

УДК 542.97 : 54 731

ПРЕВРАЩЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ НА МЕМБРАННЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

B. M. Грязнов и B. C. Смирнов

Рассмотрены превращения углеводородов различных классов на катализаторах, избирательно проницаемых для водорода. Показаны возможности использования мембранных катализаторов для повышения скорости и селективности реакций, получения продуктов неполной гидрогенизации, уменьшения адсорбционной конкуренции гидрируемого вещества и водорода. Обсуждено сопряжение реакций на мембранных катализаторах, позволяющее проводить реакцию, которая не идет сама по себе, за счет убыли свободной энергии при сопряженной реакции, если вещество, общее для этих двух реакций, проникает через мембранный катализатор.

Библиография — 135 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение	1716
2. Влияние сорбионного катализатором водорода на реакции восстановления	1717
3. Гидрогенизация водородом, подаваемым через мембранный катализатор	1719
4. Гидроалкилирование гомологов бензола и нафталина на палладиевых сплавах	1723
5. Дегидрогенизация алканов и алкенов с выведением образующегося водорода через мембранны	1725
6. Дегидрогенизация циклогексана на палладиевых сплавах	1727
7. Дегидроциклизация <i>n</i> -алканов на палладиевых сплавах	1729
8. Сопряжение каталитических реакций отщепления и присоединения водорода	1730
9. Сопряжение реакций на мембранных катализаторах	1731

1. Введение

Мембранные катализаторы отличаются от других гетерогенных катализаторов тем, что обладают избирательной проницаемостью только для одного реагента. Основными объектами исследований по мембранным катализаторам были металлы, в той или иной степени проницаемые для водорода. Такие металлы применяли в качестве катодов, на одной поверхности которых электрохимически получали водород, а на другой — осуществляли реакцию с участием водорода, диффундирующего сквозь металл. Изучалась также гидрогенизация олефинов и иные реакции на палладиевой мемbrane, по другую сторону которой находился газообразный водород.

Еще до появления мембранных катализаторов были открыты катализитические процессы перераспределения водорода между молекулами одного и того же или разных веществ (см. раздел 8). Установлено, что наилучшим катализатором таких реакций является палладий, но причина этого, а также механизм перераспределения водорода оставались неясными. Изучение перераспределения водорода в ненасыщенных циклических углеводородах на пленках палладия и платины показало (см. обзор¹), что этот процесс представляет собой совокупность реакций дегидрогенизации и гидрогенизации. Соотношение скоростей этих реакций зависит от способности катализатора поглощать водород, отщепляемый от дегидрируемых молекул, сохранять его в активном для гидрогениза-

ции состояния и подводить к гидрируемым молекулам. Указанное представление позволило объяснить преимущества палладия перед другими металлами в качестве катализатора перераспределения водорода и многие другие экспериментальные данные.

В дальнейшем реакции углеводородов, идущие с отщеплением и присоединением водорода, были изучены на мембранных катализаторах, проницаемых только для водорода. Это позволило обнаружить сопряжение реакций²⁻⁶, осуществляемых на разных сторонах мембранного катализатора, за счет переноса через катализатор вещества, например, водорода, который образуется на одной поверхности мембранного катализатора и расходуется на другой его поверхности. При таком сопряжении две реакции ускоряют друг друга без смешения всех участвующих в них веществ, что было неизбежно при известных ранее сопряженных реакциях, идущих в одном реакционном объеме без катализатора или на одной и той же поверхности катализатора. Независимо подобные результаты были получены⁷ в США. За последние годы в СССР разработаны новые мембранные катализаторы и способы получения на них олефинов, диенов, циклоолефинов, ароматических углеводородов⁸⁻¹⁵. В данной статье обобщена журнальная и патентная литература, посвященная превращениям углеводородов на мембранных катализаторах и сопряжению реакций на этих катализаторах.

2. Влияние сорбированного катализатором водорода на реакции восстановления

Каталитическая активация водорода, растворенного в палладии, отмечена в статье¹⁶, сообщавшей о диффузии водорода через палладий. В контакте с палладием, насыщенным водородом, соли окиси железа превращались в соли закиси железа, а из галогенов получались галогеноводороды. На палладии было осуществлено восстановление некоторых органических соединений¹⁷. Для той же цели использовали зерненый цинк, покрытый палладиевой чернью и обработанный соляной кислотой для насыщения палладия водородом¹⁸. Позднее на палладиевой черни была проведена полная гидрогенизация бензола, толуола, ксиолов и этилбензола¹⁹. Отмечено²⁰, что бензобициклононен гидрируется в дициклоклогексилметан на палладированном активном угле как в присутствии, так и в отсутствие свободного водорода.

В 1934 г. было показано²¹, что при температурах ниже комнатной сорбированный палладиевой пленкой водород гидрирует олефины быстрее, чем водород, поступающий из газовой фазы. Скорость гидрогенизации этилена или бутилена в условиях опытов²² не лимитировалась скоростью переноса водорода из глубины слоя палладия к его поверхности. В ходе гидрогенизации водород извлекался из палладия быстрее, чем при откачивании высоковакуумным насосом. При более высоких температурах скорость гидрогенизации бензола не зависит от парциальных давлений реагентов. На основании этого предполагают, что в реакции с адсорбированным бензолом участвует растворенный в палладии водород²³. Постоянство скорости гидрогенизации бензола (при повышении температуры от 120 до 220° с катализатором палладий на силикагеле²⁴ и от 168 до 220° — на палладиевой черни²⁵) было истолковано²⁵ как следствие фазовых переходов в системе палладий — водород. Насыщение палладиевого катализатора водородом при комнатной температуре в течение десятков часов резко снижает его активность в отношении гидрирования бензола. При обработке парами бензола активность катализатора постепенно восстанавливается, что рассматривалось²⁶ как до-

казательство каталитической неактивности богатой водородом β -фазы Pd—H. К такому же выводу приводит и рост энергии активации гидрогенизации бензола с понижением температуры²⁷. На основании всех этих данных по гидрогенизации бензола был сделан вывод²⁸ о том, что каталитической активностью обладает чистый палладий и α -фаза Pd—H, а при образовании значительных количеств β -фазы активность резко снижается.

Пленки никеля, платины, меди и вольфрама, полученные конденсацией паров в высоком вакууме, неактивны в отношении гидрирования этилена, а пленки этих металлов, приготовленных в присутствии определенных количеств водорода, кислорода или азота каталитически активны²⁹. Промотирование скелетных никелевых катализаторов водородом было выявлено^{30—32} при гидрировании различных веществ водородом, удержанным катализатором. Адсорбированный катализатором водород удалялся обратимо и без заметного снижения активности катализатора. Растворенный в металле водород удалялся только необратимо, с дезактивацией катализатора, так как расход структурного водорода при гидрогенизации нарушает состав активной поверхности. Восстановить активность удалось³³, нагревая скелетный никель при 300° в водороде.

В отличие от скелетного никеля, палладиевая чернь после удаления при гидрогенизации удерживаемого ею водорода сохраняет каталитическую активность и способность сорбировать водород при комнатной температуре³⁴.

В результате нескольких извлечений водорода из скелетного никеля гидрируемым веществом активная структура катализатора полностью разрушается³⁵. После этого время насыщения поверхности катализатора водородом до достижения обратимого водородного потенциала резко возрастает, а водород, посаженный на поверхность, не участвует в гидрогенизации. Способность палладия сравнительно легко отдавать адсорбированный и растворенный водород делает его одним из лучших катализаторов низкотемпературной гидрогенизации. Скорость реакции растет с повышением давления до 3 атм, несмотря на то, что поверхность катализатора заполнена водородом уже при давлении 1,5—2 атм. При низких температурах повышение давления водорода увеличивает долю участия в реакции растворенного в палладии водорода. Для выяснения состояния водорода, сорбированного скелетным никелем, был использован³⁶ потенциометрический метод. В ходе гидрогенизации ацетилена быстро достигалось постоянство потенциала никелевого катализатора, а снятие водорода с катализатора продолжалось с большой скоростью, что авторы³⁷ рассматривали как доказательство участия в реакции также и растворенного в катализаторе водорода.

С увеличением содержания палладия на поверхности носителя наблюдается сначала медленный, затем быстрый рост скорости гидрогенизации непредельных соединений в растворе, что было объяснено³⁸ появлением кристаллов палладия, в которых растворяется водород. Это согласуется с тем фактом, что в области малых заполнений поверхности носителя палладием скорость гидрирования тройной связи меньше скорости гидрирования двойной связи. При заполнении носителя, отвечающему резкому возрастанию скоростей обоих этих процессов, тройная связь гидрируется легче, чем двойная, как на массивном палладии. В последнем случае гидрирование тройной связи автор³⁸ считает происходящим в основном за счет растворенного водорода, а на низкопроцентном палладиевом катализаторе — за счет адсорбированного водорода. Подобное объяснение роста удельной активности палладия в отношении реакций гидрогенизации при больших степенях заполнения им поверхности

носителя было дано ранее в работе³⁹, где предполагалось, что образование кристаллической решетки палладия и растворение водорода в этой решетке обеспечивает иную возможность активации водорода, чем на низкопроцентных палладиевых катализаторах. Для каталитического окисления такого роста удельной каталитической активности с увеличением степени заполнения не наблюдалось⁴⁰.

В связи с изложенным представляются интересными сведения о каталитической активности гидридных фаз палладия, но такие сведения малочисленны. При сосуществовании α - и β -фаз системы палладий — водород, скорость гидрогенизации этилена и пропилена на гидриде палладия, по данным⁴¹, увеличивается вдвое с ростом атомного соотношения водород — палладий от 0,1 до 0,4. В этих условиях поверхностная концентрация водорода определяется не парциальным давлением водорода, а его объемной концентрацией в палладии. Скорость гидрогенизации не лимитируется диффузией водорода из объема к поверхности катализатора, а скорость сорбции водорода при -78° порошком палладия при переходе от чистого водорода к эквимолекулярной смеси этилена с водородом падает в 100 раз. Данные о кинетике гидрогенизации, а также результаты опытов с дейтеридом палладия указывают, что на лимитирующей стадии происходит присоединение атома водорода на поверхности палладия к адсорбированной молекуле олефина⁴².

