

УДК 547.217 : 541.128.13

ГИДРИРОВАНИЕ ОЛЕФИНОВ НА ОКИСНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Х. М. Миначев, Ю. С. Ходаков, В. С. Нахшунов

Качественное рассмотрение имеющихся данных позволило разделить чистые окислы по каталитической активности на 5 групп. Цеолиты оказались менее активными, чем соответствующие их катионным формам окислы. При увеличении температуры прокаливания активность окисных катализаторов непрерывно возрастает или проходит через максимум. Такой вид зависимости каталитической активности объясняется на основании модели дегидроксилирования поверхности, если предположить, что активность определяется присутствием на поверхности электронодонорного и электроноакцепторного участков, расположенных рядом. Гидрирование олефинов включает в себя стадии активации олефина и водорода и на большинстве окислов протекает через образование полугидрированной формы.

Библиография — 91 ссылка.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	280
II. Активность окисных катализаторов	280
III. О природе каталитической активности	292
IV. Кинетика и механизм гидрирования олефинов	294
V. Заключение	299

I. ВВЕДЕНИЕ

Проблема гидрирования олефинов на окисных катализаторах стала привлекать внимание исследователей лишь в последние годы. Окислы, обладая более низкой активностью, чем металлы¹⁻³, в ряде случаев могут иметь преимущества вследствие меньшей чувствительности к некоторым каталитическим ядрам, более высокой селективности, легкой регенерируемости. Несмотря на многочисленность экспериментальных исследований, обзоры этой области катализа практически отсутствуют. Работа⁴, посвященная превращению олефинов на окислах, содержит краткий библиографический перечень работ лишь до 1960 г.

В настоящем обзоре проблема гидрирования олефинов на окисных катализаторах рассмотрена с точки зрения подбора катализаторов, изучения природы каталитической активности, кинетики и механизма гидрирования олефинов. Приведен фактический материал, иллюстрирующий особенности протекания реакций на различных окислах и некоторых многокомпонентных системах.

II. АКТИВНОСТЬ ОКИСНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

1. Индивидуальные окислы

В качестве катализаторов гидрирования олефинов исследовано около тридцати индивидуальных окислов (табл. 1) и некоторые смешанные окисные системы. Наибольшее число исследований посвящено окислам

ТАБЛИЦА 1

Элементы окислы которых исследовались в реакциях гидрирования олефинов

						H	He						
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne						
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar						
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni				
	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr					
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd				
	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe					
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt				
	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn					
Fr	Ra	Ac	Ku										
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

цинка, алюминия и хрома. В качестве гидрируемых соединений использовались олефины от C_2 до C_8 , причем основное число работ проведено с этиленом и пропиленом.

Подробные данные об условиях получения катализаторов и данные по изучению гидрирующей активности приведены в табл. 2—4. Около 70% исследований проведено статическим методом, остальные — проточным. Температурный диапазон исследований весьма широк от -120° для C_2O_3 до $500-550^\circ$ в случае Al_2O_3 , SiO_2 и V_2O_5 . Давление реакционной смеси при исследовании в протоке обычно атмосферное, в случае статического метода оно варьировалось от 45 тор до 60 атм. Мольное отношение водорода к олефину, как правило, было более единицы.

Из данных табл. 2—4 видно, что количественное сопоставление окислов по активности провести трудно. Помимо различий в методах оценки каталитической активности окислы значительно отличались по способу их приготовления и условиям активации. В то же время приходится осторожно подходить к оценке результатов, полученных в отдельных исследованиях. Так, при изучении каталитической активности окиси алюминия шестью группами исследователей^{6-14, 44} были получены отличающиеся друг от друга результаты. Аналогичные различия наблюдаются при сопоставлении работ по каталитической активности окислов цинка^{5, 16, 20, 22-32} и ванадия^{5, 16, 41}. Жермен⁴⁵ отмечает правильно, что «предварительная обработка окислов настолько существенна, что заставляет несколько усомниться в значимости закономерностей гидрирования». Другим по важности фактором, определяющим наблюдаемую каталитическую активность, является чистота исходных олефинов и водорода. Отравляющее действие воды на активность окислов в настоящее время доказано. Вместе с тем в цитированных работах степень очистки газов не указана. Таким образом, результаты табл. 3 и 4 позволяют сделать лишь некоторые качественные выводы о величинах каталитической активности.

В согласии с приведенными данными можно предполагать, что окислы титана, железа, кремния, молибдена, магния, марганца практически неактивны, а окислы алюминия, ванадия и никеля проявляют незначи-

ТАБЛИЦА 2

Условия приготовления и активации окисных катализаторов
гидрирования олефинов

Катализатор	Приготовление и активация катализаторов	Гидрируемый олефин	Ссылки на литературу
MgO	$\text{MgC}_2\text{O}_4 \xrightarrow[\text{воздух}]{450^\circ} \text{MgO} (400^\circ, \text{H}_2)$	C_2H_4	5
Al_2O_3	$\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3 \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 \xrightarrow[10^{-3} \text{ тор}]{450-650^\circ} \gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	C_2H_4	6,7
	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 \xrightarrow[\text{воздух}]{650-800^\circ} \text{Al}_2\text{O}_3$	C_2H_4	8
	$\beta\text{-Al}(\text{OH})_3 \xrightarrow[\text{воздух}]{600^\circ} \text{Al}_2\text{O}_3 (500^\circ, \text{H}_2)$	C_2H_4	9
	$\text{Al}(\text{OR})_3 \rightarrow \beta\text{-Al}(\text{OH})_3 \xrightarrow[10^{-6} \text{ тор}]{600^\circ} \text{Al}_2\text{O}_3$	C_2H_4	10
	$\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3 \rightarrow \text{Al}(\text{OH})_3 \xrightarrow[\text{вакуум}]{650^\circ} \text{Al}_2\text{O}_3$	C_2H_4	11—13
	$\text{Al}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Al}_2\text{O}_3 (500^\circ, \text{вакуум})$	C_2H_4	14
SiO_2	$\text{Na}_2\text{SiO}_3 \xrightarrow{\text{HCl}} \text{H}_2\text{SiO}_3 \xrightarrow{800^\circ} \text{SiO}_2$	C_2H_4	15
TiO_2	$\text{Ti}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \xrightarrow{\text{NH}_4\text{OH}} \text{Ti}(\text{OH})_4 \xrightarrow[\text{H}_2]{670^\circ} \text{TiO}_2$	C_2H_4	5
	$\text{Ti}(\text{OC}_3\text{H}_7)_4 \xrightarrow{\text{AcOH}} \text{H}_2\text{TiO}_3 \xrightarrow[\text{воздух}]{670^\circ} \text{TiO}_2 (\text{анатаз})$	C_2H_4	16
	TiO_2 — рутил (продажный)	C_2H_4	16
V_2O_3	$(\text{NH}_4)_3\text{VO}_4 \xrightarrow[\text{H}_2]{400^\circ} \text{V}_2\text{O}_3$	C_2H_4	5
	$\text{NH}_4\text{VO}_3 \xrightarrow{\text{HNO}_3} \text{HVO}_3 \xrightarrow[\text{H}_2]{400^\circ} \text{V}_2\text{O}_3$	C_2H_4	16
Cr_2O_3	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \xrightarrow{\text{NH}_4\text{OH}} \text{Cr}(\text{OH})_3 \xrightarrow[\text{H}_2]{400^\circ} \text{Cr}_2\text{O}_3$	C_2H_4 C_3H_6 C_8H_{16}	17
	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \xrightarrow{\text{NaOH}} \text{Cr}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_3$	C_3H_6 C_8H_{16}	18
	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \xrightarrow{\text{NH}_4\text{OH}} \text{Cr}(\text{OH})_3 \xrightarrow[\text{N}_2]{500^\circ} \text{Cr}_2\text{O}_3$	C_2H_4 C_3H_6	19
	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \xrightarrow{\text{NH}_4\text{OH}} \text{Cr}(\text{OH})_3 \xrightarrow[\text{H}_2]{450^\circ} \alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$	C_2H_4	16
	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \xrightarrow{\text{NH}_4\text{OH}} \text{Cr}(\text{OH})_3 \xrightarrow[\text{вакуум}]{425^\circ} \text{Cr}_2\text{O}_3$	C_2H_4	20
	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \xrightarrow{\text{NH}_4\text{OH}} \text{Cr}(\text{OH})_3 \xrightarrow[\text{H}_2]{500^\circ} \alpha\text{-Cr}_2\text{O}_3$	C_2H_4	21

Таблица 2 (продолжение)

