основе окиси алюминия реакция протекает по разным механизмам.

Так, в случае алюмосиликатного катализатора селективность процессов изомеризации не зависела от того, какие бутены использовались в качестве исходных, а также от генезиса катализатора, степени его отравления и от температуры, что согласуется с представлением об общем промежуточном соединении, в качестве которого авторы рассматривают классический *втор.*-бутилкарбониевый ион:



В случае же окиси алюминия селективность сильно зависела от того, какие бутены использовали в качестве исходных, что противоречит предположению о возможности протекания реакции через одно и то же промежуточное соединение. Фторированная окись алюминия в этом отношении занимает промежуточное положение между алюмосиликатом и окисью алюминия. Очевидно эти данные хорошо согласуются с наблюдениями и выводами работ^{119, 120} об изомеризации бутенов в условиях дегидратации бутиловых спиртов на Al_2O_3 .

11. Дегидрогенизация углеводородов

Дегидрогенизация углеводородов, приводящая к образованию олефинов или ароматических углеводородов, является важной промышленной реакцией. Для исследования этого процесса в работах Баландина с сотр. был впервые в условиях гетерогенного катализа применен кинетический изотопный метод. Исследование проводили в проточной установке на хромовом катализаторе (КИ) при разбавлении водяным паром^{123–127} и на алюмо-хромовом катализаторе (К-544) при пониженном давлении^{127, 128}.

Изучались превращения смесей бутана и бутилена, в которых один из компонентов содержал радиоуглерод ^{14}C . Экспериментально определяли удельные радиоактивности и концентрации бутана, бутилена и бутадиена, а также углекислого газа (или углистых отложений на катализаторе) в зависимости от времени контакта. Были проведены также опыты по дегидрированию смесей бутана и бутилена с добавками меченого бутадиена¹²⁵.

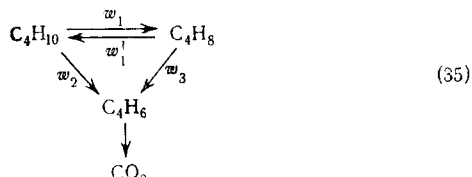
Главным источником потерь при дегидрогенизации бутана и бутилена является углеотложение, а когда процесс ведется при разбавлении водяным паром, — образование углекислого газа.

Удельная радиоактивность углекислого газа оказалась во всех случаях очень близкой к удельной радиоактивности полученного бутадиена, а расчет скоростей разложения бутана, бутилена и бутадиена в углекислый газ показал, что эти скорости относятся как 1:4:60. Следовательно, более 90% углекислого газа получается из образовавшегося бутадиена¹²⁵. Эти результаты качественно согласуются с результа-

тами более раннего исследования¹²⁸, в котором было найдено, что при дегидрогенизации бутана с добавками меченого бутилена над хромовым катализатором доля бутана в образовании углистых отложений составляет лишь 25%.

Полученные результаты показали, что образование углекислого газа при работе с водяным паром и образование углистых отложений при работе в вакууме — родственные процессы, и позволили высказать предположение, что водяной пар в процессе дегидрогенизации препятствует образованию углистых отложений на катализаторе, окисляя соответствующие промежуточные продукты¹²⁵.

В предположении, что суммарный процесс можно описать схемой:



по величине удельной радиоактивности бутадиена было оценено соотношение скоростей ω_2 и ω_3 ; оказалось, что $\omega_2 : \omega_3 = 1 : 1000$ для хромового катализатора КИ и $\omega_2 : \omega_3 = 1 : 25$ для алюмохромового катализатора.

Расчеты показали, что на обоих катализаторах доля бутадиена, получающегося консекутивным путем через бутилен, превышает 90%.

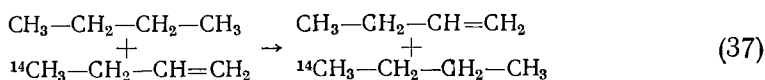
Из сопоставления результатов следует, что отношение скоростей дегидрогенизации бутана в бутилен и в бутадиен на обоих катализаторах примерно одинаково ($\omega_1 : \omega_2 \approx 20 : 1$). В то же время отношение скоростей ω_2 и ω_3 для этих катализаторов различно. Таким образом, образование бутадиена — консекутивный процесс с промежуточным образованием бутилена и его десорбцией с поверхности катализатора. Этот результат имеет значение для кинетики дегидрогенизации и показывает, что в соответствии с теорией реакции на квазиоднородных поверхностях в этом случае константы кинетического уравнения имеют смысл адсорбционных коэффициентов¹²⁷.

При работе с хромовым катализатором было обнаружено, что скорости перехода радиоактивной метки из бутана в бутилен и из бутилена в бутан при 635° близки между собой^{123, 124, 129}.

Поскольку термодинамическое равновесие реакции:



в условиях опытов было сильно сдвинуто вправо, следует считать, что здесь происходит перераспределение водорода между бутаном и бутиленом:



Так как продукты этой реакции не отличаются от исходных веществ (если отвлечься от изотопного состава), то константа равновесия при любой температуре должна быть близка к единице и, следовательно, константы скоростей в прямом и обратном направлении должны быть примерно равны.

Ряд интересных наблюдений сообщается в работах Рогинского и Яновского с сотр., исследовавшими превращения смесей бутенов, со-

державших радиоактивную метку, над дегидрирующим 130 , 131 и висмут-молибденовым 132 катализаторами с применением радио-хроматографии. В частности, показано, что дегидрирование сопровождается *цис-транс*-изомеризацией бутенов.

С применением радиохроматографии и метода Неймана в лаборатории Баландина был изучен механизм реакции дегидрирования циклогексана и метилциклогексана на ряде катализаторов.