Как уже упоминалось, в работе²⁸ был сделан вывод о том, что образование значительных количеств β -фазы Pd—H резко снижает каталитическую активность в отношении гидрогенизации бензола. Скорость гидрогенизации пропилена на палладиевом катализаторе уменьшается⁴³ после обработки катализатора водородом. Аналогичный эффект наблюдался⁴⁴ при гидрогенизации этилена на никеле. Наоборот, активность никель-медного сплава после обработки водородом увеличивается. Каталитическая активность никель-палладиевых сплавов, содержащих от 9,5 до 25 вес.% палладия, мало изменяется⁴⁵ после обработки водородом, в то время как активность пленок никеля в отношении той же реакции гидрогенизации этилена убывает после обработки водородом. В работах^{46, 47} получены доказательства уменьшения каталитической активности никелевых и никель-медных пленок при образовании гидридных фаз.

Таким образом, активность многих металлических катализаторов гидрогенизации увеличивается при сорбции катализатором определенных количеств водорода, а образование богатых водородом фаз может снижать каталитическую активность.

3. Гидрогенизация водородом, подаваемым через мембранный катализатор

В ряде работ реакции гидрогенизации исследовались на катоде — катализаторе, сквозь который в зону реакции проникал водород, получаемый электролитически на другой поверхности того же катода. При этом гидрогенизация осуществлялась или электрокаталитически или обычным каталитическим путем.

Исследование⁴⁸ электродиффузии водорода через палладиевый катод показало, что скорость проникновения водорода возрастает при добавлении таких веществ как пиридин, мышьяковистокислый натрий, сероводород к электролиту, из которого водород поступал на катод. Наоборот, добавление тех же веществ к электролиту, омывавшему выходную поверхность мембранныго электрода, уменьшало скорость диффузии водорода. Электровосстановление пиридина в пиридин на никелевом ка-

тоде ускорялось добавками супемы, в противоположность обычному катализу. Это было объяснено^{48, 49} тем, что адсорбция молекул яда на поверхности катода резко снижает ее адсорбционный потенциал и облегчает переход адсорбированных на катоде атомов водорода к гидрируемым молекулам.

Восстановление различных веществ на мембранных катализаторах из стальной, палладиевой и платиновой фольги изучалось⁵⁰ с помощью никелевой пробирки, часть боковой поверхности которой была заменена указанной фольгой. Внутри пробирки находились осевой платиновый анод и электролит. Пробирка погружалась в горячий раствор восстановляемого вещества. Эта пробирка довольно быстро разрушалась в ходе опыта, и основные данные были получены на мембранах, припаянных к краям прорези в медном диске, к которому на полизтиленовых прокладках были прижаты два стеклянных цилиндра с обратными холодильниками. В одном цилиндре, снабженном платиновым анодом, находился электролит, в другом — раствор гидрируемого вещества. Одна поверхность мембраны являлась катодом; выделяющийся на ней водород проинкал к другой поверхности, на которой шло каталитическое восстановление. Однако и такие мембранные из стали и палладия работали недолго из-за рекристаллизации и химических воздействий, приводивших к образованию течи. Платиновая мембрана служила гораздо дольше. Было проведено частичное гидрирование олеиновой кислоты в стеариновую, восстановление нитробензола в анилин на платиновой мембране со скоростью переноса водорода, равной $6 \cdot 10^{-6} \text{ г-ат} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{мин}^{-1}$.

В дальнейшем изучали⁵¹ взаимодействие кислорода с диффундирующими через стальную мембрану электролитически полученным водородом. Было найдено, что при низких плотностях тока кислород, адсорбирующийся на выходной поверхности мембраны, уменьшает скорость проникновения водорода, а при более высоких плотностях тока — увеличивает скорость проникновения водорода по сравнению с опытами, в которых рекомбинирующий водород десорбировался в вакуум. Образование воды при взаимодействии адсорбированного кислорода с проникающим через мембрану водородом наблюдалось только в некоторых опытах при максимальной из изученных температур 180° . При подаче смеси газообразных водорода и кислорода к оводороженной поверхности мембранные воды не образовывалась. Молекулярный азот при температурах до 190° не реагировал с водородом, проникающим сквозь стальную мембрану, и не влиял на скорость проникновения водорода через нее.

Внутри трубки из палладий-серебряного сплава, на наружной поверхности которой электрохимически получали водород, гидрировали циклогексен⁵². Гидрогенизация этилена в палладиевой пробирке, через стенки которой проникал водород, получаемый электролизом раствора щелочи на внешней поверхности пробирки, идет при 50° значительно быстрее, чем без подачи водорода через катализатор^{53, 54}. Еще в большей степени ускоряется за счет проникновения водорода через стенки палладиевой пробирки гидрогенизация ацетилена⁵⁵. Однако при гидрировании малеиновой кислоты не наблюдалось⁵⁶ увеличения скорости реакции при диффузии водорода как через гладкую, так и через покрытую палладиевой чернью палладиевую мембрану. Авторы⁵⁶ отметили, что эти результаты подтверждают вывод⁵⁷ о переносе к восстанавливаемой молекуле сначала электрона, а затем протона, который при катодном восстановлении может переходить из раствора, а при обычном каталитическом гидрировании — из палладия.

Атомы водорода из палладиевой мембранны, как выяснено⁵⁸, не участвуют в цепных реакциях водорода с хлором и водорода с кислородом.

Позднее⁵⁹ палладиевая мембрана, омываемая с одной стороны водородом, а с другой — смесью этилена с водородом, использовалась для изучения стационарных состояний катализатора при гетерогенных реакциях. Наблюдалось уменьшение концентрации водорода в палладиевой фольге при гидрогенизации этилена по сравнению с концентрацией, равновесной с парциальным давлением водорода в смеси с этиленом. На основании этих данных сделан вывод, что атомы водорода участвуют в реакции, но одновременно идет и гидрогенизация этилена адсорбированным на палладии молекулярным водородом. Подобным методом исследовали^{60, 61} обмен водорода с дейтерием, взаимодействие водорода с кислородом, а также гидрогенизацию этилена на палладиевой мембране. Механизм этих реакций является радикальным. Если количество кислорода в смеси с водородом много больше стехиометрического, стационарная концентрация атомов водорода на поверхности мембранных катализатора оказывается на порядок меньше равновесной. В ходе гидрогенизации этилена при температурах от 200 до 300° не отмечено отклонений стационарной концентрации атомов водорода от равновесной. Этот результат, резко отличающийся от полученного при гораздо более низких температурах²², связывают с тем, что при 200° скорость диссоциации молекул водорода и рекомбинации атомов водорода на поверхности палладия на порядок выше скорости гидрогенизации, тогда как при температурах ниже комнатной эти скорости соизмеримы. Разработан метод^{62, 63} изучения механизма гетерогенных каталитических реакций с подачей и выведением водорода через палладиевый капилляр. На поверхности этого капилляра изучалась, в частности, гидрогенизация этилена в безградиентной системе. Полученные при 20° кинетические данные согласуются с представлением о последовательном присоединении атомов водорода к молекуле этилена. При более высоких температурах механизм реакции меняется.

Для гидрогенизации органических веществ в жидкой фазе предложен⁶⁴ мембранный катализатор, представляющий собой пористую перегородку, на которую нанесено каталитически активное вещество. По одну сторону такой перегородки, например, стеклянного фильтра со слоем никеля, подается водород, а по другую сторону находится гидрируемое вещество, например, хлопковое масло. Катализатор не смешивается с продуктами гидрогенизации и процесс можно вести не циклически, а непрерывно. Позднее⁶⁵ было отмечено, что пористые мембранные катализаторы в принципе могут быть использованы также для дегидрогенизации и окисления органических соединений в жидкой фазе. Однако пористые мембранные катализаторы не пригодны для газофазных процессов, так как через поры может происходить диффузия во вторую зону реактора не только водорода, но и гидрируемого или окисляемого вещества. Кроме того, теряется важное преимущество непористых мембранных катализаторов, состоящее в том, что переносимый через них водород (или кислород) попадает в реакционную зону в активном, атомарном состоянии.

Исследование⁶⁶ диффузии кислорода через палладиевую мембрану показало, что кислород, подаваемый через мембрану, увеличивает каталитическую и электрохимическую активность мембраны в отличие от адсорбированного кислорода, который тормозит электроокисление (например, муравьиной кислоты). Диффузия через ту же мембрану части водорода, образующегося при дегидрогенизации муравьиной кислоты, уменьшает ток окисления. В работах^{67, 68} установлено, что при окислении гидразина на палладиевой мембране сорбируется водород, который является промежуточным продуктом электрохимического процесса.

Сорбция водорода может происходить при диссоциации промежуточных продуктов окисления гидразина.

Для переноса атомарного водорода через перегородки из палладия и его сплавов к гидрируемому веществу использовали⁶⁹ реактор со спиралью из палладиевой трубы. Внутрь спирали подавался водород, а на внешней ее поверхности осуществлялась гидрогенизация этилена или стирола диффундирующими через палладий водородом. Катализатором гидрогенизации циклогексена служила пробирка из сплава палладия с 23% серебра, покрытая снаружи слоем золота толщиной 0,025 мм⁷⁰. Этот слой исключает проникновение водорода через мембрану с той стороны, которая находится в контакте с парами циклогексена, а изнутри пробирки возможна диффузия водорода через стенки. Найдено, что скорость гидрогенизации пропорциональна давлению олефина и квадрату степени заполнения поверхности катализатора атомами водорода. На палладий-серебряной пробирке, которая не имела золотого покрытия и была проницаема для водорода с обеих сторон, при 300° не наблюдалось⁷¹ изомеризации бутена-1 и *транс*-бутена-2 в течение нескольких часов, а введение внутрь пробирки водорода вызывало быструю изомеризацию этих углеводородов на наружной поверхности пробирки. С увеличением количества продиффундированного водорода преобладающим процессом становилась гидрогенизация бутенов до бутана. Удаление водорода через мембранный катализатор вело к дегидрогенизации бутана, но при полном удалении водорода катализатор терял активность. Подача водорода через мембранный катализатор восстанавливала его активность, а газообразный водород такого действия не оказывал. Авторы⁷¹ объяснили это прочной адсорбцией олефинов на катализаторе, не допускающей адсорбции водорода из газовой фазы. По данным⁷¹, первой стадией изомеризации олефинов является присоединение атома водорода к молекule олефина, после чего происходит отщепление водорода. Диффузия водорода, образующегося при диссоциативной адсорбции олефинов на палладиево-серебряном сплаве, в глубь сплава снижает поверхностную концентрацию атомов водорода и каталитическую активность сплава в отношении изомеризации. Сплав из 40% палладия и 60% золота, растворяющий гораздо меньше водорода, имеет устойчивую активность в отношении изомеризации.