Катализатор	Приготовление и активация катализаторов	Гидрируемый oleфин	Ссылки на литературу
MnO	$MnC_2O_4 \xrightarrow[\text{воздух}]{450^\circ} MnO (400^\circ, H_2)$	C_2H_4	5
Fe ₂ O ₃	$Fe(NO_3)_3 \xrightarrow{NH_4OH} Fe(OH)_3 \xrightarrow[O_2]{400^\circ} \alpha-Fe_2O_3$	C_2H_4	16
Co ₃ O ₄	$Co(NO_3)_3 \xrightarrow{NH_4OH} Co(OH)_3 \xrightarrow[\text{воздух}]{450^\circ} Co_3O_4$	C_2H_4	16
NiO	$Ni(OH)_2 \xrightarrow[10^{-6} \text{ тор}]{200^\circ} NiO$	C_2H_4	16
ZnO	$ZnC_2O_4 \xrightarrow[\text{воздух}]{450^\circ} ZnO$	C_2H_4	5
	$Zn(NO_3)_2 \xrightarrow{NH_4OH} Zn(OH)_2 \xrightarrow[H_2]{400^\circ} ZnO (260^\circ, \text{вакуум})$	C_2H_4	16
	$ZnC_2O_4 \xrightarrow[\text{вакуум}]{450^\circ} ZnO$	C_2H_4	22
	$ZnCO_3 \xrightarrow{NH_4OH} Zn(OH)_2 \xrightarrow[10^{-6} \text{ тор}]{250^\circ} ZnO$	C_2H_4	23, 24
	$ZnCO_3 \xrightarrow{NH_4OH} Zn(OH)_2 \xrightarrow[10^{-6} \text{ тор}]{400^\circ} ZnO$	C_2H_4	25, 26
	$ZnO (300^\circ, O_2; 300^\circ, H_2; 450^\circ, \text{вакуум})$	C_2H_4	20
	$ZnC_2O_4 \rightarrow ZnO (450^\circ, \text{вакуум})$	C_2H_4	27
	$ZnO (300^\circ, H_2; 450^\circ \text{ вакуум})$	C_2H_4	28, 29
	$ZnO (400^\circ, O_2; 450^\circ \text{ вакуум})$	C_2H_4	30
	$ZnC_2O_4 \rightarrow Zn(OH)_2 \xrightarrow{400^\circ} ZnO$	C_2H_4	31
	$ZnO (500^\circ, \text{вакуум})$	C_2H_4	32
Sc ₂ O ₃	$Sc(OH)(NO_3)_2 \xrightarrow{NH_4OH} Sc(OH)_3 \xrightarrow[10^{-5} \text{ тор}]{600-800^\circ} Sc_2O_3$	C_2H_4	33
Y ₂ O ₃	$Y(NO_3)_3 \xrightarrow{NH_4OH} Y(OH)_3 \xrightarrow[10^{-5} \text{ тор}]{600-800^\circ} Y_2O_3$	C_2H_4	33
	$Y(NO_3)_3 \xrightarrow{NH_4OH} Y(OH)_3 \xrightarrow[\text{воздух}]{650^\circ} Y_2O_3 (640^\circ, H_2)$	C_2H_4 C_3H_6 C_6H_{12}	34, 35
ZrO ₂	$Zr(NO_3)_4 \xrightarrow{NH_4OH} Zr(OH)_4 \xrightarrow[10^{-5} \text{ тор}, H_2]{600-800^\circ} ZrO_2$	C_2H_4	33

Таблица 2 (продолжение)

Катализатор	Приготовление и активация катализаторов	Гидрируемый oleфин	Ссылки на литературу
Mo_2O_3	$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4 \rightarrow \text{Mo}_2\text{O}_3$	C_2H_4	5
MoO_{2+x}	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \xrightarrow[2.450^\circ \text{ вакуум, H}_2]{1.300^\circ, \text{ воздух}} \text{MoO}_{2+x}$	C_2H_4	36
Ln_2O_3	$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \xrightarrow{\text{NH}_4\text{OH}} \text{Ln}(\text{OH})_3 \xrightarrow[650^\circ]{\text{воздух}} \text{Ln}_2\text{O}_3 (610^\circ, \text{H}_2)$ (где $\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Ho}, \text{Er}$)	C_3H_6	37–39
	$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \xrightarrow{\text{NH}_4\text{OH}} \text{Ln}(\text{OH})_3 \xrightarrow[10^{-5} \text{ тор}]{600-900^\circ} \text{Ln}_2\text{O}_3$ (где $\text{Ln}=\text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tl}, \text{Yb}, \text{Lu}$)	C_2H_4	33
	$\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \xrightarrow{\text{NH}_4\text{OH}} \text{Ln}(\text{OH})_3 \xrightarrow[600^\circ]{\text{вакуум}} \text{LnO}_{2-x} \rightarrow$ $\xrightarrow[10^{-5} \text{ тор}]{600-900^\circ, \text{H}_2} \text{Ln}_2\text{O}_3$ (где $\text{Ln}=\text{Pr}, \text{Tb}, \text{Er}$)	C_2H_4	33
$\text{CeO}_{2-\delta}$	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \xrightarrow{\text{NH}_4\text{OH}} \text{Ce}(\text{OH})_3 \xrightarrow[600-900^\circ]{\text{H}_2, \text{вакуум}} \text{CeO}_{2-\delta}$	C_2H_4	33
HfO_2	$\text{Hf}(\text{NO}_3)_4 \xrightarrow{\text{NH}_4\text{OH}} \text{Hf}(\text{OH})_4 \xrightarrow[10^{-5} \text{ тор}]{600-900^\circ} \text{HfO}_2$	C_2H_4	33
WO_3	WO_3 — продажный ($250^\circ, \text{He}$)	C_2H_4	40

тельную активность. Умеренно активны окислы кобальта и цинка. Наиболее активными являются окись хрома, окислы редкоземельных элементов (РЗЭ) и их аналоги — Y_2O_3 и Sc_2O_3 . Они по каталитическим свойствам приближаются к металлам. Так, Cr_2O_3 и La_2O_3 способны катализировать гидрирование этилена даже при -120° ³³.

Полуколичественное сопоставление можно сделать для трех групп окислов. Так, Лазье и Воген⁵ циркуляционно-статическим методом сравнивали активность MgO , TiO_2 , V_2O_5 , Cr_2O_3 , MnO , ZnO и Mo_2O_3 . Катализаторы отличались по способу приготовления; условия активации были одинаковые — обработка водородом при 400° (см. табл. 2). Оказалось, что окись хрома более активна, чем ZnO , Mo_2O_3 ; другие окислы были неактивными. В целом эти результаты согласуются с последующими исследованиями. Авторы¹⁶ нашли, что MnO также неактивен. Однако в работах^{16, 41} путем изменения условий получения и предварительной обработки удалось выявить относительно невысокую активность окислов титана и ванадия.

Харрисон, Николлз и Стейнер¹⁶ исследовали каталитическую активность окислов переходных элементов четвертого периода (за исключением окислов скандия и меди) в реакции гидрирования этилена. Сопоставление окислов было проведено не совсем строго. Способы приготовления и условия активации окислов значительно различались. Кроме того, значения начальных скоростей гидрирования на этих окислах определялись при различных температурах проведения опытов. Полученную двухпиковую картину каталитической активности (рис. 1) для этого

ТАБЛИЦА 3

Активность окисных катализаторов в гидрировании олефинов по данным статического метода

Катализатор	Гидрируемый олефин	Условия проведения реакции			Активность *, моль/м ² ·сек (t, °C)	Ссылки на литературу
		температура, °C	давление смеси, тор	соотношение компонентов H ₂ /C _n H _{2n}		
MgO	C ₂ H ₄	400	760	1,6	0	5
Al ₂ O ₃	C ₂ H ₄	350—450	500	1,0	(τ _{0,5} = 12 мин) (450°)	6,7
SiO ₂	C ₂ H ₄	100—200	600	1,0	0	14
	C ₂ H ₄	350—500	50—100	1	6·10 ⁻¹¹ (350°)	15
TiO ₂	C ₂ H ₄	400	760	1,2	0	5
	C ₂ H ₄	400	45	2	1,4·10 ⁻¹¹	16
V ₂ O ₃	C ₂ H ₄	400	760	1	0	5
	C ₂ H ₄	400	45	2	1,2·10 ⁻⁹	16
Cr ₂ O ₃	C ₂ H ₄	400—550	300—600	0,5÷2	1,3·10 ⁻⁸ (500°)	41
	C ₂ H ₄	350—370	760	1	—	17
	C ₃ H ₆					
	C ₈ H ₁₆					
	C ₂ H ₄	—120	45	2	6,3·10 ⁻⁸	16
	C ₂ H ₄	—78	300	2	—	20
	C ₂ H ₄	0÷40	—	—	—	21
MnO	C ₂ H ₄	400	760	1,5	0	5
	C ₂ H ₄	400	45	2	0	16
Fe ₂ O ₃	C ₂ H ₄	140	75	2	0,3·10 ⁻¹⁰	16
Co ₃ O ₄	C ₂ H ₄	20	45	2	1,5·10 ⁻⁸	16
	C ₂ H ₄	—78÷30	20÷70	1	—	42
NiO	C ₂ H ₄	100	45	2	2·10 ⁻⁹	16
	C ₂ H ₄	140	60 (атм)	0,5	—	43
CuO	C ₂ H ₄	180	60 (атм)	0,5	—	43
ZnO	C ₂ H ₄	400	760	1,2	(τ _{0,05} = 60 мин)	5
	C ₂ H ₄	100	45	2	0,9·10 ⁻⁸	16
	C ₂ H ₄	39—218	600	1,5	2·10 ⁻¹⁰ (56°)	22
	C ₂ H ₄	140—162	50—200	0,5÷2	4·10 ⁻¹⁴ (25°)	23, 24
	C ₂ H ₄	80—400	30—300	1	—	25, 26
	C ₂ H ₄	25	300	2	—	20
	C ₂ H ₄	25—60	150	10	5,5·10 ⁻⁹ (25°)	27
	C ₂ H ₄	20	130	10	—	28
	C ₂ H ₄	20	130—400	3—10	5·10 ⁻⁹	29
	C ₂ H ₄	105—120	100	1	—	31
Mo ₂ O ₃	C ₂ H ₄	0—30	300	2	—	32
	C ₂ H ₄	400	760	1,5	(τ _{0,01} = 60 мин)	5
MoO _x	C ₂ H ₄	250	200—700	3	0	36
Sc ₂ O ₃	C ₂ H ₄	—78÷20	10	1,2	0,16·10 ⁻⁹ (—78°)	33
Y ₂ O ₃	C ₂ H ₄	—78÷20	10	1,2	0,6·10 ⁻⁹ (—78°)	33
ZrO ₂	C ₂ H ₄	20÷400	10	1,2	0	33
Ln ₂ O ₃ **	C ₂ H ₄	—78÷20	10	1,2	3,4÷0,1·10 ⁻⁹ (—78°)	33
HfO ₂	C ₂ H ₄	—55	10	1,2	0,06·10 ⁻⁹	33

* В ряде случаев активность выражена временем достижения заданной конверсии τ.