Как известно, в мультиплетной теории были разработаны дублетная и секстетная модели дегидрогенизации циклогексана на окисных и металлических катализаторах соответственно 133 . В дальнейшем появились также работы, в которых секстетный механизм привлекался для

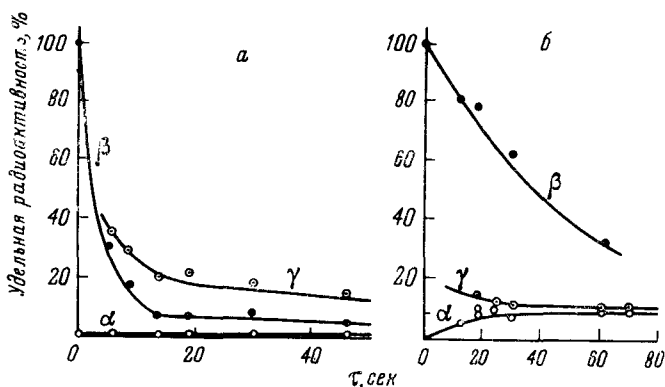
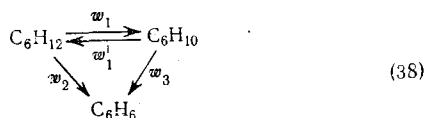


Рис. 1. Изменение удельных радиоактивностей в зависимости от времени контакта. *a* — хромовый катализатор; α -метилциклогексан, β -метилциклогексан, γ -толуол; *б* — рениевый катализатор; α -циклогексан, β -циклогексан, γ -бензол

интерпретации данных, полученных на окисных катализаторах 134 , 135 , с другой стороны, имеются работы $^{136-139}$, в которых процесс гидро-дегидрогенизации циклогексана на металлических катализаторах связывается с промежуточным образованием циклоолефинов. При этом заключения о связи цикленов с процессом образования бензола основывались на косвенных данных.

При дегидрогенизации циклогексана с добавками меченого циклогексана изучались 140 , 141 генетические связи по схеме:



над металлическим — рениевым 140 и двумя окисными — хромовым 140 и гольмиевым 141 — катализаторами; над хромовым катализатором были определены скорости аналогичных превращений метилциклогексана с добавками меченого метилциклогексана 142 .

На рисунке представлены два примера определений удельной радиоактивности продуктов в катализатах для хромового и рениевого катализаторов. Рисунок позволяет уже в качественной форме с использованием соотношений (19)—(20) судить о механизме реакции.

Для хромового катализатора кривая удельной радиоактивности толуола располагается выше кривой метилциклогексана. Это указывает на наличие консеквативного пути с промежуточным образованием цик-

лоолефина. Напротив, для рениевого катализатора удельная радиоактивность циклогексена значительно выше удельной радиоактивности бензола ($\beta > \gamma$), что указывает на непосредственное образование ароматического углеводорода, без промежуточного образования циклоолефина. Расчет скоростей схемы (38) по уравнениям (13)—(16) подтверждает эти заключения, однако показывает, что и на окиси хрома, наряду с консекутивным, идет непосредственное образование бензола или толуола. Расчет скоростей показывает далее, что основной путь превращения циклогексена на хромовом катализаторе — дегидрогенизация до бензола, на рениевом катализаторе — гидрогенизация до циклогексана. На окиси гольмия при 560° соотношение скоростей схемы (38) такое же, как на окиси хрома.

При дублетном механизме должен иметь место консекутивный путь дегидрогенизации. Следовательно, экспериментальное подтверждение консекутивного пути образования бензола (а также толуола) на окиси хрома и окиси гольмия, в отличие от рениевого катализатора, указывает, что на этих катализаторах дегидрогенизация может протекать по дублетному механизму.

Полученные данные указывают на сходство механизма дегидрогенизации на окисных катализаторах, существенно отличающегося от механизма образования бензола на металлическом рениевом катализаторе.

Тетени, Бабернич и Томсон¹⁴³ полагают, что над металлическим никелевым катализатором реакция дегидрогенизации циклогексана протекает консекутивно, поскольку в опытах со смесями меченого циклогексана и немеченого циклогексана они обнаружили переход метки в циклогексен. Однако в работе не определялись удельные радиоактивности продуктов, вследствие чего такой вывод представляется недостаточно обоснованным. Не исключено, что циклогексен в условиях опытов получался по параллельно-консекутивной схеме.

12. Дегидроциклизация парафиновых углеводородов

В недавно вышедшем обзоре по дегидроциклизации парафиновых углеводородов¹⁴⁴ рассмотрены основные работы в этой области, в том числе и работы, выполненные методом меченых атомов с помощью ^{14}C . Работы, выполненные методом меченых молекул, появились лишь в самое последнее время и в обзор¹⁴⁴ не вошли.

Проблемы механизма реакции дегидроциклизации, решаемые этим методом, сводятся в основном к возможности установления стадийных механизмов с участием в качестве промежуточных веществ либо непредельных соединений с открытой цепью, либо циклических шестичленных соединений.

В работе Липовича, Шмидт и др.¹⁴⁵ по дегидроциклизации парафиновых углеводородов на алюмохромовокалиевом катализаторе были получены результаты, указывающие на то, что эта реакция протекает с промежуточным образованием олефина. В табл. 1 приведены характерные величины удельных радиоактивностей основных продуктов, полученные в опытах со смесями парафинов и олефинов.