Гидрогенизация бутена-1 и циклогексена на золоченой поверхности палладиево-серебряной пробирки при подаче водорода через стенки пробирки идет в 60—200 раз медленнее, чем диффузия водорода через этот сплав палладия с 23% серебра. Скорость гидрогенизации растет с увеличением скорости диффузии водорода, что объяснено⁷² изменением распределения концентрации водорода в мембране.

Опыты с тонкостенной трубкой из сплава палладия с 25% серебра, внутрь которой подавались пары гидрируемого вещества, а снаружи находился водород под давлением 3,5 атм, показали⁷³, что, несмотря на малую поверхность мембранныго катализатора ($9,8 \text{ см}^2$) бутен-1 гидрируется на 82% уже при 50°. При такой температуре скорость проникновения водорода через катализатор (2,5 мл/мин) не достигает скорости подачи бутена (3 мл/мин). Предполагается⁷³, что в присутствии олефина у выходной поверхности мембранны проницаемость водорода может быть повышена из-за быстрого удаления водорода с поверхности гидрирующимися молекулами. В течение 10-часового пропускания бутена не было замечено снижения каталитической активности. При 250° происходила количественная гидрогенизация олеиновых и ацетиленовых соединений, в том числе даже ди(третично)бутилэтилена, который стерически затруднен.

Гидрогенизация бензола на сплаве палладия с 5% никеля и влияние адсорбции паров бензола и циклогексана на проницаемость водорода через этот мембранный катализатор и на его активность изучалась в работах^{74, 75}. Установлено, что адсорбция паров циклогексана мало влияет на проницаемость водорода через палладиево-никелевый сплав, в то время как адсорбция паров бензола уменьшает проницаемость. При постоянстве температуры и парциальных давлений бензола и водорода в зоне реакции скорость гидрогенизации не одинакова при подаче и выведении водорода через мембранный катализатор (см. схему на рис. 1). Это указывает на отсутствие равновесия адсорбированного водорода с газовой фазой. Подача водорода через мембранный катализатор увеличивает скорость гидрогенизации бензола только при малом соотношении парциальных давлений водорода и бензола в зоне реакции. Если же это соотношение достаточно велико для обеспечения необходимой концентрации адсорбированного водорода, то подача водорода через мембранный катализатор уменьшает скорость гидрогенизации, вероятно, за счет вытеснения части молекул бензола с поверхности катализатора. Гидрогенизация бензола на мембранным катализаторе приводит не только к циклогексану, но и к термодинамически неустойчивому при этих условиях циклогексену.

Высокая селективность гидрогенизации на мембранным катализаторе обусловлена тем, что концентрацию водорода, адсорбированного на его поверхности, можно регулировать, изменяя давление водорода у противоположной стороны мембранныго катализатора. По той же причине мембранные катализаторы позволяют получать продукты неполной гидрогенизации, открывают новые возможности для уменьшения адсорбционной конкуренции гидрируемого вещества и водорода, оценки их поверхностных концентраций, изучения механизма реакций с присоединением водорода.

4. Гидродеалкилирование гомологов бензола и нафтилина на палладиевых сплавах

Реакция гидродеалкилирования гомологов бензола и нафтилина имеет большое значение не только в связи с растущим производством бензола на основе толуола и нафтилина из нефтяного сырья, но и для частичного снятия алкильных групп, например, для превращения диметилнафтилов в метилнафтины. Выяснить возможность гидродеалкилирования на палладиевых сплавах, пригодных в качестве мембранных катализаторов, представлялось особенно существенным потому, что это одна из немногих реакций с присоединением водорода, термодинамически возможная при температурах дегидрогенизации алканов и алкенов, которой посвящены следующие разделы.

Найдено⁷⁶, что на сплаве палладия с 10% родия скорость гидродеметилирования толуола возрастает в 6 раз при повышении температуры от 500 до 590°. Активность катализатора можно увеличить специальной термообработкой перед опытами, подобно тому, как это обнаружено

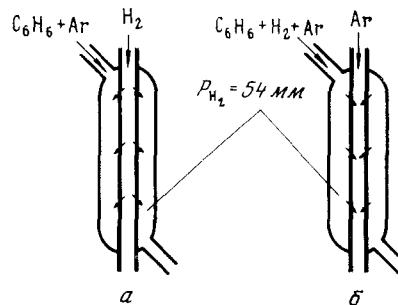


Рис. 1. Схема подачи (a) и выведения (б) водорода через мембранный катализатор в ходе гидрогенизации бензола при постоянном парциальном давлении водорода в зоне реакции

ранее⁷⁷⁻⁷⁹ для пленок из платины. Как видно из рис. 2, после «закалки», выдерживания сплава палладий — родий при 700° в токе водорода в течение 20 мин. и быстрого охлаждения до температуры каталитических опытов, скорость гидродеметилирования толуола становится в 4 раза большей, чем перед термообработкой. Активность сплава палладия с 5,5% никеля в отношении гидродеметилирования толуола оказалась ниже, чем у сплава с 10% родия, но после указанной термообработки катализатора выход бензола из толуола при 605° достигает 65%.

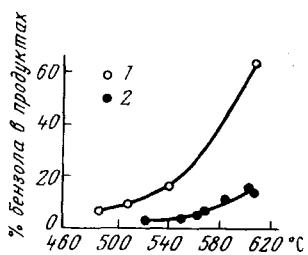


Рис. 2. Содержание бензола в продуктах гидродеалкилирования толуола на закаленном (1) и незакаленном (2) сплаве палладия с 10% родия

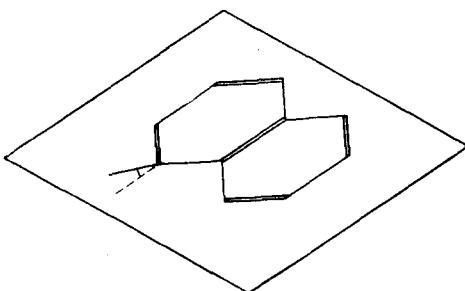


Рис. 3. Схема адсорбции молекулы α -метилнафталина на плоском участке поверхности катализатора

Сплав палладия с 5% рения ведет гидродеметилирование толуола уже при 320°, но выходы невелики и мало возрастают с повышением температуры⁸⁰. На сплаве палладия с 2% молибдена⁸¹ толуол при 547° на 21% превращается в бензол.

При изучении влияния типа замещения в молекулах метил- и диметилнафталинов на скорость их гидродеметилирования использовались^{82, 83} бинарные сплавы палладия с молибденом, рением и никелем, представляющие собой твердые растворы. На сплавах с 2,5 и 15% молибдена, 5% рения и 5% никеля метильные группы алкилнафталинов в β -положении отщепляются легче, чем метильные группы в α -положении. Например, при температуре 527° на палладий-никелевом сплаве α -метилнафталин превращается в нафталин на 29%, а β -метилнафталин — на 36%. В продуктах превращения 1,6-диметилнафталина при тех же условиях α -метилнафталина в полтора раза больше, чем β -метилнафталина. Эти результаты не осложнены изомеризацией. В частности, гидродеметилирование 1,4- и 1,5-диметилнафталинов не ведет к образованию β -метилнафталина.

Более высокая скорость отщепления групп в β -положении и отсутствие изомеризации α -метилнафталина в β -метилнафталин объяснены тем, что молекулы алкилнафталинов адсорбируются плоскостью цикла на плоских участках поверхности катализатора. В этом случае атомы углерода метильных групп в α -положении, выходящие, по данным⁸⁴, из плоскости нафталинового цикла вследствие перекрывания ван-дер-ваальсовых сфер метильной группы и атома водорода вperi-положении, более удалены от поверхности катализатора, чем атомы углерода β -метильных групп, находящиеся в плоскости нафталинового цикла (см. рис. 3).

Исходя из такой модели, следует ожидать, что труднее всего будут деметилироваться те диметилнафталины, у которых особенно велики отклонения метильных групп от плоскости цикла. Имеются данные⁸⁵ о

том, что эти отклонения максимальны у 1,8-диметилнафталина, несколько меньше отклонены от плоскости цикла две соседние α - и β -метильные группы 1,2-диметилнафталина еще меньше две соседние β,β' -группы 2,3-диметилнафталина. В статье⁸³ указано, что скорость гидродеметилирования должна возрастать в следующем ряду диметилнафталинов: 1,8-; 1,2-; 2,3-; 1,4- и 1,5-; 1,3- и 1,6-; 2,6- и 2,7-. Экспериментальные данные на сплаве палладия с 5% никеля при 525° согласуются с ожидаемой последовательностью (см. табл. 1).

ТАБЛИЦА 1

Диметилнафталин	2,3-	1,4-	1,5-	1,6-	1,3-	2,6-
Выход продуктов гидродеметилирования, %	27,8	35,5	36,3	36,8	37,0	42,4

ТАБЛИЦА 2

Диметилнафталин	1,8-	1,2-	2,3-	1,6-	2,6-
Выход продуктов гидродеметилирования, %	8	10	13	24	31

Опыты с диметилнафталинами на сплаве палладий — молибден 2% при 477° также подтверждают⁸¹ указанный ряд реакционной способности (см. табл. 2).

5. Дегидрогенизация алканов и алkenов с выведением образующегося водорода через мембранны

Увеличить глубину процессов дегидрогенизации за счет выведения образующегося водорода через мембранны пытались многие исследователи. Для этой цели предлагались⁸⁶ тонкостенные трубы из платины или палладия, нагретые до 800°, которые выступали не как катализаторы дегидрогенизации, а лишь как мембранны, проницаемые для водорода.