** Здесь Ln = La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu.

ряда окислов авторы объяснили электронной конфигурацией катионов, содержащих 3d-электроны, согласно представлениям Даудена⁴⁶. В соответствии с этим увеличение координационного числа катионов Cr³⁺ и Co³⁺ от 5 до 6 в отличие от других катионов сопровождается большим выигрышем энергии стабилизации кристаллическим полем. Следовательно, допускается, что адсорбция или иная стадия реакции, сопровождающаяся изменением координационного числа катиона, является лимитирующей стадией. В работе⁴⁷ двухпиковая картина изменения каталитической

ТАБЛИЦА 4

Активность окисных катализаторов в гидрировании олефинов по данным проточного метода

Катализатор	Гидрируемый олефин	Условия проведения реакций				Степень превращения, % (скорость реакции моль/м ² ·сек)	Ссылки на литературу
		температура, °С	давление *, С ₂ H _{2l} + Н ₂ , ата	соотношение компонентов Н ₂ /С ₂ H _{2l}	объемная скорость, час ⁻¹		
Al ₂ O ₃	C ₂ H ₄	500	1	5	650	79	8
Al ₂ O ₃	C ₂ H ₄	120—430	0,25	6,5	60 000	(10 ⁻⁹ , 200°)	9
Al ₂ O ₃	C ₂ H ₄	200	0,3	8,7	60 000	(1,4·10 ⁻⁹)	10
Al ₂ O ₃	C ₂ H ₄	-20÷240	0,01—0,2	—	—	—	11—13
Cr ₂ O ₃	C ₃ H ₆	200	1	3	200	98	18
	C ₈ H ₁₆	350	—	34	3 400	79	18
ZnO	C ₂ H ₄	0	0,001—0,07	—	60 000	—	30
Y ₂ O ₃	C ₂ H ₄	110	0,5	5	576	100	34, 35
	C ₃ H ₆	185	0,5	3	192	76	34, 35
	C ₆ H ₁₂	320	0,5	—	216	75	34, 35
La ₂ O ₃	C ₃ H ₆	140—210	0,5	3	600—3 000	23—40	37—39
Nd ₂ O ₃	C ₃ H ₆	140—210	0,5	3	600—3 000	49—81	37—39
Ho ₂ O ₃	C ₃ H ₆	140—210	0,5	3	600—3 000	43—72	37—39
Er ₂ O ₃	C ₃ H ₆	140—210	0,5	3	600—3 000	35—59	37—39
WO ₃	C ₂ H ₄	125—250	1	5	1 000	(1,6·10 ⁻⁷ , 250)	40

* Общее давление доводилось до 1 ата азотом или гелием.

активности в ряду окислов переходных элементов четвертого периода: была подтверждена при изучении гидрирования пропилена импульсным микрокаталитическим методом.

Исследована³³ активность в реакции гидрирования этилена окислов РЗЭ от лантана до лютеция, а также окислов скандия, иттрия, циркония, гафния и хрома. Все катализаторы готовили одним и тем же способом и тренировали в вакууме (до 10⁻⁵ тор) при различных температурах. В случае окислов празеодима, церия и тербия, помимо термовакуумной, была применена водородная обработка и дополнительная тренировка восстановленного образца в вакууме при той же температуре.

Каталитическая активность окислов лантана, празеодима и неодима с ростом температуры прокаливания проходила через максимум: у всех других полуторных окислов РЗЭ она непрерывно возрастала. Эта особенность в поведении окислов La, Pr и Nd была связана с их способностью в температурном интервале 600—900° претерпевать полиморфное превращение из кубической объемно-центрированной (С-форма) в гексагональную (А-форма) структуру. В связи с этим предполагено, что повышение координационного числа катиона (от 6 в С- до 7 в А-форме) снижает каталитическую активность. Аналогичный вывод вытекает также из рассмотрения данных для нестехиометрических окислов церия, тербия и празеодима. Двухкиси этих элементов имеют флюоритную структуру с координационным числом 8 и не обладают каталитической активностью. Появление активности у окислов Tb и Pr после прокаливания при 800° связано с их частичным разложением, приводящим к структуре, производной от флюорита, с определенным числом вакансий в кислородной подрешетке и некоторым количеством катионов с координационным числом, меньшим 8.

Из рассмотрения рис. 2 следует, что закономерность изменения удельной каталитической активности в ряду окислов РЗЭ определяется температурой прокаливания. Так, активность окиси лантана после вакуумной обработки при 600° наименьшая, при 800° — наибольшая. Окислы

Рис. 1. Каталитическая активность окислов элементов первого переходного ряда в реакции гидрирования этилена при различных температурах; r — скорость реакции

Рис. 2. Каталитическая активность полупереходных окислов РЗЭ при 20° (а) и -78° (б, в, г) после прокаливании при температурах: а — 600, б — 700, в — 800, г — 900°

Рис. 3. «Максимальная» каталитическая активность полупереходных окислов РЗЭ в реакции гидрирования этилена при -78°

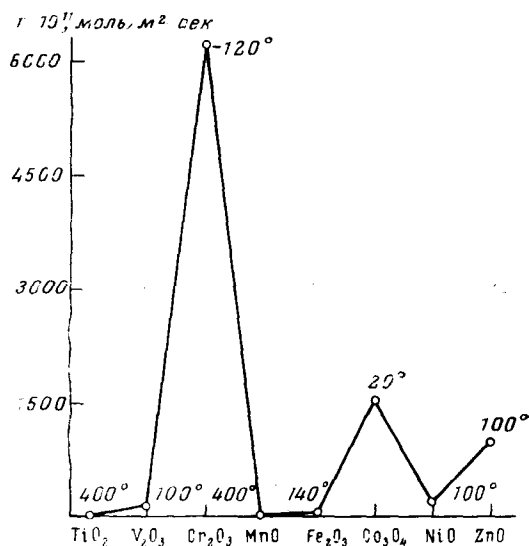


Рис. 1

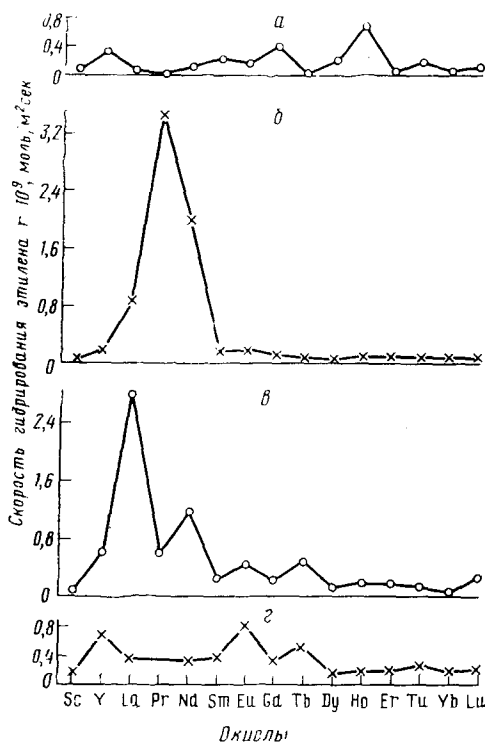


Рис. 2

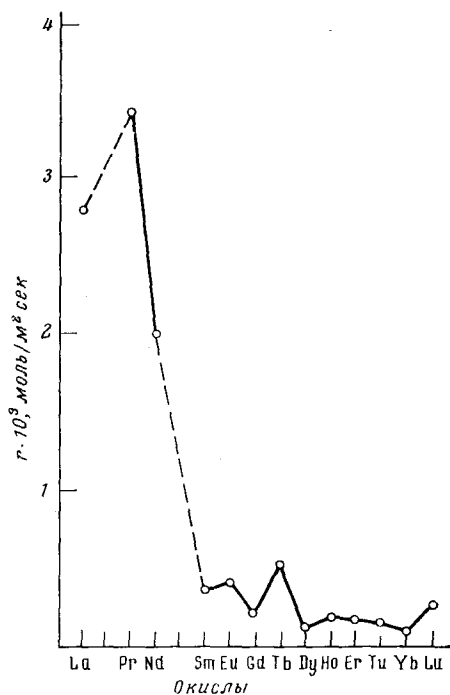


Рис. 3

празеодима и неодима проявляют максимальную активность после прокаливании при 700°, тогда как многие другие окислы — при 900°. Таким образом, наибольшая каталитическая активность для данных окислов РЗЭ обеспечивается различной температурой прокаливании. Полученные данные указывают на трудность сравнения каталитической активности окисных систем.