Несмотря на некоторый разброс данных, из табл. 1 видно, что удельные радиоактивности толуола весьма близки к удельным радиоактивностям олефинов, что указывает на консекутивный характер реакции. Некоторое понижение величины удельной радиоактивности толуола по сравнению с олефинами при больших объемных скоростях, по-видимому, может объясняться тем, что в этих условиях не успевает устано-

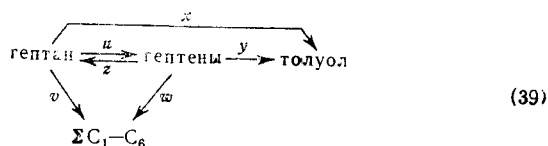
ТАБЛИЦА 1

Дегидроциклизация углеводородов на алюмохромокалиевом катализаторе¹⁴⁵

Исходная смесь	Объемная скорость, час ⁻¹	Удельные радиоактивности, имп/мин. мг BaCO ₃		
		гептан	гептен	толуол
<i>n</i> -Гептан	2,1	34	258	254
+гептен-1-4- ¹⁴ C	7,4	32	280	226
<i>n</i> -Гептан-4- ¹⁴ C	2,1	253	75	82
+гептен-1	7,5	288	58	66
<i>n</i> -Гептан	2,2	28	250	258
+гептены-2,3-4- ¹⁴ C	7,2	34	291	274

виться адсорбционное равновесие между олефином в газовой фазе и на поверхности катализатора.

В работе Липовича, Шмидт и др.³⁶ из полученных данных рассчитаны «интенсивности» процессов в схеме:



Авторы находят величину y путем умножения величины мольной доли взятого гептена на долю радиоактивности, перешедшей в толуол; при этом величина x находится как разность между количеством образовавшегося толуола и y и т. д. Как и следовало ожидать, олефин быстрее превращается в толуол, чем парафин (т. е. $y \gg x$)*.

Из других полученных авторами данных следует упомянуть, что в смесях с гептаном меченый гептен-2,3 превращался в толуол значительно медленнее, чем гептен-1; авторы объясняют это тем, что гептен-2,3 сильнее обуглероживает катализатор, что приводит к уменьшению его активности. По-видимому, однако, можно предположить, что здесь существенную роль играет специфическая ориентация молекулы на поверхности катализатора, обусловленная взаимодействием с поверхностью π -электронов двойной связи.

Изучению той же реакции на металлических Ni, Pt и смешанных (Ni/Al₂O₃, Pt/Al₂O₃) катализаторах посвящены работы Тетени и Пала^{146, 147}. Используя импульсную методику проведения опытов и радиохроматографию, авторы пришли к аналогичным выводам о консеккутивном характере реакции и показали, что при дегидроциклизации гексана олефины и диолефины нормального строения являются промежуточными продуктами реакции, а цикланы и циклены — нет. Характерные величины удельных радиоактивностей продуктов в условных единицах из некоторых серий опытов приведены в табл. 2.

Сравнивая свои и литературные данные по механизму дегидроциклизации парафинов, авторы приходят к выводу, что механизм этой ре-

* При интерпретации полученных результатов важно помнить о неадекватности понятий интенсивности и пути реакции. Так, например, найденная величина интенсивности x сама по себе не позволяет утверждать, что гептан в условиях опытов непосредственно превращается в толуол: интенсивность x показывает лишь, что часть гептана тем или иным путем (возможно, что через олефин) превращается в толуол.

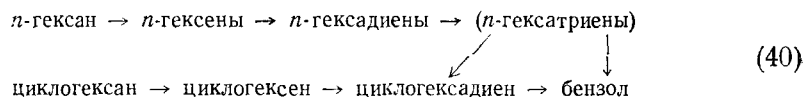
ТАБЛИЦА 2

Дегидроциклизация углеводородов на металлических катализаторах

Катализатор	Исходная смесь	Удельная радиоактивность продуктов (усл. ед.)					Ссылка на литературу
		<i>n</i> -гексен	<i>n</i> -гексан	циклогексан	циклогексен	бензол	
Pt	<i>n</i> -Гексан-(1- ¹⁴ C)	0,5	33,5	—	—	34	146
Ni/Al ₂ O ₃	<i>n</i> -Гексен-1 <i>n</i> -Гексан-(1- ¹⁴ C) <i>n</i> -Гексен-1	36,5	4,8	—	—	4,6	146
Pt	<i>n</i> -Гексан-(1- ¹⁴ C) циклогексан	64	80	1,6	—	27	147
Pt	<i>n</i> -Гексан циклогексан (1- ¹⁴ C)	на уровне фона	—	38	—	15	147
Ni/Al ₂ O ₃	<i>n</i> -Гексан (1- ¹⁴ C) циклогексан	52*	—	0,9	—	10	147
Pt	<i>n</i> -Гексен-1 (1- ¹⁴ C) циклогексан	94	94	0,5	22**	63	147
Pt	<i>n</i> -Гексен-1 (1- ¹⁴ C) циклогексен	74*	—	—	6	52	147
Pt	Гексен-1 (1- ¹⁴ C) циклогексадиен-1,3	355*			6,3***	2,6	147

* Гексан + гексены.
** Циклогексан + гексадиены.
*** Циклогексадиен-1,3.

акции в основных чертах одинаков как на металлических, так и на окисных катализаторах и в случае углеводородов с открытой цепью и циклических углеводородов может быть выражен схемой:



Опытами со смесями меченого гексена-1 и гексатриена было показано¹⁴⁸, что последний действительно является одним из промежуточных продуктов при образовании циклогексадиена и бензола на платиновом катализаторе. Однако относительно малая величина удельной радиоактивности гексатриена по сравнению с удельной радиоактивностью циклогексадиена и бензола в катализаторах может свидетельствовать о том, что имеется и другой путь реакции, на котором циклизации подвергается диолефин.

13. Гидро-дегидроизомеризация цикланов

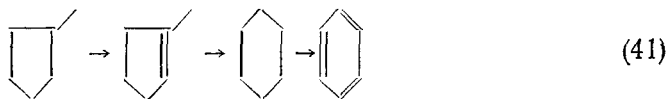
В ряде работ с применением радиоуглерода исследовался механизм взаимных превращений метилциклопентана, циклогексана и бензола в атмосфере водорода над бифункциональными (окисно-металлическими) катализаторами, а также над сернистым вольфрамом. Калечиц с сотр. показали, что при нагревании в автоклаве циклогексана с меченым бензолом над сернистым вольфрамом получается метилциклопентан, удельная радиоактивность которого превышает удельную радиоактивность циклогексана в катализате^{149, 150}.