В качестве каталитических мембранны применяли пористые перегородки⁸⁷, получаемые возгонкой цинка из стенок латунной пробирки, ср.⁸⁸. В качестве тугоплавкого компонента сплава был испытан также палладий; из сплава палладий — медь — цинк возгоняли цинк. Такие пористые мембранны, естественно, были проницаемыми не только для водорода и, кроме того, теряли проницаемость при контакте с парами углеводородов и других органических соединений. Теми же недостатками страдали и пористые трубы с нанесенными на стенки пор частицами окисей железа, хрома, а также перфорированные трубы, в отверстия которых впрессованы смеси окислов железа, молибдена, алюминия, хрома⁸⁹.

Проницаемые для кислорода мембранны предложено⁹⁰ использовать с целью увеличения глубины дегидрогенизации углеводородов. С помощью тонкостенных серебряных трубок разделяют реактор на две зоны. В одну, заполненную алюмохромовым или другим катализатором дегидрогенизации, подают исходный углеводород. Образующийся при дегидрогенизации водород частично окисляется кислородом, проникающим через стенки серебряных трубок из другой зоны реактора, по которой пропускают воздух. Достигаемое таким образом снижение парциального

давления водорода в зоне дегидрогенизации обеспечивает 20%-ное превращение бутена в бутадиен с избирательностью 0,94 при 538° и давлении 1,2 атм, в то время, как при тех же условиях, но без серебряных мембран, дегидрогенизация не идет совсем. Следует отметить, что авторы⁹⁰ ничего не пишут о диффузии водорода из зоны дегидрогенизации через стенки серебряных трубок, хотя проницаемость водорода через серебро в 3 раза выше, чем кислорода. Поэтому отмеченный выше эффект может быть обусловлен диффузией через серебряные мембранные не кислорода, а водорода. С такой точки зрения становится объяснимой и высокая селективность, обычно не наблюдалась при окислительной дегидрогенизации.

Метод⁹¹ получения водорода из водородсодержащих веществ, например, путем конверсии метана в смеси с водяным паром на никелевом катализаторе при 450° , предусматривает выведение образующегося водорода через стенки трубок из сплава палладия с 25% серебра. Трубки пронизывают слой катализатора так, чтобы ни одна точка поверхности гранулярного катализатора не была далее 6 мм от поверхности трубок. Подчеркивается⁹¹, что трубы выполняют только роль мембран, проницаемых для водорода, но не оказывают каталитического действия, поскольку не могут конкурировать с гранулярным катализатором, имеющим гораздо большую поверхность.

В отличие от методов⁸⁶⁻⁹¹ выведения водорода из зоны дегидрогенизации, в работах^{92, 93} в качестве мембранных катализаторов, проницаемых только для водорода, использованы фольги из бинарных сплавов палладия с никелем, рутением, родием, рением, серебром, платиной. Найдено⁹², что на сплаве палладия с 5,5 масс.% никеля изопентан превращается в изопрен и в изоамилены. С повышением температуры до 558° содержание изопрена в продуктах достигает 18,6%, а содержание изоамиленов — 10,5%. На сплаве палладия с 10% родия из изопентана при 588° получено 23,9% изопрена и 6% изоамиленов. Дегидрогенизация 2-метилбутена-1 на сплаве палладия с 5,5% никеля при 287° привела к 81% изопрена, без побочных продуктов⁸. Столь же высокую активность и селективность при дегидрогенизации 2-метилбутена-1 обнаружил сплав палладия с 10% родия, на котором при 271° было получено 78,7% изопрена.

Кинетика дегидрогенизации хроматографически чистых 2-метилбутена-1; 2-метилбутена-2 и 3-метилбутена-1 изучалась⁹³ на сплаве палладия с 5,89% никеля. С повышением температуры от 340 до 400° выход изопрена из 3-метилбутена-1 оказывается выше, чем для других изоамиленов, и расстет при практически постоянном содержании остальных изоамиленов в продуктах. Следовательно, при этих условиях изопрен получается из 3-метилбутена-1, а не из продуктов его изомеризации. При более высоких температурах изопрен образуется главным образом из 2-метилбутена-2, получающегося при изомеризации 3-метилбутена-1. Дегидрогенизация чистого 2-метилбутена-2 в изопрен мало осложнена изомеризацией, так как изменение содержания продуктов изомеризации 2-метилбутена-2 мало по сравнению с увеличением содержания изопрена при повышении температуры. Напротив, изомеризация 2-метилбутена-1 в 2-метилбутен-2 идет гораздо быстрее, чем дегидрирование: содержание 2-метилбутена-2, как и изопрена в продуктах превращений 2-метилбутена-1 и 2-метилбутена-2 почти одинаково.

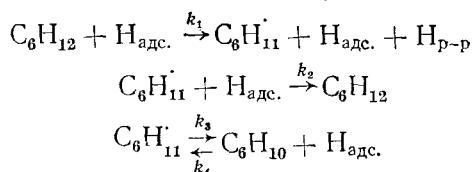
В укрупненных реакторах с мембранными катализаторами из того же сплава на Стерлитамакском опытно-промышленном заводе синтетического каучука СКИ-3 проводилась⁹³ дегидрогенизация смеси 95% 2-метилбутена-2 и 5% 2-метилбутена-1. При температуре 430° , скорости

подачи смеси паров изоамиленов с аргоном 2,4 л/час и парциальном давлении изоамиленов 3 мм рт. ст. выход изопрена в начальный период опыта составил 38,8%. Выделяющийся водород диффундировал через мембранный катализатор и удалялся газом-носителем. После шести часов работы выход изопрена упал до 16,6%. Регенерация катализатора воздухом не только восстановила, но и повысила его активность. После 20 часов работы и четырех регенераций катализатора из палладий-никелевой фольги максимальный выход изопрена при 430° и парциальном давлении изоамиленов 3 мм рт. ст. составил 54%.

Изложенное показывает, что мембранные катализаторы из палладиевых сплавов обладают высокой активностью и селективностью в процессах получения изопрена и других диенов дегидрогенизацией.

6. Дегидрогенизация циклогексана на палладии и палладиевых сплавах

Дегидрогенизация циклогексана изучалась на проницаемых голько для водорода сплавах палладия с рутением⁹⁴, палладия с серебром^{95, 96}, палладия с никелем и палладия с платиной⁹⁶, палладия с вольфрамом и рутением⁹⁷, а также на палладиевой фольге⁹⁸. В опытах⁹⁵ с пробиркой из сплава палладия с 23% серебра, внутри которой создавалось нужное давление водорода или вакуум, а наружная поверхность служила катализатором, найдено, что при дегидрогенизации циклогексана образуется циклогексен, содержание которого увеличивается при малых давлениях водорода в зоне реакции и высоких скоростях удаления водорода из этой зоны. Интересно, что при полном отсутствии водорода катализатор не проявлял активности в отношении дегидрогенизации циклогексана. На основании полученных результатов был предложен такой механизм дегидрогенизации с участием адсорбированных и растворенных в катализаторе атомов водорода:



Приняв, что молекулы циклогексана, образующиеся из них циклогексильные радикалы и молекулы циклогексена адсорбированы на катализаторе, для стационарного состояния получили, что соотношение кон-

центраций $\frac{[\text{C}_6\text{H}_{10}]}{[\text{C}_6\text{H}_{12}]} = \frac{k_1 k_3}{k_2 k_4 [\text{H}_{\text{адс.}}]}$, то есть что оно обратно пропорционально концентрации адсорбированных атомов водорода. Это согласуется с экспериментальными данными. При длительном контакте реагирующей смеси с мембранным катализатором в продуктах был найден бензол.

Изучение⁹⁸ дегидрогенизации циклогексана в бензол на палладиевой фольге в проточно-циркуляционной системе показало, что скорость реакции хорошо описывается уравнением $w = kp^m \text{C}_6\text{H}_{12} P^n \text{H}_2$, где $m=0,5$, $n=0,2$ при 250° и $m=0,6$; $n=0,5$ при 322°. Тот факт, что показатель степени при P_{H_2} положителен и в указанных условиях не превышает 0,5, позволяет допустить, в согласии с⁹⁶, что в дегидрогенизации циклогексана участвуют атомы водорода, адсорбированные на катализаторе. Наряду с молекулами водорода, источниками атомов водорода могут служить

молекулы циклогексана, при адсорбции которых с разрывом одной С—Н-связи могут образоваться циклогексильные радикалы. Дальнейшее отщепление атомов водорода ведет к образованию еще более обедненных водородом частиц, вплоть до молекул бензола. В десорбирующихся продуктах дегидрогенизации циклогексана при температурах ниже 350° найден только бензол. Если лимитирующей стадией является превращение комплекса, образованного молекулой циклогексана из газовой фазы и адсорбированным атомом водорода, в молекулу водорода и адсорбированный циклогексильный радикал, а дальнейшие превращения последнего в бензол практически равновесны (как и адсорбция молекул циклогексана на атомах водорода), то скорость дегидрогенизации должна быть пропорциональна степени покрытия поверхности катализатора комплексами $C_6H_{12}\cdot H_{\text{адс}}$. Используя уравнение Лэнгмюра, можно получить следующее выражение для скорости реакции:

$$w = \frac{k \cdot a \cdot a_{H_2} p_{C_6H_{12}} \sqrt{p_{H_2}}}{1 + a \cdot p_{C_6H_{12}} + a_{H_2} \sqrt{p_{H_2}}}$$

где k — константа скорости, a и a_{H_2} — адсорбционные коэффициенты циклогексана и водорода, соответственно. Член, включающий парциальное давление бензола, в уравнение не входит из-за малых степеней дегидрогенизации циклогексана. Этому уравнению соответствуют линейные

зависимости $\frac{p_{C_6H_{12}}}{w}$ от $p_{C_6H_{12}}$ и $\frac{\sqrt{p_{H_2}}}{w}$ от $\sqrt{p_{H_2}}$. Экспериментальные данные, часть из которых представлена на рис. 4, действительно описываются прямыми в этих координатах (см. рис. 5 и 6). С опытными данными согласуются и кинетические уравнения, выведенные в предположении, что лимитирующей стадией является взаимодействие адсорбированных атома Н и молекулы циклогексана с образованием адсорбированного радикала C_6H_{11} и молекулы H_2 . Если же лимитирующей стадией считать, согласно⁹⁹, адсорбцию молекулы циклогексана с отщеплением атома водорода или взаимодействие адсорбированного атома Н и одного из промежуточных продуктов дегидрогенизации циклогексана, то из получающихся кинетических уравнений следует, что реакция должна тормозиться водородом. Этого в опытах⁹⁸ не наблюдалось.