В работе³³ предложено сравнивать окислы по активности после прокаливания при температуре, обеспечивающей им наибольшую активность. Результаты такого сопоставления для окислов РЗЭ приведены на рис. 3. Видно, что активность окислов отличается друг от друга в пределах одного-двух порядков. В этом отношении окислы РЗЭ существенно отличаются от окислов переходных элементов четвертого периода, у которых различие в каталитической активности достигает двух-трех поряд-

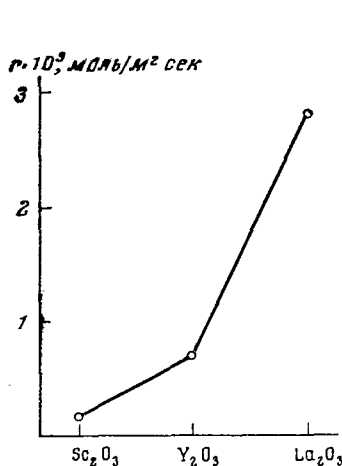


Рис. 4

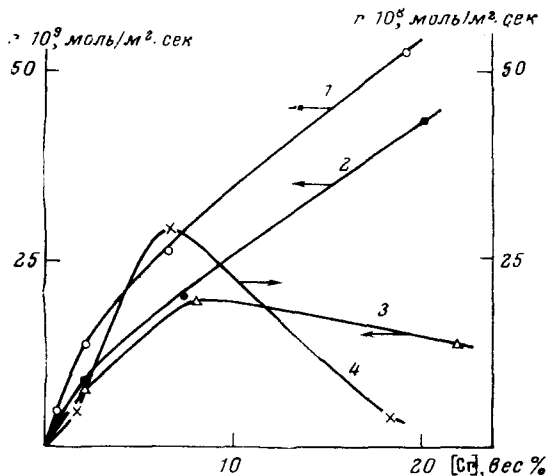


Рис. 5

Рис. 4. Активность окислов подгруппы скандия в реакции гидрирования этилена при -78°

Рис. 5. Скорость гидрирования этилена при -78° на алюмохромовых катализаторах, полученных пропиткой хромовым ангидридом бемита (1), байерита (2), $\gamma-Al_2O_3$ (3), гидрагиллита (4)

ков. Наибольшее изменение активности наблюдается в ряду окислов от лантана до гадолиния (цериевая подгруппа), различие в активности остальных окислов (иттриевая подгруппа) менее значительно.

ТАБЛИЦА 5

Гидрирующая активность окислов и электронная конфигурация катионов

Окисел	Электронная конфигурация катиона	Скорость гидрирования C_2H_4 при -78° , $r \cdot 10^3$ моль/ $м^2 \cdot сек$	Окисел	Электронная конфигурация катиона	Скорость гидрирования C_2H_4 при -78° , $r \cdot 10^3$ моль/ $м^2 \cdot сек$
Sc_2O_3	$3d^0$	0,16	La_2O_3	$4f^05d^0$	2,8
TiO_2		0,0*	CeO_2		0,0
Y_2O_3	$4d^0$	0,6	Lu_2O_3	$4f^{14}5d^0$	0,25
ZrO_2		0,0	HfO_2		0,01

* По данным 5,16.

Интересно отметить, что и по основным химическим свойствам элементы первой подгруппы различаются в большей степени, чем элементы второй подгруппы. Окислы скандия и иттрия по каталитической активности (рис. 4), как и многим другим химическим свойствам, оказались близки к окислам иттриевой подгруппы.

Приведенное в табл. 5 сопоставление активности нескольких пар окислов указывает на отсутствие связи каталитической активности толь-

ко с электронной конфигурацией катиона. Теоретические представления⁴⁶ предполагают низкую активность окиси скандия, что не согласуется с результатами работы³³.

Наблюдаемое уменьшение каталитической активности окислов от лантана к лютецию (рис. 3), с одной стороны, и к скандию (рис. 4), с другой стороны, коррелируется с падением величин их основности⁴⁸. Найденная корреляция объясняет и некоторые другие экспериментальные результаты: 1) кислотные окислы CeO_2 , PrO_2 , TbO_2 , ZrO_2 , TiO_2 не являются активными катализаторами гидрирования этилена; 2) кислотные примеси — окислы азота, двуокись углерода и вода являются каталитическими ядами.

2. Многокомпонентные окисные катализаторы

Алюмохромовый катализатор в работе⁴⁹ изучен в реакции гидрирования бутилена. Авторами отмечается его малая стабильность, высокая чувствительность к следам влаги, кислорода и условиям обработки. Гидрирование бутилена протекало на 5—50% в температурном интервале 220—340°. При гидрировании этилена⁵⁰ на алюмохромовом катализаторе выходы этана достигают 80—90% при объемной скорости этилен-водородной (1:1) смеси 1000 час^{-1} и температуре 400—470°. Гидрирование пропилена на алюмохромокалиевом катализаторе импульсным методом проводили в работе⁵¹ при 450—600°.

Влияние способа приготовления на активность алюмохромовых и алюмохромокалиевых катализаторов исследовано⁵² в реакции гидрирования этилена при -78° циркуляционно-статическим методом при начальном давлении эквимольной смеси водорода и этилена 60 *тор*. По типу полученных зависимостей активности от содержания хрома (рис. 5) катализаторы можно разделить на две группы. В одну из них попадают алюмохромовые на бемитной и байеритной основах (кривые 1, 2), во вторую — катализаторы, приготовленные с применением гидрагиллита и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Активность катализаторов первой группы увеличивается с ростом содержания хрома, в то время как активность других проходит через максимум при концентрации хрома 7—10 *вес. %*.

Наблюдаемое отличие между двумя типами алюмохромовых катализаторов было объяснено различным характером распределения окиси хрома по поверхности носителей. Тем самым допускается, что в случае бемитных и байеритных катализаторов с ростом концентрации Cr_2O_3 непрерывно возрастает доля ионов Cr^{3+} в поверхностном слое. Для катализаторов на основе гидрагиллита и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ аналогичная зависимость наблюдается лишь в области малых концентраций окиси хрома. С дальнейшим ее ростом мелкие кристаллы (или кластеры) Cr_2O_3 укрупняются, что может приводить к уменьшению поверхностной концентрации Cr^{3+} , а следовательно, и каталитической активности. Наиболее активными являются катализаторы, приготовленные на основе гидрагиллита. При 6—8% Cr они примерно на порядок активнее всех других алюмохромовых катализаторов и лишь несколько уступают окиси хрома, для которой скорость реакции в тех же условиях равна $50 \cdot 10^{-8}$ $\text{моль/м}^2\text{сек}$.

Введение калия в алюмохромовый бемитный катализатор снижало активность:

[K], <i>вес. %</i>	0	0,5	1,0	2,0	4,0
$r \cdot 10^9$, $\text{моль/м}^2 \cdot \text{сек}$	27	25	23	19	17

На рис. 6 приведена зависимость степени превращения этилена в этан на алюмохромовом катализаторе от парциальных давлений воды, пиридина, аммиака и тиофена. Токсичность этих веществ в отношении

катализаторов изменяется в том же ряду, что и их кислотность. Это позволило нам выявить основную природу активных центров.

В присутствии цинк-хромового катализатора²² этилен гидрировался при температуре 215—250°. На катализаторе $\text{MoO}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ⁵³ после активации водородом при 500° этилен гидрировался примерно в том же температурном интервале, что и на окисно-хромовых катализаторах.

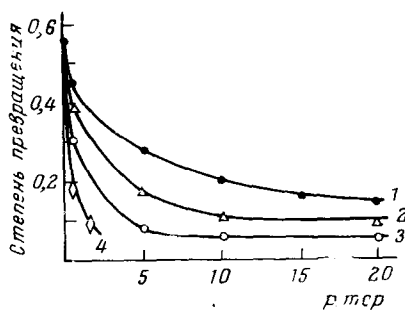


Рис. 6

Рис. 6. Кинетические изотермы отравления алюмохромового катализатора в реакции гидрирования этилена при 420° аммиаком (1), пиридином (2), водой (3), тиофенолом (4)

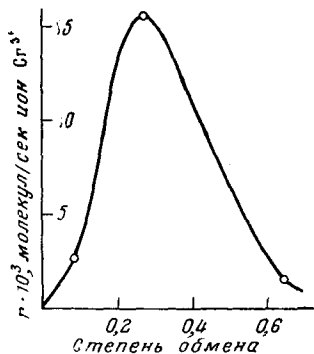


Рис. 7

Рис. 7. Зависимость активности цеолита CrNaY в реакции гидрирования этилена при 20° от степени обмена Na^+ на Cr^{3+}

Ванадий-алюминиевый катализатор активен⁴¹ в реакции гидрирования этилена при 400—450°. По данным Комаревского с сотр.⁵⁴⁻⁵⁶, этот катализатор, восстановленный водородом при 400°, был активен в реакции гидрирования бутена, гексена, октена, дивинила и ацетилена. При 475° и 115 атм с применением этого катализатора даже бензол удалось прогидрировать на 27%.

ТАБЛИЦА 6
Активность соединений неодима

Соединение	Скорость гидрирования $r \cdot 10^3$, молекул/сек. ион Nd^{+3}
Nd_2O_3 , А-форма	0,45
Nd_2O_3 , С-форма	1,2
74 мол. % Nd_2O_3 — CeO_2	1,2
37 мол. % Nd_2O_3 — CeO_2	0
$7\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2$	0,022

пилена лишь после предварительной обработки водородом при 550°. Алюмосиликат, содержащий 0,01% натрия, был активнее образца с большим количеством натрия. По данным⁶⁰, на алюмосиликатах скорость гидрирования этилена убывает по мере возрастания кислотности катализатора.

Активность ряда соединений неодима в сопоставлении с окисью в А- и С-формах исследована⁶¹ (табл. 6) при —78° в реакции гидрирования этилена.

Анализ полученных результатов позволил выявить связь между активностью и координационным числом (к. ч.) неодима. Близкой активностью в расчете на один катион обладали окись неодима в С-форме и твердый раствор 74 мол. % Nd_2O_3 — CeO_2 , содержащие Nd^{3+} в октаэдрической координации. Твердый раствор 37 мол. % Nd_2O_3 — CeO_2 каталитически неактивен и содержит катион лишь с к. ч. 8. В ортосиликате $7\text{Nd}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{SiO}_2$ имеется два типа катионов, причем соотношение их числа в семерной и девятерной координациях равно 2 : 5. Если допустить, что катионы с к. ч. 9 неактивны, и пересчитать данные на катионы с к. ч. 7, то полученное значение ($0,08 \cdot 10^{-3}$ молекул/сек.ион Nd^{3+}) будет весьма близко к активности А-формы Nd_2O_3 с ионами Nd^{3+} в такой же координации.