Когда в смеси с бензолом был меченый циклогексан, то удельная радиоактивность последнего в катализате была выше, чем у метилциклопентана; при этом в бензоле радиоактивность не обнаруживалась.

Над катализатором платформинга¹⁵¹ при пропускании смесей циклогексана и метилциклопентана удельная радиоактивность циклогексана в катализате значительно превышала удельную радиоактивность бензола в случае, когда меченым был циклогексан; когда же меченым был метилциклопентан, то удельные радиоактивности циклогексана и бензола в катализате были приблизительно равны. В соответствии с условиями (19)—(20) эти результаты показывают, что на обоих изученных катализаторах взаимные превращения метилциклопентана и бензола частично происходят без десорбции каких-либо промежуточных веществ, в том числе и циклогексана; другой путь реакции лежит через циклогексан. В работе¹⁵² было найдено, что содержание нестехиометрической серы не влияет на суммарную скорость гидрирования бензола, но сказывается на соотношении скоростей указанных двух путей образования метилциклопентана. Авторы этих работ придерживаются той точки зрения, что на поверхности катализатора циклические углеводороды претерпевают ряд превращений, включающих промежуточное образование и изомеризацию циклоолефинов, которые могут быть не связаны с газовой фазой адсорбционным равновесием. Такие представления, как известно, были положены в основу широко известной стадийной схемы риформинга цикланов, предложенной Миллсом, Хайнеманном, Милликенем и Обладом¹⁵³.

Экспериментальным обоснованием этой схемы явились характерные свойства бифункциональных катализаторов, сочетающие дегидрирующие свойства металлов платиновой группы и изомеризующие свойства кислотного окисла. Теоретическим обоснованием явилась возможность применения представлений о механизме гомогенной изомеризации в соответствии с концепцией Уитмора путем образования карбониевого иона в результате взаимодействия протона катализатора с π -электронами двойной связи олефина. Анализ литературных данных показывает, что хотя эта схема существует и используется уже 15 лет, не было получено данных, непосредственно подтверждающих ее и указывающих на роль цикленов как промежуточных продуктов, в частности, при изомеризации и дегидрогенизации циклогексана и дегидроизомеризации метилциклопентана.

Для получения таких данных были проведены работы^{154–159} с использованием меченных радиоуглеродом циклогексана и метилциклопентана. Так, было изучено превращение метилциклопентана в бензол по схеме¹⁵⁷:



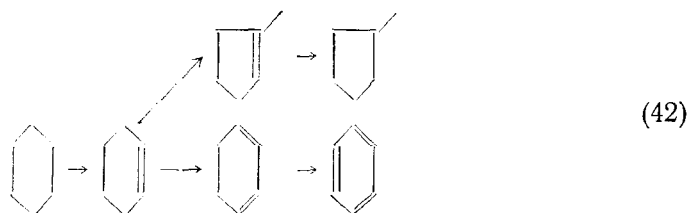
Опыты проводились в установке проточного типа при давлении 20 атм и температуре 480°, при молярном отношении водорода к углеводу 5:1 на ряде образцов бифункциональных катализаторов (платина на окиси алюминия, палладий на окиси алюминия). Продукты реакции анализировались радиохроматографически. К исходному метилциклопентану добавляли меченый метилциклопентен. В соответствии с уравнениями (19)—(20), если бы метилциклопентен был обязательным промежуточным продуктом [по схеме (41)], то его удельная радиоактивность в катализате должна быть меньше таковой для бензола или циклогексана.

Подробное изучение продуктов реакции указывало на протекание процессов дегидроизомеризации пятичленных циклов, расщепления циклов и гидрокрекинга с образованием легких продуктов. Оказалось, что удельная радиоактивность бензола и циклогексана близка к удель-

ной радиоактивности метилциклопентана и значительно меньше удельной радиоактивности метилциклопентена, что противоречит рассматриваемой схеме. Примечательно, что удельные радиоактивности более легких углеводородов, особенно пентанов, очень высоки и в ряде случаев превышают удельную радиоактивность метилциклопентена. Это означает, что в процессе гидрокрекинга метилциклопентен оказывается промежуточным продуктом. Резкое различие удельных радиоактивностей продуктов крекинга и продуктов изомеризации цикланов указывает на то, что эти процессы протекают через разные промежуточные поверхностные соединения. Судя по близости удельной радиоактивности метилциклопентана, циклогексана и бензола, по-видимому, метилциклопентен не только не является необходимым промежуточным продуктом, но метилциклопентан быстрее изомеризуется, чем метилциклопентен.

Близкие к изложенным результаты были получены также в работе¹⁶⁰ при пропускании метилциклопентана и меченого метилциклопентена над катализатором АП-56 в условиях платформинга. Авторы указывают, что если из метилциклопентана и образуется комплекс, «отвечающий структуре циклена», то он отличается от комплекса, полученного непосредственно из непредельного углеводорода.

Превращение циклогексана и циклогексена по схеме (42) изучалось на катализаторах: палладий на окиси алюминия, рений на окиси алюминия и окись молибдена на окиси алюминия¹⁵⁵.



Использовалась смесь меченого циклогексана и циклогексена. В этом случае, если бы циклогексен был промежуточным продуктом, то его удельная радиоактивность в катализате должна была бы быть больше, чем бензола и метилциклопентана. Однако радиохроматографические анализы показали обратное. Радиоактивность обнаруживалась в метилциклопентане и бензоле, но не обнаруживалась в циклогексене. Отсюда вытекает возможность изомеризации циклогексана независимо от циклогексена; последний не является промежуточным продуктом. Позднее аналогичный результат был получен¹⁶⁰ при пропускании смеси циклогексана с меченым циклогексеном над платиновым катализатором АП-56 в условиях платформинга.