Каталитическая активность бинарных сплавов палладия в отношении дегидрогенизации циклогексана сложным образом зависит от природы и количества второго компонента сплава⁹⁶. Сплавы палладия, содержащие 20, 40 и 50% серебра, менее активны, чем чистый палладий. Образование соединений Курнакова Pd_3Ag_2 и $PdAg$ не приводит к повышению каталитической активности. Введение в палладиевый сплав от 0,1 до 1,5% платины позволяет превзойти по каталитической активности палладий при температурах ниже 400°, а сплав палладия с 5% никеля во всем изученном интервале температур более активен, чем палладий. Наоборот, сплав, содержащий 10% никеля, уступает палладию по активности. Следовательно, каталитическая активность сплавов палладий — никель в отношении дегидрогенизации циклогексана проходит через максимум с повышением содержания никеля в твердом растворе. Такая же закономерность найдена⁹⁴ для сплавов палладия с рутением: наиболее активным в отношении дегидрогенизации циклогексана является сплав, содержащий 8,36% рутения, сплавы с 7,0 и 9,2% рутения несколько менее активны.

Для сплавов палладий — рутений отмечено, что с увеличением содержания рутения от 1 до 9% проницаемость водорода через сплавы,

измеренная по методу ¹⁰⁰, проходит через максимум при содержании рутения ~6%. Длительная прочность этого сплава при 550° в течение 1 тыс. часов составила ⁹⁴ 11 кг/мм², что почти в 5 раз выше, чем у чистого палладия. Временное сопротивление разрушению при растяжении в вакууме деформированных сплавов палладия с рутением для температур 500 и 900° возрастает с увеличением содержания рутения до 9%. Совокупность полученных данных позволяет сделать вывод, что по ката-

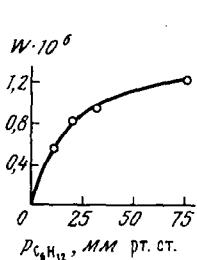


Рис. 4

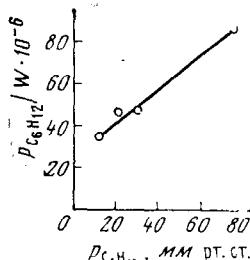


Рис. 5

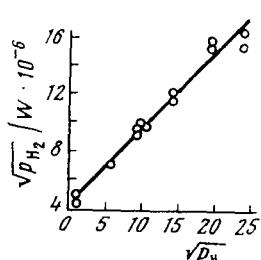


Рис. 6

Рис. 4. Зависимость скорости дегидрогенизации циклогексана, C_6H_{12} , на палладиевой фольге от давления его паров (250°, давление водорода 350 мм рт. ст.)

Рис. 5. Зависимость $\frac{p_{C_6H_{12}}}{w}$ от давления паров циклогексана (250°, давление водорода 90 мм рт. ст.).

Рис. 6. Зависимость $\sqrt{\frac{p_{H_2}}{w}}$ от $\sqrt{p_{H_2}}$ при 250° и давлении пара циклогексана 60 мм рт. ст.

литической активности в отношении дегидрогенизации циклогексана, по проницаемости для водорода и по механическим свойствам оптимальны сплавы палладия, содержащие от 6 до 9% рутения. Следует подчеркнуть, что, наряду с высокой активностью, мембранный катализатор должен обладать достаточной проницаемостью для водорода и механической прочностью, позволяющей использовать тонкостенные конструкции.

7. Дегидроциклизация *n*-алканов на палладиевых сплавах

На фольге из сплава палладия с 5,5% никеля изучалась дегидроциклизация нормальных гексана, гептана, октана ⁹ и декана ⁸² в импульсном нехроматографическом режиме. При температуре 618° из гексана в токе водорода образовалось 9% бензола и не наблюдалось расщепления до метана, которое имело место при более высоких температурах. Из гептана при 587° в токе аргона получено 65% ароматических углеводородов, в том числе 50% толуола и 15% бензола. Основным продуктом дегидроциклизации октана на том же сплаве является *o*-ксилол. *n*-Декан при 553° на 3% превращается в нафталин, при более высоких и более низких температурах выходы нафталина ниже.

Сплав палладия с 10% родия обнаружил ⁷⁶ более высокую активность в отношении дегидроциклизации *n*-гептана, чем сплав палладия с 5,5% никеля: при 550° на сплаве палладий — родий было получено 46%

толуола и 24% бензола, а на сплаве палладий — никель при тех же условиях — 37% толуола и 8% бензола.

В качестве катализаторов дегидроциклизации *n*-алканов испытывались^{101, 102} сплавы палладий — рений. На сплаве, содержавшем 5% рения, из гептана при 625° было получено 14% толуола и 34% бензола. Дегидроциклизация октана на этом катализаторе в еще большей степени сопровождается гидродеалкилированием образующихся ароматических углеводородов до бензола.

Одним из наиболее активных катализаторов дегидроциклизации *n*-алканов оказался сплав палладия с 5% рутения¹⁰³. Гексан, который, как видно из предыдущего, дегидроциклизуется труднее, чем *n*-алканы более высокого молекулярного веса, на фольге из этого сплава дал при температуре 575° 58% бензола. С палладиевым сплавом, содержащим 5% вольфрама и 1% рутения, из *n*-гептана при 590° было получено 54,7% бензола и 2,6% толуола.

Высокая активность палладиевых сплавов в качестве проницаемых для водорода мембранных катализаторов дегидроциклизации особенно важна потому, что при этой реакции алканы, широко представленные в нефтях, превращаются в более ценные ароматические углеводороды, и при образовании 1 моля ароматических углеводородов получаются 4 моля водорода, который на другой стороне того же мембранного катализатора можно использовать для гидродеалкилирования и для других реакций.

8. Сопряжение каталитических реакций отщепления и присоединения водорода

Согласно определению¹⁰⁴, сопряженные реакции — это система двух протекающих в одной среде реакций, из которых одна зависит в своем течении от другой. Исследование сопряженных реакций окисления в растворах показало¹⁰⁴, что сопряжение возможно лишь для сложных процессов с образованием промежуточного продукта, который является связующим звеном между первичной и вторичной реакциями. Еще более общим следует считать сделанный в монографии¹⁰⁴ вывод о том, что при сопряженных реакциях химическая энергия переносится с одного процесса на другой как таковая. К этому выводу мы вернемся после завершения краткого обзора результатов исследований сопряжения реакций на одной и той же поверхности гетерогенного катализатора.

Сопряжение каталитических реакций отщепления и присоединения водорода было обнаружено¹⁰⁵ при гидрогенизации метилового эфира тетрагидротерефталевой кислоты. Оказалось, что при комнатной температуре в присутствии палладиевой черни наряду с этой реакцией происходит дегидрогенизация части исходного вещества до терефталевого эфира. Авторы¹⁰⁵ отметили, что палладиевая чернь, лишившись своего водорода при гидрогенизации, вновь насыщается им не за счет свободного водорода, а за счет водорода тетрагидротерефталевого эфира. С большим количеством палладиевой черни при комнатной температуре дегидрогенизация дигидронафталина преобладает¹⁰⁶ над термодинамически неизбежной гидрогенизацией, так как поглощение водорода палладием сдвигает равновесие. На палладированном асбесте при температурах ниже 130° в токе углекислого газа наблюдалось¹⁰⁷ превращение циклогексадиена в бензол и циклогексен, а последнего — в бензол и циклогексан. При этих реакциях «необратимого катализа» (по Зелинскому) водород не выделяется, так как дегидрогенизация одной молекулы циклогексена вызывает гидрогенизацию двух других таких молекул, а де-

гидрогенизация одной молекулы циклогексадиена — гидрогенизацию другой молекулы. Аналогичные превращения углеводородов различных классов с двойными связями в циклах, в боковых цепях, с тройной связью в боковой цепи, в бициклических углеводородах с мостиковыми группами и без них были изучены в работах^{108–124}. Превращения этилена в этан и ацетилен, пропилена — в пропан и пропин наблюдались¹²⁵ на пленках палладия и, в меньшей степени, на пленках платины.

Донорами и акцепторами водорода могут быть и разные вещества. В частности, в работе¹²⁶ указано, что при температурах от 240 до 260° метилциклогексан является донором, а бензол — акцептором водорода. Эта пара сопряженных реакций изучалась позднее¹²⁷ на палладированном силикагеле. Как особенно интересные доноры водорода отмечались¹²⁸ нафтины нефти, которые превращаются в ценные ароматические углеводороды, а как акцепторы водорода — жидкые растительные масла. Но эта система не исследовалась, а возможность гидрогенизации непредельных кислот водородом, получаемым при дегидрогенизации этанола, была подтверждена опытами с никелевым катализатором.

Исходя из представления о том, что энергию, необходимую для эндо-термического процесса дегидрогенизации донора водорода, дает экзотермическая гидрогенизация акцептора водорода, авторы¹²⁸ объяснили некоторые экспериментальные данные и вычислили величины ΔG°_{298} для пар сопрягаемых реакций: дегидрогенизация циклогексана или метилциклогексана — гидрогенизация малеиновой или фумаровой кислоты, дегидрогенизация дibenзила — гидрогенизация trimetilэтилена. Было отмечено, что преобладание максимальной полезной работы, получаемой при гидрировании акцептора водорода, над той же величиной дегидрогенизации донора водорода — необходимо, но, конечно, недостаточное условие сопряжения. Другим вопросом является обеспечение достаточной скорости сопрягаемых реакций соответствующим катализатором.

Гидродециклизация (гидрогенолиз цикла) этилцикlopентана в сопряжении с дегидрогенизацией циклогексана была осуществлена^{129, 130} на платинированном угле. Тот же донор водорода был использован¹³¹ для сопряженной гидрогенизации пропенилбензола в пропилбензол, транс-стильбена в дibenзил, 1,1-дифенилэтилена в 1,1-дифенилэтан и др. Применение этилена в качестве акцептора водорода, выделяющегося при дегидрогенизации *n*-бутана на алюмохромовом катализаторе, увеличило¹³² выход дивинила с 9,3 до 16,4%.