3. Цеолитные катализаторы

Цеолиты до последнего времени оставались малоизученными системами в реакциях гидрирования. Впервые активность цеолитов типа У в реакции гидрирования этилена была установлена Миначевым с сотр.⁶² на примере неодимовой, кальциевой и декатионированных форм. Гидрирование протекало при 78—150° и объемной скорости 2000 час⁻¹. В принятых условиях регенерации (обработка воздухом 2 часа при 500°) катализаторы снижали активность от опыта к опыту. Активность цеолита, содержащего неодим, была выше, чем у кальциевой и декатионированных форм, натриевая форма была неактивной. Существенно, что гидрирование этилена в присутствии цеолита NdY промотировалось кислородом. Активирующее действие кислорода при гидрировании этилена было найдено позже также в случае Al_2O_3 .⁶³

По данным Топчиевой с сотр.^{59, 64}, полученным импульсным методом, в гидрировании пропилена при 200° активными являются цеолиты NaY, YU и CrY. Активность YU зависит от температуры предварительной обработки водородом (200—640°) и достигает максимума после активации при 350°. Обмен натрия на иттрий более 50% приводит к резкому уменьшению селективности гидрирования. Так, если для цеолита YU со степенью обмена 46% единственным продуктом был пропан, то для образца со степенью обмена 77% селективность реакции не превышала 30%. Результаты с CrY (степень обмена 4 и 11%) были аналогичны данным для цеолита YU. При 200° степень гидрирования на цеолите CrY достигала 23—50%. Все образцы быстро теряли активность. Начальная активность натриевой формы была ниже, чем у иттриевой и хромовой.

Подробное сравнительное исследование каталитических свойств различных катионообменных форм цеолитов типа У в гидрировании этилена в зависимости от вида катиона, степени обмена и соотношения Si/Al было проведено в^{65, 66} циркуляционно-статическим методом при начальном давлении эквимолярной смеси водорода с этиленом 60 тор. При этом было показано, что после прокаливания в вакууме (10^{-5} тор) в температурном интервале 400—700° (с шагом 100°) цеолиты в натриевой, медной, бариевой, кальциевой и декатионированных формах неактивны при —78÷400°. Активными оказались лишь цеолиты, содержащие трехвалентные катионы: Cr^{3+} , La^{3+} , Nd^{3+} и Fe^{3+} (табл. 7).

С увеличением доли обменных катионов хрома от 0,08 до 0,65 каталитическая активность проходит через максимум, соответствующий степени обмена 0,27 (рис. 7).

Повышение отношения Si/Al от 2,1 до 2,5 (ср. 0,8 CrNaY и 0,65 CrNaY) приводит к изменению каталитической активности. Эти результаты позволяют предположить неоднородность активных центров, связанную,

ТАБЛИЦА 7

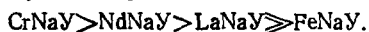
Каталитическая активность цеолитов и окислов в гидрировании этилена

Катализатор	Температура, °C		Скорость реакции, г·10 ³ молекула/сек·шм
	активации	гидрирования	
0,8CrNaY; Si/Al=2,1	500	—30	3,0
	600	—30	3,1
	700	20	0,5
0,65CrNaY; Si/Al=2,5	450	—40	0,04
	500	—40	0,1
	500	—60	3,4
0,27CrNaY; Si/Al=2,5	600	—60	0,8
	400	400	0,1
0,27FeNaY; Si/Al=2,5	500	400	0,2
	500	20	0,2
0,57LaNaY; Si/Al=2,1	500	20	0,8
	500	—78	6,6
0,22NdNaY	500	—78	2,0
Cr ₂ O ₃	700	—78	4,0
Nd ₂ O ₃	800	—78	
La ₂ O ₃			

по-видимому, с различием в распределении катионов по нескольким возможным местам локализации⁶⁷. Из табл. 7 следует также, что хромовая форма цеолита приобретает наибольшую активность после прокаливания в вакууме при 500°. Эта температура оказалась оптимальной и для других катионных форм. Цеолиты, прокаленные при температуре выше 600°, необратимо теряли активность, хотя кристаллическая структура сохранялась. Эту особенность в поведении цеолитов можно связать с миграцией^{67, 68} катионов из больших полостей в малые и, таким образом, возможно предположить участие ионообменных катионов в составе активных центров гидрирования. В пользу этого предположения указывает и качественная аналогия в каталитических свойствах окислов и цеолитов. Окислы трехвалентных элементов по активности располагаются в ряд:



который в целом согласуется с рядом активности цеолитов



Энергии активации гидрирования этилена на окислах и цеолитах примерно равны и составляют 3—6 ккал·моль⁻¹.

Более низкую активность цеолитов по сравнению с окислами можно, по-видимому, объяснить стерической недоступностью части ионообменных катионов.

Каталитическая активность катионных форм морденита в гидрировании этилена и бензола впервые была установлена в работах⁶⁹⁻⁷¹. В принятых условиях: $\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_4=4$, объемная скорость 750 час⁻¹, 215—235°, давление 1—30 атм, этилен полностью гидрировался в присутствии цеолита NaM; в случае калиевой формы гидрирование протекало на 20—92%. Ниже приведены выходы циклогексана при гидрировании бензола (250°, 30 атм, $\text{H}_2/\text{C}_6\text{H}_6=5$, объемная скорость 1 час⁻¹).

Цеолит	NaM	LiM	KM	CaM	MgM	ZnM	CdM	HM
Выход циклогексана, %	98,3	87,7	11,0	98,6	69,4	59,7	17,4	19,7

III. О ПРИРОДЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ АКТИВНОСТИ

Несмотря на отличия в подходах различных авторов и применение весьма широкого круга методов, число гипотез о природе каталитической активности ограничено.

1. Многие авторы считают, что в состав активного центра входят координационно-ненасыщенные катионы.

2. В ряде работ каталитическая активность связывается с ионами металлов в определенном валентном состоянии.

3. Некоторые исследователи полагают, что помимо катионов в состав активного центра входят ионы кислорода.

Первая гипотеза позволила объяснить большое количество экспериментальных данных по связи каталитической активности окислов алюминия^{6, 7}, цинка^{24, 25, 28, 29}, хрома^{16–20}, редкоземельных элементов^{33–35} и кремния¹⁵, а также цеолитов⁶⁶ с условиями термической обработки, и обратимое отравляющее действие водяных паров. В соответствии с этой гипотезой необходимость прокаливания окислов для проявления каталитической активности связывается с тем, что в обычных условиях хранения, благодаря соприкосновению с атмосферной влагой, поверхность гидратирована и не содержит координационно-ненасыщенных ионов. Рост активности с температурой прокаливания окислов объясняется увеличением числа таких катионов. В случае цеолитов активность с увеличением температуры прокаливания проходит через максимум, что удалось объяснить⁶⁶ двумя факторами. С одной стороны, активность цеолитов растет вследствие появления при повышенных температурах координационно-ненасыщенных катионов, с другой — число доступных для реагирующих молекул катионов уменьшается из-за миграции их в малые полости. Вхождение катионов в состав активных центров следует также из идентичности рядов активности окислов и соответствующих им катионных форм цеолитов.

Однако количественного сопоставления между числом катионов в определенном координационном окружении и каталитической активностью в цитированных работах не проводилось. В настоящее время такое сопоставление возможно для Al_2O_3 . По данным^{6, 7}, каталитическая активность у окиси алюминия в реакции гидрирования этилена при 250–450° появляется лишь после термической обработки при 450°, когда на поверхности, согласно работе⁷², по меньшей мере 30% ионов Al изменяют координацию от 6 до 5. В то же время, по мнению Уиллера и Хиндина⁷, число активных центров не превышает 1–2% от общего числа поверхностных ионов, поскольку именно при таком покрытии водой Al_2O_3 полностью теряет каталитическую активность. Повышение температуры прокаливания от 450 до 550° увеличивает число координационно-ненасыщенных катионов лишь в 1,3 раза, в то время как каталитическая активность возрастает в 20 раз! Таким образом, отсутствует прямая функциональная зависимость между общим числом координационно-ненасыщенных катионов и каталитической активностью.

Этот вывод позволяет предположить неоднородность таких катионов, что достаточно наглядно иллюстрирует модель дегидроксилированной окиси алюминия, предложенная Пэри⁷². Частично дегидроксилированная

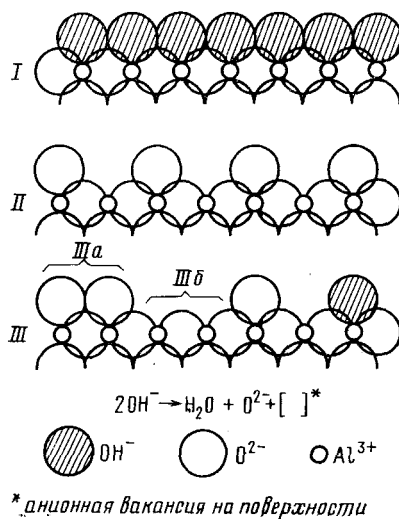


Рис. 8. Схематическое изображение разреза поверхности окиси алюминия перпендикулярной плоскостью на различных стадиях дегидроксилирования. I — полностью гидратированная поверхность; II — полностью дегидроксилированная поверхность, III — частично дегидроксилированная поверхность

поверхность (рис. 8) содержит неупорядоченный слой ионов. На одних участках (IIIа) имеется скопление непосредственно контактирующих кислородных ионов, на других (IIIб) — расположенные рядом координационно-ненасыщенные катионы. В этом случае каталитическую активность при гидрировании можно, по-видимому, попытаться связать с участками типа IIIб. Ранее их способность катализировать перемещение двойной связи в бутенах была доказана Пэри⁷³. Число таких участков (рис. 8, II, III), а следовательно, и каталитическая активность окисла, с ростом степени дегидроксилирования (температуры прокаливания) должны проходить через максимум. Этот вывод согласуется с результатами для Cr_2O_3 ³³ и ZnO ²³.