В настоящее время в ряде работ^{161–163} принимается, что в реакциях риформинга промежуточные продукты — олефины не только образуются, но и обязательно десорбируются. Однако в первых работах предполагалось, что олефин может претерпевать дальнейшие превращения без десорбции. Циклогексен в работе¹⁵⁴ оставался в катализатах, и, следовательно, он либо десорбировался, либо не попадал на поверхность катализатора во время реакции.

В специальных опытах с применением дейтерия оказалось¹⁵⁵, что при атмосферном давлении циклогексен исходной смеси почти количественно принимал участие в дейтерообмене и, следовательно, проходил через стадию адсорбции на катализаторе*. В опытах под давлением

* Аналогичный прием для доказательства адсорбируемости циклогексана на катализаторе дегидроциклизации был использован в работе¹⁴⁷, в которой был прослежен обмен циклогексана с предварительно адсорбированным на поверхности тритием.

степень обмена была также достаточно велика, причем часть молекул оставшегося циклогексена подвергалась множественному обмену. В отсутствие катализатора обмен практически не шел.

Эти результаты показали, что превращения цикланов и цикленов в рассматриваемых условиях происходят, по-видимому, независимыми путями. В связи с этим проблема механизма действия бифункциональных катализаторов риформинга встает с новой остротой. В перспективе разрешение этой проблемы позволит улучшить технологию одного из важнейших нефтехимических процессов.

* * *

Рассмотренный материал показывает, что метод ММ наиболее целесообразно применять при изучении механизма многостадийных каталитических реакций, когда обычные химические методы приводят к неоднозначным результатам и требуется сделать выбор из нескольких возможных путей реакции. Такое положение обычно возникает на определенном этапе экспериментального изучения того или иного процесса. Поэтому объектами исследования нередко оказываются давно известные реакции, относительно механизма которых иногда имеются уже определенные, широко распространенные в научных кругах взгляды. Применение метода ММ позволяет во многих случаях существенно углубить представления о механизме этих процессов; в некоторых случаях результаты оказываются весьма неожиданными, что заставляет по-новому подойти к объяснению известных явлений и стимулирует их дальнейшее изучение на новом, более высоком уровне.

ЛИТЕРАТУРА

1. Н. П. Кейер, С. З. Рогинский, Изв. АН СССР, ОХН, **1950**, 27.
2. J. T. Kuttner, R. H. Emmett, J. Am. Chem. Soc., **73**, 2886 (1951).
3. Н. П. Кейер, Проблемы кинетики и катализа, Изд. АН СССР, М., 1957 г., т. 9, стр. 283.
4. О. В. Крылов, Е. А. Фокина, Там же, стр. 304.
5. В. А. Проташик, Там же, стр. 315.
6. В. А. Проташик, ДАН БССР, **3**, 372 (1959).
7. C. Bokhoven, Radioisotope Confer. Harwell, **2**, 53 (1954).
8. Н. П. Кейер, ЖФХ, **33**, 492 (1959).
9. J. G. Larson, W. K. Hall, J. Am. Chem. Soc., **85**, 3570 (1963).
10. Г. В. Исагулянец, А. А. Баландин, Е. И. Полов, ДАН, **139**, 139 (1961).
11. С. С. Строева, Н. В. Кулькова, М. И. Темкин, ДАН, **124**, 628 (1959).
12. М. И. Темкин, М. Л. Нахманович, Н. М. Морозов, Кинетика и катализ, **2**, 722 (1961).
13. J. A. Brundege, G. Parravano, J. Catalysis, **2**, 380 (1963).
14. H. J. Grabke, Proc. of the Third Intern. Congress on Catalysis, Amsterdam, 1965, т. 2, стр. 928.
15. Л. А. Сазонов, Е. В. Артамонов, Методы исследования катализаторов и каталитических реакций, Новосибирск, 1965 г., т. 3, стр. 269.
16. С. З. Рогинский, Теоретические основы изотопных методов изучения химических реакций, Изд. АН СССР, М., 1956 г.
17. Г. П. Миклухин, Изотопы в органической химии, Изд. АН УССР, Киев, 1961 г.
18. А. И. Бродский, Химия изотопов, Изд. АН СССР, М., 1957 г.
19. М. Гайсинский, Ядерная химия и ее приложения, ИЛ, М., 1961 г.
20. D. L. Trim, Chem. Ind., **1967**, 534.
21. В. Я. Ефремов, М. Б. Нейман, В. Н. Панфилов, Труды комиссии по аналитич. химии, Изд. АН СССР, М.—Л., **9**, 361 (1958).
22. И. П. Алимарин, Г. Н. Блимович, Хим. наука и пром., **1**, 74 (1956).
23. M. Blau, J. E. Willard, J. Am. Chem. Soc., **75**, 330 (1953).
24. J. Wilson, R. Dickinson, Там же, **59**, 1358 (1937).
25. D. B. Zilversmit, C. Entenman, M. C. Fisher, J. Gen. Physiol., **26**, 325 (1943).
26. C. P. Varum, R. A. Huseby, Arch. Biochem., **29**, 7 (1950).
27. С. Аронов, Изотопные методы в биохимии, ИЛ, М., 1959.