Во всех работах, о которых сказано в данном разделе, сопряжение реакций позволяло увеличить скорость или селективность их протекания. Однако все участники сопрягаемых реакций находились в одном объеме, разделение образующихся многокомпонентных смесей часто оказывалось нелегким делом и снижало преимущества сопряжения.

9. Сопряжение реакций на мембранных катализаторах

В 1964 г. было предложено^{2, 3, 5, 11} для повышения эффективности катализитических процессов одновременно проводить две реакции на разных сторонах перегородки из каталитически активного вещества или покрытой слоями катализаторов. При этом возможны три вида сопряжения катализитических реакций.

1. В отсутствие переноса реагентов через катализатор тепло, выделяющееся при любой экзотермической реакции, которая идет на одной поверхности катализатора, может быть использовано для проведения на другой поверхности катализатора любой эндотермической реакции. Для такого (энергетического) сопряжения катализитических процессов

может быть использован любой катализатор, обладающий достаточной теплопроводностью. Катализаторы с невысокой теплопроводностью могут быть нанесены в виде тонких слоев на поверхность теплопроводящей перегородки.

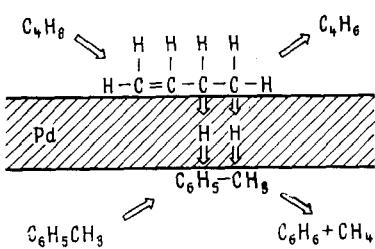
2. В случае переноса через катализатор вещества, которое образуется в результате реакции на одной поверхности катализатора и расходуется при реакции, проводимой на другой поверхности, термодинамические равновесия обеих реакций будут сдвигаться, а степени превращения — возрастать. Для такого (термодинамического) сопряжения реакций необходим катализатор, проницаемый только для выбранного вещества.

3. Если вещество, образующееся на одной стороне катализатора и расходуемое на другой его стороне, переносится через катализатор в

активном, например, в атомарном, состоянии, то возможно особое — кинетическое — сопряжение реакций. Для удаления этого вещества с поверхности катализатора, где оно образуется, уже не требуется стадий рекомбинации и десорбции, а для вступления его в реакцию на другой поверхности катализатора не нужна активация.

Указанные виды сопряжения катализитических процессов могут проявляться как порознь, так и в сочетании друг с другом. Степень сопряжения двух реакций выбирается так, чтобы стационарный процесс был устойчив. Отличительной особенностью сопряжения

Рис. 7. Схема сопряжения реакций дегидрогенизации бутена и гидрометилирования толуола на палладиевом мембранным катализаторе



реакций на мембранным катализаторе является то, что перенос химической энергии с одного процесса на другой ¹⁰⁴ возможен при минимальном рассеянии энергии. Реакцию, не идущую самопроизвольно, ($\Delta G_1^{\circ} > 0$), можно осуществить за счет убыли свободной энергии при другой реакции ($\Delta G_2 < 0$), если $|\Delta G_2^{\circ}| > |\Delta G_1^{\circ}|$.

Примером сопряжения катализитических реакций является использование водорода, образующегося при реакции на одной стороне перегородки или трубки из палладия или его сплава, для проведения на другой стороне перегородки реакции с присоединением водорода. Термодинамическими расчетами было показано⁵, какие реакции с присоединением водорода возможны при температурах, достаточно высоких для протекания промышленно важных реакций дегидрогенизации. В частности, при температуре 427° (700° К) ΔG° гидрометилирования толуола отрицательно и по абсолютной величине больше положительного ΔG° дегидрогенизации бутена в бутадиен. Поэтому для последней реакции снимаются термодинамические ограничения при сопряжении ее с гидрометилированием толуола.

Удаление водорода из зоны дегидрогенизации или дегидроциклизации через мембранный катализатор повышает равновесную степень превращения. При температуре 527° (800° К) и общем давлении 1 атм равновесный выход дивинила из бутена-2 составляет 15%. Если 90% образующегося водорода удаляются из зоны реакции, то выход дивинила повышается до 38%, а при выведении 98% водорода равновесный выход дивинила достигает 73%.

Простейшим примером мембранного катализатора может служить фольга из палладия, разделяющая реактор пополам. Если в верхней по-

ловине реактора находится бутен, то на верхней поверхности палладиевой фольги будет происходить дегидрогенизация бутена в бутадиен, как показано на рис. 7. Образующийся при дегидрировании водород растворится в палладии и в атомарной форме проникнет через фольгу, сечение которой показано на рис. 7 заштрихованной полосой. На нижней поверхности палладиевой фольги атомарный водород можно использовать, например, для гидродеметилирования толуола или для других реакций с присоединением водорода.

В общем случае на одной поверхности мембранныго катализатора, проницаемого только для водорода, происходит любая реакция с образованием водорода



а на другой поверхности — любая реакция с присоединением водорода



Необходимо, конечно, чтобы реакции (1) и (2) шли при одинаковых температурах и давлениях, так как теплопроводность тонкой мембраны велика, а прочность мала. Если реакция (1) проводится отдельно от реакции (2), то при заданных условиях устанавливается определенная степень заполнения поверхности катализатора водородом θ_1^* , а при протекании реакции (2) отдельно от реакции (1) — степень заполнения θ_2^* . Скорость этих реакций можно выразить уравнением:

$$w_i = k_i f_i(\mathbf{p}_i) \left[1 - \frac{\varphi_i(\mathbf{p}_i)}{K_{pi}} \right],$$

где i — номер реакции, j — индекс реагента, \mathbf{p}_i — вектор состава реакционной смеси, $k_i f_i(\mathbf{p}_i)$ — скорость реакции без учета обратимости, $\varphi_i(\mathbf{p}_i)$ — выражение закона действующих масс, K_{pi} — константа равновесия i -той реакции.

Если реакции (1) и (2) проводятся на мембранным катализаторе, то при тех же условиях степени заполнения двух поверхностей катализатора станут другими (θ_1 и θ_2 , соответственно) вследствие переноса водорода через катализатор. Скорость переноса водорода определяется величинами θ_1 и θ_2 и коэффициентом β :

$$w_H = \beta (\theta_1 - \theta_2)$$

Если скорость переноса водорода больше скорости его образования по реакции (1), то неравенства

$$\theta_1^* > \theta_1 > \theta_2 > \theta_2^*$$

являются основным условием сопряжения реакций на мембранным катализаторе, проницаемом только для водорода¹³³.

Три типа сопряжения, о которых говорилось выше, связаны: 1) с сохранением изотермичности, благодаря передаче тепла, из зоны экзотермической реакции с присоединением водорода в зону эндотермической реакции с отщеплением водорода (энергетический эффект), 2) с ростом величины $\left[1 - \frac{\varphi_i(\mathbf{p}_i)}{K_{pi}} \right]$ вследствие изменений условий равновесия (термодинамический эффект) и 3) с увеличением скорости реакции без учета обратимости $k_i f_i(\mathbf{p}_i)$ (кинетический эффект).

Математическая модель сопряжения реакций на мембранным катализаторе может быть построена с учетом трех уровней: а) молекулярного, включающего стадии каталитических реакций; б) элемента мембранных катализатора, где каталитические реакции сочетаются с переносом водорода и тепла через катализатор; в) реактора с мембранным катализатором.

Описанием первого уровня являются кинетические уравнения соответствующих реакций, описанием второго уровня — система этих уравнений, уравнения теплового баланса и уравнения массопереноса через катализатор. Анализ этой системы показал¹³³, что она имеет одно стационарное решение, характеризующее устойчивость сопряжения двух реакций на мембранным катализаторе.

Экспериментальные доказательства сопряжения реакций, одна из которых идет с выделением, а другая — с присоединением водорода, на разных сторонах катализатора, избирательно проницаемого только для водорода, были получены⁴ при дегидрогенизации циклогексана внутри палладиевой трубы и гидродеалкилирования толуола или *o*-ксилола на ее внешней поверхности за счет продиффундировавшего водорода. Обе реакции и перенос водорода ускоряются при таком сопряжении по сравнению с раздельным проведением реакций. Из *транс*-бутена-2 при 380° и давлении 1,4 atm получено 6,1% дивинила в результате сопряжения дегидрирования с гидрированием бензола на другой поверхности палладиевой трубы. Указанный выход дивинила втрое выше равновесного выхода при данной температуре, давлении 1 atm и без выведения образующегося водорода. Съем дивинила с единицы геометрической поверхности палладиевого мембранных катализатора в 2000 раз больше, чем для промышленного катализатора К-16 (по данным¹³⁴).

Эффективность сопряжения гетерогенно-кatalитических реакций гораздо выше, чем простого выведения образующегося водорода из зоны дегидрогенизации. Например, скорость образования дивинила увеличилась в 5 раз при замене потока аргона по другую сторону мембранных катализатора потоком смеси паров толуола с аргоном, то есть при связывании диффундирующего водорода.

Применение катализатора, проницаемого для водорода, в процессах, связанных с выделением водорода, не только ускоряет эти процессы, но и подавляет побочные превращения. Например, при дегидрогенизации изоамиленов в проточных условиях при 410° на поверхности тонкостенной трубы из сплава 94,5% палладия и 5,5% никеля, вдоль другой поверхности которой проходит инертный газ, за счет снижения парциального давления водорода в зоне дегидрогенизации с 15 до 5 мм рт. ст. выход изопрена увеличивается с 14 до 21% без образования вредных примесей — пентадиена-1,3 и циклопентадиена¹³³.

В качестве проницаемых только для водорода мембранных катализаторов могут использоваться, как показано в разделах 3—7, бинарные сплавы палладия с никелем, рутением, родием, рением, молибденом и с другими металлами. Эти сплавы обладают высокой проницаемостью для водорода и превосходят палладий по каталитической активности в отношении реакций дегидрогенизации, дегидроциклизации, гидрогенизации и гидродеалкилирования углеводородов.