Вопрос о связи каталитической активности с валентным состоянием катионов обсуждался в литературе. По данным⁷⁴, окись хрома, цеолит CrNaY и алюмохромовые катализаторы обладают высокой активностью в гидрировании этилена в отсутствие ионов Cr^{2+} . Катализаторы, содержащие значительное количество ионов Cr^{5+} и Cr^{6+} , были неактивными, что позволило нам выявить каталитическую активность ионов Cr^{3+} . В случае церия, празеодима и тербия каталитической активностью обладали также полуторные окислы, в то время как двуокиси были практически неактивны. В условиях исследований⁷⁴ ионы двухвалентных РЗЭ не образовывались, таким образом, активность РЗЭ связана с трехвалентным катионом.

Протекание реакции гидрирования этилена на центре, включающем помимо катиона ион кислорода, допускается в большинстве цитированных работ, хотя соответствующие доказательства отсутствуют. В качестве такого доказательства приводится³³ найденная связь каталитической активности с основностью, которая по представлениям⁷⁵ определяется ионами кислорода.

IV. КИНЕТИКА И МЕХАНИЗМ ГИДРИРОВАНИЯ ОЛЕФИНОВ

Наиболее интенсивно механизм гидрирования олефинов (в основном этилена) изучался на окислах алюминия, цинка, хрома и РЗЭ. При этом использовались кинетический, ИКС, термодесорбционный и другие методы, позволяющие оценить реакционную способность адсорбированных частиц. Несколько работ проведено с применением меченых атомов. В связи с тем, что наибольшее число работ приходится на кинетический метод, начнем с изложения основных результатов, полученных при изучении кинетики гидрирования.

Из табл. 8 видно, что в настоящее время предложен целый ряд кинетических уравнений. Так, в работе²² найдено уравнение, согласно которому скорость реакции практически не зависит от парциальных давлений компонентов. По данным^{23–26, 35, 38, 39, 77}, скорость реакции определяется лишь давлением водорода или этилена. В двух работах^{41, 39} найдено выражение с первыми порядками для исходных компонентов реакции, а в трех случаях^{6, 48, 53} — уравнение вида $r = k P_{\text{H}_2} P_{\text{C}_2\text{H}_4}^{0,6}$. Таким образом, из анализа данных табл. 8 следует, что кинетические порядки по водороду и олефину обычно имеют значения от 1 до 0. Давление парафиновых углеводородов, за исключением опытов с катализаторами SiO_2 и $\text{CoO} \cdot \text{MoO}_3 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, не влияет на скорость реакции. Форма кинетического уравнения зависит от химического состава образца, условий предварительной обработки и температурного интервала исследования (табл. 8, ср. номера 2 и 3, 9—11, 13 и 14). Энергия активации реакции изменяется в широком интервале от 0 до 24 ккал/моль, являясь, по-видимому, функцией температуры. Для окислов алюминия, цинка и РЗЭ с ростом температуры реакции энергия активации падает до 0.

ТАБЛИЦА 8

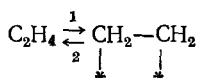
Кинетические уравнения и энергия активации гидрирования олефинов на окислах

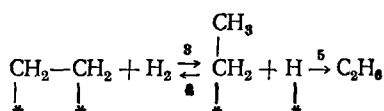
№ п.п.	Катализатор	Кинетическое уравнение	Энергия активации, ккал/моль	Температурный интервал, °С	Ссылки на литературу
1	Al ₂ O ₃	$r = kP_{H_2}P_{C_2H_4}^{0,5}$	9	120—180	9
2	Al ₂ O ₃	$r = kP_{H_2}(1 - \theta_{C_2H_4})\theta_{C_2H_4}$	0	300—430	
3	Al ₂ O ₃	$r = kP_{H_2}\theta_{C_2H_4}$	7,7	—20÷25	11 *
4	SiO ₂	$r = kP_{H_2}/(1 + K'P_{C_2H_4})$	0	90—240	11
5	V ₂ O ₅	$r = kP_{H_2}P_{C_2H_4}$	22,0	350—500	15
6	Cr ₂ O ₃	$r = kP_{H_2}^{1,5}P_{C_2H_4}^{1,5}$	400—550	200—350	41
7	ZnO	$r = kP_{C_2H_4}^{0,1}$	18	39—56	18
8	ZnO	$r = kP_{H_2}$	18	140—162	22
9	ZnO	$r = kP_{H_2}$	22	140—162	23, 24
10	ZnO	$r = kP_{H_2}^{0,3}P_{C_2H_4}^{0,7}$	22	80—125	25, 26
11	ZnO	$r = kP_{C_2H_4}$	4,5	140—175	25, 26
12	ZnO	$r = kP_{H_2}^{0,5}\theta_{C_2H_4}$	0	210—225	25, 26
13	Me ₂ O ₃ (Y, La, Ho, Er)	$r = kP_{H_2}^{0,5}$	—	20	29 *, 76
14	Me ₂ O ₃ (Y, La, Ho, Er)	$r = kP_{H_2}P_{C_2H_4}$	5—6	130—180	35, 38, 39
15	WO ₃	$r = kP_{H_2}P_{C_2H_4}^{0,1}$	0	230—260	35, 38, 39
16	V ₂ O ₅ ·Al ₂ O ₃	$r = k[a + (K_pH_2)^{0,5}]P_{C_2H_4}$	—	125—250	40
17	Cr ₂ O ₃ ·Al ₂ O ₃	$r = kP_{H_2}P_{C_2H_4}^{0,5}$	7,6	400—550	41
18	MoO ₃ ·Al ₂ O ₃	$r = kP_{H_2}P_{C_2H_4}^{0,5}$	10	220—340	48
19	CoO·MoO ₃ ·Al ₂ O ₃	$r = kP_{H_2}(P_{C_nH_{2n}}/P_{C_nH_{2n+2}})$	4	150—450	53
20	Y ₂ O ₃ , La ₂ O ₃ , Ho ₂ O ₃	$r = kP_{H_2}$	22,5—24,5	250—375	57
			5—6	—22÷22	77

* Опыты проводились в потоке водорода с предварительно адсорбированным этиленом; $\theta_{C_2H_4}$ — степень заполнения поверхности по этилену.

Полученные кинетические данные одинаково хорошо можно объяснить и на основе представлений Элея — Ридила, допускающих активацию лишь одного из реагентов (H₂ или C_nH_{2n}), и представлений Лэнгмюра — Хиншельфуда, предполагающих в качестве лимитирующей стадии взаимодействие адсорбированных частиц. В большинстве цитированных работ допускается, что каталитически активная поверхность однородная. Вместе с тем приведенные в табл. 8 кинетические уравнения с дробными степенями по парциальным давлениям реагентов можно объяснить также и энергетической неоднородностью активных центров.

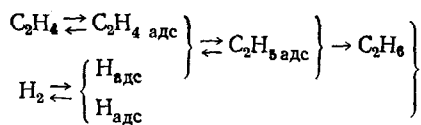
Кинетические закономерности гидрирования этилена на окиси алюминия Синфелт⁹ объяснил с помощью механизма Твига⁷⁸, включающего стадию взаимодействия адсорбированного вандерваальсовыми силами водорода и хемосорбированного этилена:





Авторы ^{6, 7} на основании сравнительного изучения каталитической активности окиси алюминия в реакциях гидрирования этилена и данных H_2 — D_2 -обмена предполагают, что активация этилена является лимитирующей стадией. Предполагавшиеся в механизме Твига адсорбированные этилен и этил были обнаружены ИКС-методом Леккези, Картером и Уотсом ⁷⁹.

Исследование механизма гидрирования этилена на окиси алюминия с применением термодесорбционного метода провели Аменомия и Цветанович ⁸⁰. Они установили существование центров адсорбции двух типов, отличающихся энергией связи с этиленом. Эти центры занимают 2,8% поверхности окиси алюминия; 60% из них имеют энергию активации десорбции 26,8 ккал/моль и 40% — 36,4 ккал/моль. Гидрирование этилена протекало легче на центрах со слабой формой адсорбции. Сорбированный на них этилен давал с дейтерием 1,2-этан- d_2 , что, по мнению авторов, указывает на протекание гидрирования по схеме Твига. Взаимодействие с дейтерием прочно связанного этилена приводило к смеси всех возможных дейтероэтанов, что авторы объяснили с помощью механизма, аналогичного предложенному в работе Хориути и Поляни ⁸¹



Этот механизм включает стадии диссоциативной хемосорбции водорода на центрах со слабой формой связи этилена и образование этана через полугидрированное состояние.

Авторы ⁷ попытались представить механизм активации этилена на окиси алюминия на основе геометрических соображений. Были предложены две возможные схемы активации: адсорбция этилена на двух соседних ионах алюминия, входящих в структуру корунда, или двухточечная адсорбция на ионе алюминия и ионе кислорода. В обоих случаях допускается длина связи $\text{Al}-\text{C}$, равная 1,8 Å (как у алюминий-алкилов). По представлению ¹⁸, активация этилена на полуторной окиси ванадия происходит при адсорбции на двух катионах ванадия.