28. М. Б. Нейман, Г. И. Феклисов, ДАН, **91**, 1137 (1953).
29. М. Б. Нейман, ЖФХ, **28**, 1235 (1954).
30. М. Б. Нейман, А. Ф. Луковников, В кн.: Цепные реакции окисления углеводородов в газовой фазе, Изд. АН СССР, М., 1955 г.
31. Ю. И. Дербенцев, Кандид. диссерт., ИОХ АН СССР, 1965 г.
- 32. А. А. Баландин, Г. В. Исагулянц, Е. И. Попов, Ю. И. Дербенцев, С. Л. Виноградов, Изв. АН СССР, **1958**, 233.
33. Г. В. Исагулянц, А. А. Баландин, Кинетика и катализ, **2**, 737 (1961).
34. J. W. Hightower, P. H. Emmett, J. Am. Chem. Soc., **87**, 939 (1965).
35. В. Г. Липович, Кандид. диссерт., ИОХ АН СССР, М., 1961 г.
36. В. Г. Липович, О. И. Шмидт, М. А. Лурье, И. В. Калечиц, Изв. научно-исслед. ин-та нефте- и углехимического синтеза (ИНУС) при Иркутском университете, **9**, 33 (1967).
37. R. J. Kokes, H. Tobin, мл., P. H. Emmett, J. Am. Chem. Soc., **77**, 5860 (1955).
38. О. М. Виноградова, Г. М. Жаброва, Б. М. Каденацци, М. И. Яновский, ЖОХ, **29**, 3396 (1959).
39. А. С. Миронов, М. И. Яновский, Г. А. Газиев, Ф. И. Романов, А. Л. Бялый, О. П. Даровских, Сб.: Газовая хроматография. Тр. III Всес. конф. по газовой хроматографии, Дзержинск, 1966, стр. 413.
40. Э. И. Семененко, С. З. Рогинский, М. И. Яновский, Там же, стр. 433.
41. J. Horiuti, Adv. in Catalysis, **11**, 339 (1957).
42. Y. Kaneko, I. Oki, J. Res. Inst. Catalysis Hokkaido Univ., **13**, 169 (1966).
43. S. Enomoto, H. Ugajin, Bull. Utsunomiya Univ., **10**, 15 (1959).
44. Р. Аткинс, Д. Хаппель, IV Междунар. конгр. по катализу, М., 1968. Симп. № 1, препринт доклада № 4.
45. J. T. Sumner, T. W. De Witt, P. H. Emmett, J. Am. Chem. Soc., **70**, 3632 (1948).
46. Б. Клименок, Е. А. Андреев, О. В. Крылов, М. М. Сахаров, ДАН, **95**, 101 (1954).
47. В. Э. Вассерберг, А. А. Баландин, Г. И. Леви, Кинетика и катализ, **2**, 61 (1961).
48. Г. И. Леви, В. Э. Вассерберг, Там же, **2**, 758 (1961).
49. В. Э. Вассерберг, Г. И. Леви, Т. В. Георгневская, см.¹⁵, т. 2, стр. 133.
50. В. Д. Нефедов, М. А. Торопова, И. В. Кривохатская, Е. Н. Синотова, Радиоактивные изотопы в химических исследованиях, «Химия», Л.—М., 1965 г.
- 51. Г. В. Исагулянц, Ю. И. Дербенцев, А. А. Баландин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 474.
- 52. Ю. И. Дербенцев, Г. В. Исагулянц, Л. Ф. Рар, Д. Л. Пакуль, А. А. Баландин, ДАН, **177**, 1371 (1967).
53. Е. А. Андреев, Т. И. Андрианова, Б. В. Клименок, О. В. Крылов, С. З. Рогинский, М. М. Сахаров, ДАН, **96**, 781 (1954).
54. Van Hook, P. H. Emmett, J. Am. Chem. Soc., **84**, 4410, 4421 (1962).
55. J. W. Hightower, P. H. Emmett, см.¹⁴, т. 1, стр. 688.
56. Т. И. Андрианова, С. З. Рогинский, см.³, т. 9, стр. 152.
57. C. P. C. Bradshaw, E. J. Howman, L. Turner, J. Catalysis, **7**, 269 (1967).
58. R. L. Banks, G. C. Bailey, Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Develop., **3**, 170 (1963).
59. С. З. Рогинский, Т. И. Андрианова, ЖОХ, **26**, 2151 (1956).
60. H. W. Blue, C. J. Engle, Ind. Eng. Chem., **43**, 494 (1951).
61. W. A. Van Hook, P. H. Emmett, J. Am. Chem. Soc., **85**, 697 (1963).
62. R. E. McMahon, Ind. Eng. Chem., **47**, 844 (1955).
63. D. J. Wynne, Division of Petroleum Chemistry, 138th Meeting, ACS, N. Y., Sept. 1960 [цит. по A. de Rosset, C. Berger, Ind. Eng. Chem., **53**, 680 (1961)].
64. Л. Я. Марголис, Меченые атомы в катализе, Изд. АН СССР, М., 1958.
65. Л. Я. Марголис, Гетерогенно-каталитическое окисление углеводов, Изд. 2, Гостехиздат, Л., 1967 г.
66. С. З. Рогинский, Л. Я. Марголис, ДАН, **89**, 515 (1953).
67. Л. Я. Марголис, С. З. Рогинский, Изв. АН СССР, ОХН, **1956**, 281.
68. Л. Я. Марголис, С. З. Рогинский, см.³, т. 9, стр. 107.
69. Л. Я. Марголис, С. З. Рогинский, ДАН, **96**, 549 (1954).
70. Л. Я. Марголис, С. З. Рогинский, ДАН, **96**, 311 (1954).
71. О. В. Исаев, Л. Я. Марголис, И. С. Сазонова, ДАН, **129**, 141 (1959).
72. О. А. Головина, О. В. Исаев, М. М. Сахаров, ДАН, **142**, 619 (1962).
73. Н. И. Попова, В. Г. Липович, Б. В. Кабакова, ДАН, **159**, 615 (1964).
74. Я. Т. Эйдуз, Усп. химии, **36**, 824 (1967).
75. О. А. Головина, М. М. Сахаров, Е. С. Докукина, С. З. Рогинский, ЖФХ, **33**, 2451 (1959).
76. Ю. Б. Крюков, А. Н. Башкиров, Л. Г. Либеров, В. К. Бутюгин, Н. Д. Степанова, Ю. Б. Каган, Кинетика и катализ, **1**, 274 (1960).