Для непрерывного удаления водорода, образующегося при дегидрировании алканов, предложено⁷ сжигать водород, продиффундировавший через мембрану из палладия или палладиевого сплава. Теплота сгорания водорода позволяет уменьшить подвод тепла для осуществления эндотермической реакции дегидрогенизации. При дегидрировании этана под давлением 8,6 atm при 452° на внутренних стенках трубы из сплава

палладия с 25% серебра было получено до 0,7 об.% этилена, если спару-жи трубы находилась смесь азота с 0,7 об.% кислорода при давлении 7 атм. Сжигание водорода, выводимого из зоны дегидрирования, не является оптимальным способом его связывания, так как водород, прошедший через палладиевый сплав, весьма активен для гидрогенизации и других реакций с присоединением водорода. Кроме того, водород, получающийся при дегидрировании углеводородов на палладиевых мембранных катализаторах, по своей чистоте отвечает требованиям производства приборов на полупроводниках. В настоящее время водород для этих целей миллионами кубометров в сутки очищают диффузией через палладий, не получая никаких других продуктов.

В химической промышленности, производстве витаминов и фармацевтических препаратов процессы гидрогенизации или дегидрогенизации нередко проводятся на пористых (скелетных) металлах, чёриях и других катализаторах, мелкие частицы которых загрязняют продукты. Более высокая механическая прочность мембранных катализаторов позволяет устраниить загрязнение продуктов частицами катализатора и избежать потерь катализаторов, например, палладия.

В последние годы выяснено, что катализаторы многих промышленных процессов лучше всего приготовлять, панося металлы на поверхность блоков из окиси алюминия или силиката алюминия, похожих по форме на пчелиные соты. Такие блоченные катализаторы создают сопротивление потоку газа даже меньше, чем шариковые катализаторы — лучшие из известных ранее. Блочные катализаторы позволяют сократить объем реактора и расход благородных металлов. Наметился переход от гранулированных катализаторов, которыми засыпали трубы или полки реактора, к катализаторам, представляющим собой элементы конструкции реактора. Легко оценить, какие перспективы открывает следующий этап на этом пути — создание реактора с мембранным катализатором для одновременного проведения двух сопряженных процессов.

Предложены конструкции реакторов с мембранным катализатором в виде трубок¹³⁵. Такая система подобна теплообменнику с плавающей головкой, что исключает деформации тонкостенных трубок из палладиевого сплава вследствие различий в термических коэффициентах расширения этого сплава и материала корпуса реактора. Тонкостенные трубы припаиваются к двум коллекторам, один из которых служит крышкой корпуса реактора и снабжен перегородкой, обеспечивающей прохождение исходного вещества сверху вниз по половине общего числа трубок и снизу вверх по другой половине трубок.

С целью увеличения поверхности мембранных катализатора в единице объема реактора разработаны реакторы с мембранным катализатором в виде плоских или гофрированных пластин, а также в виде двойной спирали. Для предотвращения деформации мембранных катализатора между пластинами или витками спирали могут быть помещены специально гофрированные листы из более прочного материала, инертного в отношении углеводородов или покрытого тонким слоем катализически активного вещества.

Мембранными катализаторами могут быть комбинации избирательно проницаемого, но каталитически мало активного вещества и каталистически активного компонента. При достаточной дисперсности активного компонента (металла) и переносе реаганта, например водорода, с металла на носитель (мембрану), снимаются ограничения, обусловленные скоростью диффузии данного реаганта через массивный металл. Это может обеспечить работу мембранных катализаторов при невысоких температурах. Кроме того, мембрана с закрепленными на обеих ее сто-

ронах частицами разных металлов или сплавов позволяет расширить выбор реакций для сопряжения. Такая мембрана может послужить в качестве модели биологической системы мембрана — фермент.

Мембранные катализаторы дают возможность исследовать явления гетерогенного катализа в открытых системах. Разделение мембранным катализатором зоны протекания двух реакций, которые сопрягаются за счет переноса через катализатор вещества, выделяющегося в одной и расходуемого в другой реакции, не только исключает перемешивание участников обеих реакций, но и позволяет получить более полные данные об элементарных стадиях этих реакций, что очень важно ввиду решающей роли сопряжения стадий в катализе.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Грязнов, Усп. химии, 32, 433 (1963).
2. В. М. Грязнов, Авт. свид. СССР 274092 (1969); Бюлл. изобр., 1970, № 21.
3. В. М. Грязнов, ДАН, 189, 794 (1969).
4. В. М. Грязнов, В. С. Смирнов, Л. К. Иванова, А. П. Мищенко, Там же, 190, 144 (1970).
5. В. М. Грязнов, Кинетика и катализ, 12, 640 (1971).
6. В. М. Грязнов, В. С. Смирнов, Л. К. Иванова, А. П. Мищенко, Диплом на открытие № 97 (1971), в Сб. «Открытия СССР 1971», ЦНИИПИ, М., 1972, стр. 22.
7. W. Pfefferle, Пат. США 3290406 (1966); С. А., 66, 39625 (1967).
8. В. С. Смирнов, В. М. Грязнов, А. П. Мищенко, Авт. свид. СССР 256735 (1968); Бюлл. изобр., 1970, № 35.
9. В. С. Смирнов, В. М. Грязнов, А. П. Мищенко, Авт. свид. СССР 256745, (1968); Бюлл. изобр., 1970, № 35.
10. V. S. Smirnov, V. M. Gryaznov, A. P. Mischenko, A. A. Rodina, Пат. США 3562346 (1971).
11. V. M. Gryaznov, Англ. пат. 1234855 (1971); С. А., 75, 80833к (1971).
12. V. S. Smirnov, V. M. Gryaznov, A. P. Mischenko, Англ. пат. 1237113 (1971); С. А., 75, 141352б (1971).
13. V. M. Gryaznov, V. P. Polyakova, E. M. Savitsky, E. V. Khrapova, Итал. пат. 878221 (1970).
14. V. M. Gryaznov, V. I. Lebedeva, A. P. Mischenko, V. P. Polyakova, E. M. Savitsky, V. S. Smirnov, Франц. пат. 2040162 (1971); С. А., 74, 88283б (1971).
15. V. M. Gryaznov, V. S. Smirnov, A. P. Mischenko, N. V. Orekhova, B. P. Kriodin, V. P. Polyakova, E. M. Savitsky, Bundesrepublik Deutschland Offenlegungsschrift, № 2057797; С. А., 75, 48657 (1971).
16. T. Graham, Phil. Trans. Roy. Soc., 156, 415 (1866).
17. M. Zajzeff, J. prakt. Chem., 6, 128 (1872).
18. N. D. Zelinskii, Ber., 31, 3203 (1898).
19. Н. Д. Зелинский, ЖРХО, 44, 272 (1912).
20. Н. В. Елагина, Н. Д. Зелинский, ДАН, 23, 798 (1939).
21. Д. П. Добычин, А. В. Фрост, ЖФХ, 5, 1031 (1934).
22. Д. П. Добычин, А. В. Фрост, Там же, 7, 742 (1936).
23. А. А. Алчуджан, А. А. Введенский, В. Р. Жаркова, А. В. Фрост, Там же, 4, 1168 (1934).
24. В. М. Грязнов, А. В. Фрост, С. С. Юфит, Вестник МГУ, Химия, 1950, № 8, 35.
25. А. А. Алчуджан, А. В. Фрост, ЖФХ, 26, 1015 (1952).
26. А. А. Алчуджан, Там же, 26, 1600 (1952).
27. А. А. Алчуджан, Там же, 26, 1730 (1952).
28. А. А. Алчуджан, Автореф. докт. диссерт. Институт нефти АН СССР, 1952.
29. К. С. Аблезова, С. З. Рогинский, ДАН, 1, 487 (1935).
30. Л. Х. Фрейдлин, Н. И. Зиминова, Изв. АН СССР, ОХН, 1950, 659.
31. Л. Х. Фрейдлин, Н. И. Зиминова, ДАН, 74, 955 (1950).
32. Л. Х. Фрейдлин, Н. И. Зиминова, Изв. АН СССР, 1951, 145.
33. Л. Х. Фрейдлин, К. Г. Руднева, ДАН, 91, 1349 (1953).
34. Л. Х. Фрейдлин, А. А. Баландин, К. Г. Руднева, Там же, 105, 96 (1955).
35. Д. В. Сокольский, Вестник АН Каз. ССР, 1951, 47.
36. Д. В. Сокольский, С. Т. Безверхова, Уч. зап. Казахск. гос. ун-та, 14, 51 (1952).
37. Д. В. Сокольский, С. Т. Безверхова, ДАН, 94, 493 (1954).
38. Д. В. Сокольский, в Сб. Основы предвидения каталитического действия (Труды IV Междунар. конгресса по катализу), «Наука», М., 1970, стр. 462.
39. Н. И. Кобозев, ЖФХ 25, 375 (1951).