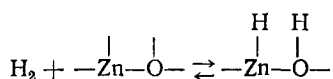
Интересные результаты были получены при изучении механизма гидрирования этилена и пропилена на окиси хрома. Авторы ^{19, 20} нашли, что гидрирование этих олефинов дейтерием при -78° протекает без обмена его с водородом углеводородов. При гидрировании этилена эквимольной смесью $\text{H}_2 + \text{D}_2$ были получены ²⁰ d_0 — d_2 -дейтероэтаны. В связи с этим Конер и Кокс ²⁰ допускают диссоциативную хемосорбцию водорода и последовательное присоединение атомов водорода. Аналогичный вывод о механизме гидрирования этилена на окиси кобальта при $-78 \div 30^\circ$ получили японские исследователи ⁴² при изучении скоростей реакции и состава продуктов для четырех систем:

1. $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$
2. $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{D}_2$
3. $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{D}_4 + \text{H}_2$
4. $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 + \text{D}_2$.

Наибольшее число исследований по изучению механизма гидрирования проведено с окисью цинка. Тешнер с сотр. ^{23-26, 82} на основании кинетического исследования предложил механизм, включающий взаимодей-

ствие ассоциативно адсорбированного этилена с диссоциативно сорбированным водородом. При этом предполагается, в отличие от схемы Хориути — Поляни⁸¹, что все стадии равновесные. Авторы несколько детализировали эту схему. Было найдено^{23, 24}, что каталитическая активность не связана с концентрацией электронов в зоне проводимости. Этот факт, по мнению авторов, указывает на ковалентную форму хемосорбции водорода, что было подтверждено также методом ИКС.

Дент и Кокс²⁸ на основании данных ИКС считают, что водород хемосорбируется на координационно-ненасыщенных ионах цинка и кислорода:



К аналогичному выводу пришли Эйшенс, Плискин и Лоу⁸³. Хемосорбция этилена, по мнению Дента и Кокса⁸⁴, протекает за счет π -электронного взаимодействия с ионами кислорода. Гидрирование адсорбированного этилена протекает путем последовательного присоединения атомов водорода, связанных с атомами цинка и кислорода. При этом в первой стадии π -адсорбированный этилен теряет связь с кислородом и в полугидрированной форме связывается с атомом цинка. Достоверность этого механизма подтверждается⁸⁵ обнаружением в ИК-спектрах соединения $\text{Zn}-\text{C}_2\text{H}_5$, которое при обработке водородом исчезало со скоростью, близкой к скорости гидрирования. Краузе⁸⁶ также предполагает, что гидрирование этилена на ZnO протекает через полугидрированную форму, адсорбированную на атомах цинка. В отличие от Дента и Кокса^{28, 84} он считает, что π -адсорбированный этилен связан только с атомами цинка.

Барановскому и Цветановичу³⁰ удалось термодесорбционным методом изучить реакционную способность пяти форм адсорбированного водорода и двух форм этилена. Авторы установили, что только самые слабосвязанные формы водорода и этилена принимали участие в гидрировании. Теплота адсорбции такого этилена составляет 4—6 ккал/моль.

При гидрировании этилена на окиси вольфрама ее желтый цвет не изменяется. Это позволило авторам⁴⁰ считать, что при протекании реакции отсутствует атомарный водород, а этан образуется по схеме Твига взаимодействием физически адсорбированного водорода с хемосорбированным этиленом.

Механизм гидрирования этилена и пропилена на окислах РЗЭ изучен кинетическим и изотопным методами. Кинетические исследования Топчиевой с сотр.^{35, 38, 39} позволили установить для температурного интервала 130—190° механизм гидрирования, аналогичный механизму Поляни — Хориути⁸¹, причем в качестве лимитирующей стадии предполагается взаимодействие адсорбированного олефина с диссоциативно хемосорбированным водородом. В работах^{33, 87, 88, 89} исследовали механизм низкотемпературного гидрирования этилена на Dy_2O_3 изотопным и термодесорбционным методами. Был изучен ряд реакций (табл. 9), которые гипотетически могли протекать в системе: этилен — водород — окись диспрозия. Из табл. 9 по реакции 1 видно, что водород поверхностных ОН-групп в условиях катализа (—55°) не обменивается и, по-видимому, не участвует в гидрировании. В соответствии с реакциями 2 и 3 удалось установить различную реакционную способность двух различных форм хемосорбированного водорода. Эти результаты позволили предположить, что прочно сорбированный водород не участвует в реак-

ТАБЛИЦА 9

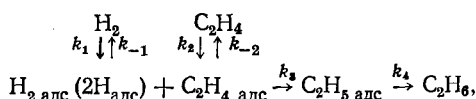
Результаты исследования механизма гидрирования этилена на Du_2O_3 при -55°

№ п. п.	Исходные соединения	Продукты реакции
1	$\text{OH}_{\text{пов.}} + \text{D}_2$	HD найден лишь при $t \geq 120^\circ$
2	$\text{H}_{\text{адс.}} (\text{сл.} + \text{пр.}) + \text{D}_2$	HD — в незначительном количестве
3	$\text{H}_{\text{адс.}} (\text{пр.}) + \text{D}_2$	HD — не обнаружен
4	$\text{H}_{\text{адс.}} (\text{сл.} + \text{пр.}) + \text{C}_2\text{D}_4$	$\text{C}_2\text{D}_4\text{H}_2$ — не обнаружен
5	$\text{C}_2\text{D}_{4\text{адс.}} + \text{H}_2$	$\text{C}_2\text{D}_4\text{H}_2$
6	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2$	C_2H_6 ; $r = 0,46 \cdot 10^{-9}$ *
7	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{D}_2$	99% $\text{C}_2\text{H}_4\text{D}_2$; $r = 0,30 \cdot 10^{-9}$
8	$\text{C}_2\text{D}_4 + \text{H}_2$	97% $\text{C}_2\text{D}_4\text{H}_2$; $r = 0,42 \cdot 10^{-9}$
9	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{D}_4$	HD, $\text{C}_2\text{H}_{4-x}\text{D}_x$ и $\text{C}_2\text{H}_{6-x}\text{D}_x$ — не обнаружены
10	$\text{C}_2\text{H}_6 + \text{D}_2$	HD, $\text{C}_2\text{H}_{6-x}\text{D}_x$ — не обнаружены
11	$\text{H}_2 + \text{D}_2$	HD, $r = 0,38 \cdot 10^{-9}$
12	$\text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 + \text{D}_2$ 1,7 : 1 : 1: (соотношение компонентов)	47% C_2H_6 , 21% $\text{C}_2\text{H}_5\text{D}$, 32% $\text{C}_2\text{H}_4\text{D}_2$; HD**

* r — значения скоростей реакции для 50%-ного превращения, моль/м²·сек.

** Обнаружен только после того, как этилен был полностью гидрирован.

ции гидрирования. Реакционная способность адсорбированного этилена была показана в реакции 5. При гидрировании этилена (реакции 7, 8) образовывались лишь продукты простого присоединения. Эти данные указывают на отсутствие диссоциативной адсорбции этилена и образующегося этана, что подтверждается также данными, полученными при исследовании реакций 9 и 10, где водород углеводородов (этана и этилена) не обменивается. Вместе с тем при гидрировании этилена смесью протия и дейтерия (реакция 12), наряду с продуктами простого присоединения, молекулами C_2H_6 и $\text{C}_2\text{H}_4\text{D}_2$, образуется монодейтерозтан ($\text{C}_2\text{H}_5\text{D}$), хотя в условиях реакции гидрирования H_2 — D_2 -обмен не протекает. Таким образом, проведенное исследование показывает, что реакция может протекать через полугидрированную форму:



причем стадия 3 является необратимой.

При сопоставлении скоростей гидрирования этилена по реакции 6 и 7 оказалось, что имеется кинетический изотопный эффект, равный $r_{\text{H}}/r_{\text{D}}=1,5$. В то же время скорости гидрирования дейтерированного и обычного этилена (реакции 6 и 8) оказались практически одинаковыми. Скорости H_2 — D_2 -обмена и гидрирования этилена близки. Кроме того, энергии активации обеих реакций также равны и составляют ~ 5 ккал/моль. Эти результаты позволяют предположить, что гидрирование этилена лимитируется активацией водорода. Вместе с тем такое предположение не означает, что гидрирование может протекать, например, по механизму Дженкинса и Ридила⁹⁰ взаимодействием хемосорбированного водорода с физически сорбированным этиленом. По данным^{68, 91} в присутствии окисных катализаторов реакция перемещения двойной связи в бутенах протекает со значительно большей скоростью, чем гидрирование. Ряды каталитической активности окислов для этих реакций оказались близкими. Это позволило предположить,

что природа активных центров активирования двойной связи и гидрирования аналогичная. Поэтому механизм каталитического гидрирования должен включать в себя обе стадии — как хемосорбцию олефина, так и хемосорбцию водорода.

V. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из рассмотрения приведенного материала следует, что окислы как катализаторы по сравнению с металлами¹⁻⁴ являются более сложными системами. В работах с металлическими катализаторами разработан целый ряд методов получения чистых и кристаллографически однородных поверхностей, что позволило сопоставить металлы по удельной каталитической активности. Проведение такого сопоставления в случае окисных катализаторов встречает целый ряд трудностей, связанных в первую очередь с существенной зависимостью каталитической активности от условий предварительной обработки. Эта зависимость не всегда определяется лишь десорбцией примесей, как у металлов, а связана с процессами окисления, восстановления и дегидроксилирования поверхности. Изменения в химическом составе часто сопровождаются кристаллографическими изменениями, что также может влиять на каталитическую активность. Достаточно наглядно это было показано при изучении каталитических свойств окислов редкоземельных элементов.