77. Ю. Б. Крюков, А. Н. Башкиров, Л. Г. Либеров, В. К. Бутюгин, Н. Д. Степанова, Там же, 2, 780 (1961).
78. N. C. Ganguli, Indian J. Technol., 4, 326 (1966).
79. J. T. Kummer, P. H. Emmett, J. Am. Chem. Soc., 75, 5177 (1953).
80. W. K. Hall, R. J. Kokes, P. H. Emmett, Там же, 79, 2983 (1957).
81. Ю. Б. Крюков, А. Н. Башкиров, В. К. Бутюгин, Л. Г. Либеров, Н. Д. Степанова, ДАН, 119, 1152 (1958).
82. О. А. Головина, С. З. Рогинский, М. М. Сахаров, Я. Т. Эйдуc, Е. С. Докукина, см.³, т. 9, стр. 76.
83. G. Blyholder, P. H. Emmett, J. Phys. Chem., 64, 470 (1960).
84. О. А. Головина, Е. С. Докукина, С. З. Рогинский, М. М. Сахаров, Я. Т. Эйдуc, ДАН, 112, 864 (1957).
85. W. K. Hall, R. J. Kokes, P. H. Emmett, J. Am. Chem. Soc., 82, 1027 (1960).
86. А. Н. Башкиров, Ю. Б. Крюков, Е. Г. Симоньянц, Л. Г. Либеров, ДАН, 171, 609 (1966).
87. J. T. Kummer, H. H. Podgurski, W. B. Spencer, P. H. Emmett, J. Am. Chem. Soc., 73, 564 (1951).
88. О. А. Головина, С. З. Рогинский, М. М. Сахаров, Я. Т. Эйдуc, ДАН, 108, 253 (1956).
89. R. J. Kokes, W. K. Hall, P. H. Emmett, J. Am. Chem. Soc., 79, 2289 (1957).
90. Ю. Б. Крюков, А. Н. Башкиров, Р. А. Фридман, Л. Г. Либеров, Р. М. Смирнова, Г. Т. Лысенко, А. А. Пегов, Нефтехимия, 4, 869 (1964).
91. Ю. Б. Крюков, А. Н. Башкиров, Р. А. Фридман, Л. Г. Либеров, Р. М. Смирнова, А. А. Пегов, Там же, 5, 62 (1965).
92. G. Blyholder, P. H. Emmett, J. Phys. Chem., 63, 962 (1959).
93. S. Z. Roginsky, см.¹⁴, т. 2, стр. 939.
94. Ю. Б. Крюков, Е. Г. Симоньянц, Л. Г. Либеров, А. Н. Башкиров, Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, 1872.
95. Ю. Б. Крюков, А. Н. Башкиров, В. К. Бутюгин, Л. Г. Либеров, Н. Д. Степанова, Изв. АН СССР, ОХН, 1958, 642.
96. E. J. Gibson, C. C. Hall, J. Appl. Chem., 4, 464 (1954).
97. Ю. Б. Крюков, В. К. Бутюгин, Л. Г. Либеров, Н. Д. Степанова, А. Н. Башкиров, Химия и технология топлив и масел, 6, 26 (1957).
98. A. W. Fletcher, E. J. Gibson, Radioisotop. conf., 1954, Oxford, 19—23 august, 2, London, 1954, p. 40.
99. Н. И. Ершов, Я. Т. Эйдуc, В. Р. Ерохина, ДАН, 177, 1345 (1967).
100. Г. В. Исагулянц, Н. И. Ершов, Ю. И. Дербенцев, Я. Т. Эйдуc, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 1234.
101. E. J. Gibson, Chem. and Ind., 1957, 649.
102. О. М. Виноградова, Н. П. Кейер, С. З. Рогинский, ДАН, 112, 1075 (1957).
103. О. М. Виноградова, Н. П. Кейер, С. З. Рогинский, см.³, т. 9, стр. 175.
104. Ю. А. Горин, С. Г. Соколова, А. К. Пантелеева, ДАН, 125, 79 (1959).
105. Ю. А. Горин, С. Г. Соколова, А. К. Пантелеева, В кн.: Синтез мономеров для производства синтетического каучука, Госхимиздат, 1960.
106. Ю. А. Горин, ЖОХ, 16, 283 (1946).
107. Г. М. Жаброва, Б. М. Каденацци, см.³, т. 9, стр. 187.
108. И. И. Захарычева, Г. В. Исагулянц, А. А. Баландин, Изв. АН СССР, ОХН, 1963, 179.
109. А. А. Баландин, Г. В. Исагулянц, А. П. Руденко, Г. Стегнер, ДАН, 131, 861 (1960).
110. Г. В. Исагулянц, А. А. Баландин, Е. И. Попов, Ю. И. Дербенцев, ЖФХ, 38, 20 (1964).
111. Ю. И. Дербенцев, Г. В. Исагулянц, А. А. Баландин, ЖФХ, 39, 2611 (1965).
112. W. S. Brey, K. A. Krieger, J. Am. Chem. Soc., 71, 3637 (1949).
113. К. В. Топчиева, К. Юн-пин, И. В. Смирнова, В сб.: Поверхностные химические соединения и их роль в явлениях адсорбции, Изд. МГУ, 1957.
114. E. Vadin, J. Am. Chem. Soc., 65, 1809 (1943).
115. B. Wojcik, H. Adkins, Там же, 55, 293 (1933).
116. А. А. Баландин, Г. В. Исагулянц, Н. П. Соколова, И. И. Захарычева, Изв. АН СССР, ОХН, 1961, 1549.
117. W. O. Haag, H. Pines, J. Am. Chem. Soc., 82, 2488 (1960).
118. А. А. Баландин, Е. И. Клабуновский, Е. Ф. Литвин, Изв. АН СССР ОХН, 1961, 1864.
119. Г. В. Исагулянц, Ю. И. Дербенцев, Е. И. Клабуновский, А. А. Баландин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1964, 985.
120. Г. В. Исагулянц, Ю. И. Дербенцев, А. А. Баландин, Изв. АН СССР, сер. хим., 1967, 42.