40. В. И. Шахобалова, Канд. диссерт. МГУ, 1950.
41. E. Wicke, Dinamica delle reazione chimiche, Consiglio nazionale delle ricerche, Roma, 1967, стр. 265.
42. R. J. Rennard, R. J. Kokes, J. Phys. Chem., 70, 2543 (1966).
43. R. S. Mann, T. R. Lien, J. Catalysis, 15, 1 (1969).
44. W. K. Hall, J. A. Hassel, J. Phys. Chem., 67, 636 (1963).
45. E. G. Alexander, W. W. Russel, J. Catalysis, 4, 181 (1965).
46. A. Frackiewicz, Z. Karpinski, A. Leszczynski, W. Palczewska, в Сб. Proceedings of the Fifth International Congress of Catalysis, North Holland Publishing Co., Amsterdam, 1973, v. I, p. 635.
47. A. Leszczynski, A. Frackiewicz, W. Palczewska, в Сб. Proc. of the Symposium on the mechanism of hydrocarbons reactions, Publishing House of the Hungarian Academy of Sciences, Budapest, 1973, Р — 8.
48. Н. И. Кобозев, В. В. Монбланова, ЖФХ, 6, 308 (1935).
49. Н. И. Кобозев, В. В. Монбланова, Там же, 7, 645 (1936).
50. A. R. Ubbelohde, J. Chern. Soc., 1949, 2008.
51. V. C. Ewing, A. R. Ubbelohde, Proc. Roy. Soc., A230, 301 (1955).
52. H. B. Wahlén, V. O. Naumann, J. Appl. Phys., 24, 42 (1953).
53. M. Kowaka, M. J. Jonich, Mem. Inst. Scient. Industr. Res. Osaka Univ., 16, 107 (1959).
54. M. Kowaka, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sect., 81, 1366 (1960).
55. M. Kowaka, M. J. Jonich, Mem. Inst. Scient. Industr. Res. Osaka Univ., 16, 113 (1959).
56. Р. А. Карпова, И. П. Твердовский, Труды ГИПХ, 1962, № 49, 238.
57. M. Stakelberg, P. Weber, Ztschr. Elektrochem., 56, 806 (1952).
58. M. Bodenstein, Там же, 28, 517 (1922).
59. C. Wagner, K. Hauffe, Там же, 45, 409 (1939).
60. Б. Б. Казанский, В. В. Воеводский, ДАН, 116, 633 (1957).
61. Б. Б. Казанский, В. В. Воеводский, в Сб. Проблемы кинетики и катализа, Изд. АН СССР, М., 1960, т. 10, стр. 398.
62. М. И. Темкин, Л. О. Аппельбаум, в Сб. Проблемы физ. химии, вып. 1, Госхимиздат, М., 1958, стр. 94.
63. М. И. Темкин, Л. О. Аппельбаум, в Сб. Проблемы кинетики и катализа, Изд. АН СССР, М., 1960, т. 10, стр. 392.
64. О. К. Даутян, Труды Одесского ун-та, Сб. химич. фак-та, 1954, т. 4, стр. 39.
65. О. К. Даутян, ЖФХ, 38, 825 (1964).
66. А. Г. Поляк, Ю. Б. Васильев, В. С. Багоцкий, Электрохимия, 4, 1124 (1968).
67. Н. В. Коровин, Б. Н. Янчук, Там же, 5, 1150 (1969).
68. N. V. Korovin, B. N. Yanchuk, Electrochimica Acta, 15, 569 (1970).
69. D. W. Rudd, Пат. США 3210162 (1965); С. А., 63, 17514e (1965).
70. B. J. Wood, H. Wise, J. Catalysis, 5, 135 (1966).
71. S. H. Inami, B. J. Wood, H. Wise, Там же, 13, 397 (1969).
72. R. S. Jolles, B. J. Wood, H. Wise, Там же, 21, 66 (1971).
73. P. G. Simmonds, C. F. Smith, Anal. Chem., 44, 1548 (1972).
74. V. M. Gryaznov, L. F. Pavlova, V. B. Khlebnikov, в Сб. Proc. of the Symposium on the mechanism of hydrocarbons reactions, Publishing House of the Hungarian Academy of Sciences, Budapest, 1973, Р — 16.
75. W. M. Grjasnow, W. B. Chlebnikow, L. F. Pavlova, Kurzreferate der Vorträge der III Internationalen Katalyse-Konferenz der DDR, Reinhardtsbrunn, 1974, стр. 13.
76. В. М. Грязнов, А. П. Мищенко, В. П. Полякова, Е. М. Савицкий, В. С. Смирнов, Е. В. Храпова, в Сб. Благородные металлы и их применения, Свердловск, 1971, вып. 28, стр. 218.
77. В. И. Шимулис, В. М. Грязнов, А. Е. Черкашин, Кинетика и катализ, 1, 401 (1960).
78. В. М. Грязнов, В. И. Шимулис, В. Д. Ягодовский, ДАН, 136, 1086 (1961).
79. В. М. Грязнов, В. Д. Ягодовский, В. И. Шимулис, Кинетика и катализ, 2, 221 (1961).
80. В. М. Грязнов, В. И. Лебедева, А. П. Мищенко, В. П. Полякова, Е. М. Савицкий, В. С. Смирнов, Авт. свид. СССР 299094 (1971); Бюлл. изобр., 1972, № 4.
81. В. С. Смирнов, В. М. Грязнов, В. И. Лебедева, в Сб. Сплавы редких металлов с особыми физическими свойствами, «Наука», М., 1974, стр. 133.
82. В. С. Смирнов, В. И. Лебедева, В. М. Грязнов, ДАН, 205, 891 (1972).
83. Ч. А. Коулсон, в Сб. Теоретическая органическая химия, Докл. на симпозиуме, посвященном памяти Кекуле, ИЛ, 1963, стр. 66.
84. D. M. Donaldson, J. M. Robertson, J. Chem. Soc., 1953, 17.
85. W. O. Snelling, Пат. США 124347 (1915); С. А., 9, 693 (1915).
86. W. J. Hale, Пат. США 2206773 (1940); С. А., 34, 7554⁵ (1940).
87. D. L. Warrick, E. Mack, J. Am. Chem. Soc., 55, 1325 (1933).
88. G. R. Lester, Пат. США 3361839 (1968); С. А., 68, 61446a (1968).
89. A. J. de Rosset, C. Hills, Пат. США 3375288 (1968).

91. H. J. Setzer, A. C. F. Eggen, Пат. США 3450500 (1969).
92. В. С. Смирнов, В. М. Грязнов, А. П. Мищенко, Авт. свид. СССР 215886, (1968); Бюлл. изобр., 1969, № 21.
93. В. С. Смирнов, В. М. Грязнов, А. Г. Лиакумович, А. П. Савельев, О. В. Булгаков, Г. А. Зайцева, А. П. Мищенко, Н. В. Орехова, Нефтехимия, 14, 29 (1974).
94. В. М. Грязнов, А. П. Мищенко, В. П. Полякова, Н. Р. Рошан, Е. М. Савицкий, В. С. Смирнов, Е. В. Храпова, В. И. Шимулис, ДАН, 211, 624 (1973).
95. В. J. Wood, J. of Catalysis, 11, 30 (1968).
96. В. М. Грязнов, В. П. Полякова, Е. М. Савицкий, Л. Фрадес, Е. В. Храпова, Э. Хуарес, Г. В. Школа, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 2520.
97. В. М. Грязнов, А. П. Мищенко, В. П. Полякова, Е. М. Савицкий, В. С. Смирнов, Авт. свид. СССР 306674(1971); Бюлл. изобр., 1972, № 8.
98. В. М. Грязнов, Л. Ф. Павлова, П. Ривера, А. Розен, Э. Хуарес, Кинетика и катализ, 12, 1197 (1971).
99. С. Л. Киперман, Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций, «Наука», М., 1964, стр. 161.
100. А. П. Мищенко, В. М. Грязнов, ЖФХ, 45, 953 (1971).
101. В. М. Грязнов, А. П. Мищенко, В. П. Полякова, Е. М. Савицкий, В. С. Смирнов, Авт. свид. СССР 299093 (1971); Бюлл. изобр., 1972, № 4.
102. В. М. Грязнов, В. С. Смирнов, А. П. Мищенко, Н. В. Орехова, в Сб. Сплавы редких металлов с особыми физическими свойствами, «Наука», М., 1974, стр. 131.
103. В. М. Грязнов, Е. В. Храпова, Авт. свид. СССР 333963 (1972); Бюлл. изобр., 1972, № 12.
104. Н. А. Шилов, О сопряженных реакциях окисления, М., 1905.
105. Н. Д. Зелинский, Н. Глинка, ЖРХО, 43, 1084 (1911).
106. H. Wieland, Ber., 45, 484 (1912).
107. N. D. Zelinskii, G. S. Pavlov, Там же 57, 1066 (1924).
108. N. D. Zelinskii, B. A. Kazanskii, Там же, 57, 2055 (1924).
109. N. D. Zelinskii, Там же, 57, 2058 (1924).
110. N. D. Zelinskii, Там же, 58, 185 (1925).
111. N. D. Zelinskii, Там же, 58, 864 (1925).
112. N. D. Zelinskii, B. A. Kazanskii, Там же, 60, 1096 (1927).
113. N. D. Zelinskii, R. Ja. Levina, Там же, 62, 339 (1929).
114. N. D. Zelinskii, G. S. Pavlov, Там же, 66, 1420 (1933).
115. Р. Я. Левина, ЖХХ, 12, 422 (1942).
116. Н. Д. Зелинский, Г. И. Леви, Изв. АН СССР, ОХН, 1951, 819.
117. G.-M. Schwab, K. Lorenzen, Lieb. Ann., 607, 1 (1957).
118. В. М. Грязнов, В. Д. Ягодовский, ДАН, 116, 81 (1957).
119. В. М. Грязнов, В. Д. Ягодовский, М. К. Чарквиани, Вестник МГУ, сер. хим., 1960, № 1, 11.
120. В. М. Грязнов, В. И. Шимулис, ДАН, 139, 870 (1961).
121. В. М. Грязнов, В. Д. Ягодовский, Е. А. Савельева, В. И. Шимулис, Кинетика и катализ, 3, 99 (1962).
122. В. М. Грязнов, В. Д. Ягодовский, Там же, 4, 404, (1963).
123. F. Zemanek, V. I. Simulis, V. M. Gryaznov, Coll. Czechoslov. Chem. Comm., 28, 2927 (1963).
124. В. М. Грязнов, В. И. Шимулис, А. Сальданя, в Сб. Проблемы кинетики и катализа, «Наука», М., 1967, т. 12, стр. 104.
125. А. Г. Попов, Р. Е. Мардалейшили, Вестник МГУ, сер. хим., 1962, № 1, 34.
126. Е. И. Любарский, Ж. прикл. химии, 1932, 1025.
127. М. Я. Каган, Р. М. Флид, ЖФХ, 20, 503 (1946).
128. R. Vesterberg, W. Braun, Ber., 65, 1473 (1932).
129. Н. Д. Зелинский, Е. М. Шахназарова, Изв. АН СССР, ОМЕН, сер. хим., 1936, 571.
130. Б. А. Казанский, Т. Ф. Буланова, Изв. АН СССР, ОХН, 1948, 406.
131. L. M. Jackman, в Сб. Advances in organ. chem., 2, 329 (1960).
132. К. П. Лавровский, А. Л. Розенталь, А. К. Кабибулова, Нефтехимия, 7, 864 (1967).
133. V. M. Gryaznov, V. S. Smirnov, M. C. Slin'ko, в Сб. Proceedings of the Fifth International Congress of Catalysis, North Holland Publishing Co., Amsterdam, 1973, vol. 2, стр. 1139.
134. И. Я. Тюрин, В. А. Колобихин, Кинетика и катализ, 2, 249 (1961).
135. V. M. Gryaznov, A. P. Mischenko, V. S. Smirnov, S. I. Aladyshev, Франц. пат. 2148936 (1973).

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР, Москва
Университет дружбы народов им. П. Лумумбы
Москва