121. J. W. Hightower, H. R. Gerberich, W. K. Hall, *J. Catalysis*, **7**, No. 1, 57 (1967).
122. J. W. Hightower, W. K. Hall, *J. Phys. Chem.*, **71**, 1014 (1967).
123. А. А. Баландин, М. Б. Нейман, О. К. Богданова, Г. В. Исагулянц, А. П. Щеглова, Е. И. Попов, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1957**, 157.
124. А. А. Баландин, М. Б. Нейман, О. К. Богданова, Г. В. Исагулянц, А. П. Щеглова, Е. И. Попов, *см.*³, т. 9, стр. 45.
125. А. А. Баландин, М. Б. Нейман, О. К. Богданова, Г. В. Исагулянц, А. П. Щеглова, Е. И. Попов, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1957**, 270.
126. А. А. Баландин, О. К. Богданова, Г. В. Исагулянц, М. Б. Нейман, Е. И. Попов, *Изотопы и излучения в химии*, Изд. АН СССР, М., 1953, стр. 52.
127. А. А. Баландин, О. К. Богданова, Г. В. Исагулянц, М. Б. Нейман, Е. И. Попов, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1958**, 18.
128. R. W. Blue, V. C. F. Holm, R. B. Regier, E. Fast, L. E. Heckelsberg, *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 2710 (1952).
129. Г. В. Исагулянц, *см.*³, стр. 215.
130. С. З. Рогинский, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1965**, 1321.
131. Э. И. Семененко, М. И. Яновский, С. З. Рогинский, *см.*¹⁵, стр. 290.
132. Р. А. Зимин, С. З. Рогинский, М. И. Яновский, *см.*¹⁵, стр. 279.
133. А. А. Баландин, *Мультиплетная теория катализа*, Изд. МГУ, части I и II.
134. А. Ф. Платэ, *Каталитическая ароматизация парафиновых углеводородов*, Изд. АН СССР, М., 1948 г.
135. А. А. Баландин, И. Д. Рождественская, *Изв. АН СССР, ОХН*, **1961**, 1955.
136. W. F. Madden, C. Kemball, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 302.
137. F. Hartog, P. Zweitering, *J. Catalysis*, **2**, 79 (1963).
138. М. Я. Коган, Р. М. Флид, *ЖФХ*, **20**, 503 (1946).
139. Н. А. Щеглова, М. Я. Коган, *ЖФХ*, **23**, 1083 (1949).
- 140. Ю. И. Дербенцев, А. А. Баландин, Г. В. Исагулянц, *Кинетика и катализ*, **2**, 741 (1961).
- 141. Ю. И. Дербенцев, М. А. Марков, Г. В. Исагулянц, Х. М. Миначев, А. А. Баландин, *ДАН*, **155**, 128 (1964).
142. Г. В. Исагулянц, Е. Н. Комарова, А. А. Баландин, *ДАН*, **164**, 1307 (1965).
143. P. Tétényi, L. Babernigs, S. J. Thomson, *Acta Chim. Hung.*, **34**, 335 (1962).
144. О. И. Шмидт, В. Г. Липович, *см.*³⁶, стр. 4.
145. В. Г. Липович, О. И. Шмидт, М. А. Лурье, А. В. Высоцкий, К. Ф. Косыгина, И. В. Калечиц, *см.*³⁶, стр. 25.
146. Z. Raal, P. Tétényi, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, **54**, 175 (1967).
147. Z. Raal, P. Tétényi, *Там же*, **55**, 273 (1968).
148. Z. Raal, P. Tétényi, *Там же*, **58**, 105 (1968).
149. И. В. Калечиц, В. Г. Липович, В. В. Выхованец, *ДАН*, **138**, 381 (1961).
150. И. В. Калечиц, В. Г. Липович, В. В. Выхованец, В. Н. Петрова, *Кинетика и катализ*, **2**, 748 (1961).
151. В. Г. Липович, О. И. Блюм, З. П. Воскобойникова, И. В. Калечиц, В. сб.: *Применение меченых атомов для изучения нефтехимических процессов*, ВНИИОЭНГ, 1965, стр. 31.
152. И. В. Калечиц, Э. Н. Дерягина, В. Г. Липович, *см.*¹⁵¹, стр. 53.
153. G. A. Mills, H. Heinemann, T. H. Milliken, A. G. Oblad, *Ind. and Eng. Chem.*, **45**, 134 (1953).
- 154. Г. В. Исагулянц, М. А. Ряшенцева, Ю. И. Дербенцев, Х. М. Миначев, А. А. Баландин, *Нефтехимия*, **4**, 224 (1964).
- 155. Г. В. Исагулянц, М. А. Ряшенцева, Ю. И. Дербенцев, Х. М. Миначев, А. А. Баландин, Р. Е. Мардакелашвили, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, **1964**, 1955.
- 156. Г. В. Исагулянц, М. А. Ряшенцева, Ю. И. Дербенцев, Х. М. Миначев, А. А. Баландин, *Нефтехимия*, **5**, 501 (1965).
- 157. Г. В. Исагулянц, М. А. Ряшенцева, Ю. И. Дербенцев, Х. М. Миначев, А. А. Баландин, *Там же*, **5**, 507 (1965).
- 158. Г. В. Исагулянц, М. А. Ряшенцева, Ю. И. Дербенцев, Х. М. Миначев, А. А. Баландин, *см.*¹⁵¹, стр. 37.
159. Г. В. Исагулянц, *см.*¹⁴, т. 1, стр. 308.
160. В. Г. Липович, О. И. Шмидт, Л. И. Шевлякова, И. В. Калечиц, *см.*³⁶, т. 9, стр. 44.
161. P. W. Weisz, *Science*, **123**, 887 (1956).
162. S. C. Hindin, S. V. Weller, G. A. Mills, *J. Phys. Chem.*, **62**, 244 (1958).
163. P. S. Nix, P. W. Weisz, *J. Catalysis*, **3**, 179 (1964).