По имеющимся данным, активность окисных катализаторов в расчете на 1 м² поверхности с ростом температуры прокаливания возрастает до определенного предела или проходит через максимум. В связи с этим авторы настоящего обзора предложили сопоставлять окислы по «максимальной» активности. Однако влияние температуры прокаливания на активность ряда окислов не изучено, что не позволяет применить такой подход для количественного сопоставления всех изученных катализаторов.

Качественное рассмотрение данных позволяет разделить окислы на 4 группы:

- 1) очень активные: Cr_2O_3 , La_2O_3 , Pr_2O_3 , Nd_2O_3
- 2) активные: Sc_2O_3 , Y_2O_3 , Sm_2O_3 , Eu_2O_3 , Gd_2O_3 , Tb_2O_3 , Dy_2O_3 , Ho_2O_3 , Er_2O_3 , Tu_2O_3 , Yb_2O_3 , Lu_2O_3 ;
- 3) умеренно активные: Co_3O_4 , ZnO ;
- 4) мало активные: V_2O_3 , NiO , Fe_2O_3 , Al_2O_3 , SiO_2 , HfO_2 .

Практически не обладают активностью: ZrO_2 , MoO_{2-x} , MgO , MnO , TiO_2 , CeO_2 , Pr_6O_{11} , Tb_4O_7 .

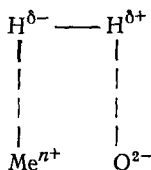
Из приведенного перечисления следует, что вплоть до настоящего времени совсем не изучена каталитическая активность окислов Ga, In, Tl, Ge, Sn, Pb, Nb, Ta, Sb, Bi, Te, щелочных, трансурановых и некоторых других элементов, занимающих по свойствам промежуточное положение между металлами и металлоидами. Нет данных по каталитическим свойствам окислов Рт-подгруппы.

Отсутствие данных для большой группы окислов и малая изученность других является, по-видимому, одной из основных причин, препятствующих выдвижению сколько-нибудь общих подходов для предсказания каталитической активности. Представления Даудена, рассматривающего энергетику взаимодействия адсорбированной частицы с координационно-ненасыщенным катионом, позволяют отчасти понять закономерность изменения активности в ряду окислов первого переходного ряда. Для объяснения каталитических свойств окислов РЗЭ авторами обзора была выдвинута гипотеза о том, что активность определяется взаимодействием адсорбированной молекулы с основным цент-

ром. Эта гипотеза качественно объяснила также снижение активности при переходе от окислов к цеолитам и силикатам.

Таким образом, разработка подходов для предвидения каталитического действия связана с работами по выявлению химической природы и строения активного центра. Однако точного решения поставленной проблемы не может быть без выяснения химической природы взаимодействующих на поверхности адсорбированных частиц и механизма протекания реакции. Несмотря на обилие работ по кинетике, механизм гидрирования остается малоизученным. В опытах с бутенами удается проследить не только за гидрированием, но и выявить основные закономерности реакции перемещения двойной связи, требующей активирования двойной связи. Показано, что закономерности изменения активности в ряду окислов в реакциях гидрирования и перемещения двойной связи аналогичные. Это позволило предположить одинаковую природу активных центров активирования олефина и его гидрирования. Реакция перемещения двойной связи по сравнению с гидрированием всегда протекает в более мягких условиях и с более высокими скоростями, что позволяет допустить в качестве лимитирующей стадии реакцию активирования водорода. Этот вывод был экспериментально доказан при изучении механизма гидрирования этилена на окиси диспрозия.

Несмотря на различия в изученных системах и методах исследования, большинство авторов в настоящее время считает, что в состав активного центра входит ионная пара из координационно-ненасыщенного катиона и иона кислорода, адсорбирующих поляризованную молекулу водорода:



При таком механизме активации молекулы водорода можно допустить наличие корреляции между каталитической активностью и поляризующим действием ионной пары; в целом такая зависимость прослеживается. По литературным данным, наибольшей активностью обладают окислы трехзарядных катионов, в то время как окислы с двухзарядными и четырехзарядными катионами или малоактивны, или совсем не катализируют реакцию гидрирования. Из приведенного механизма также следует, что ядами для каталитического гидрирования будут легко поляризуемые вещества. Найденная связь токсичности ядов с их способностью отщеплять протон подтверждает предположение о связи каталитической активности с ионной парой. Металлы, напротив, не отравляются большинством веществ, высокотоксичных для окислов (например H_2O , пиридин, спирты, кетоны).

Подробное исследование в случае Al_2O_3 показало, что не все координационно-ненасыщенные ионы каталитически активны. Возможно, что активными центрами являются два рядом расположенные (электроннодонорный и электроноакцепторный) участки поверхности, представляющие собой скопления координационно-ненасыщенных катионов и ионов кислорода. С помощью такой модели активного центра снижение каталитической активности окислов при высоких температурах прокаливания удастся объяснить перераспределением поверхностных ионов кислорода, приводящим к регулярной поверхностной структуре.

Отсутствие достаточно точных моделей поверхности для большинства окислов является в настоящее время существенным препятствием для подтверждения или уточнения имеющихся представлений о природе активных центров.

ЛИТЕРАТУРА

1. D. D. Eley, *Catalysis*, Ed. P. H. Emmett, v. 3, Reinhold Publ. Corp. N.-Y., 1955, p. 49.
2. G. C. Bond, *Catalysis by Metals*, Academic Press, N.-Y., 1962, p. 239.
3. G. C. Bond, P. B. Wells, *Adv. in Catalysis*, 15, 91 (1964); Сб. Катализ. Физико-химия гетерогенного катализа, «Мир», М., 1967, ст. 351.
4. Я. Т. Эйдус, Б. К. Нефедов, *Усп. химии*, 32, 1025 (1963).
5. J. V. Vaughan, W. A. Lazier, *J. Amer. Chem. Soc.*, 53, 3719 (1931).
6. S. G. Hindin, S. W. Weller, *J. Phys. Chem.*, 60, 1501 (1956).
7. С. Хиндин, С. Уиллер, Катализ, Тр. первого междунар. конгресса, ИЛ, М., 1960, стр. 85.
8. V. C. F. Holm, R. V. Blue, *Ind. Eng. Chem.*, 43, 501 (1951).
9. J. H. Sinfelt, *J. Phys. Chem.*, 68, 232 (1964).
10. J. L. Carter, P. J. Lucchesi, J. H. Sinfelt, D. J. Yates, *Proc. 3rd Internat. Congr. Catalysis*, Amsterdam, 1965, p. 644.
11. Y. Amenomiya, J. H. B. Chenier, R. J. Cvetanovic, *J. Catalysis*, 9, 28 (1967).
12. Y. Amenomiya, Там же, 12, 198 (1968).
13. Y. Amenomiya, R. J. Cvetanovic, Там же, 18, 329 (1970).
14. S. E. Voltz, *J. Phys. Chem.*, 61, 756 (1957).
15. J. Massardier, G. Dalmat, B. Imelik, *Bull. Soc. Chim. France*, 1970, 2824.
16. D. L. Harrison, D. Nicholls, H. Steiner, *J. Catalysis*, 7, 359 (1967).
17. W. A. Lazier, J. V. Vaughan, *J. Amer. Chem. Soc.*, 54, 3080 (1932).
18. В. Комаревский, Д. Миллер, Катализ. Тр. первого междунар. конгресса, ИЛ, М., 1960, стр. 800.
19. A. B. Littlewood, R. L. Burwell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82, 6287 (1960).
20. W. C. Conner, R. J. Kokes, *J. Phys. Chem.*, 73, 2436 (1969).
21. Л. А. Шаповалова, Л. В. Брюховецкая, В. В. Воеводский, *Кинетика и катализ*, 8, 1314 (1967).
22. J. E. Woodman, H. S. Taylor, *J. Amer. Chem. Soc.*, 62, 1393 (1940).
23. J. Aigueperse, S. J. Teichner, *Ann. chimie*, 7, 13 (1962).
24. J. Aigueperse, S. J. Teichner, *J. Catalysis*, 2, 359 (1963).
25. F. Bozon-Verduras, S. J. Teichner, Там же, 11, 7 (1968).
26. Ф. Бозон-Вердюра, С. Ж. Тешнер, Сб. Основы предвидения каталитического действия. Тр. 4-го междунар. конгресса по катализу, «Наука», М., 1970, стр. 110.
27. W. C. Conner, R. A. Innes, R. J. Kokes, *J. Amer. Chem. Soc.*, 90, 6858 (1968).
28. A. L. Dent, R. J. Kokes, *J. Phys. Chem.*, 73, 3772 (1969).
29. A. L. Dent, R. J. Kokes, *J. Amer. Chem. Soc.*, 91, 7207 (1969).
30. A. Baranski, R. J. Cvetanovic, *J. Phys. Chem.*, 75, 208 (1971).
31. G. W. Mach, G. M. Schwab, R. Sizmann, *J. Catalysis*, 14, 261 (1969).
32. E. H. Taylor, J. A. Wethington, *J. Amer. Chem. Soc.*, 76, 971 (1954).
33. Kh. M. Minachev, Yu. S. Khodakov, V. S. Nakhshunov, *J. Catalysis*, в печати.
34. К. В. Топчиева, В. Я. Стеценко, *Кинетика и катализ*, 6, 751 (1965).
35. В. Я. Стеценко, К. В. Топчиева, Там же, 9, 55 (1968).
36. J. E. Woodman, H. S. Taylor, J. L. Turkevich, *J. Amer. Chem. Soc.*, 62, 1397 (1940).
37. К. В. Топчиева, Ф. М. Ибрагимова, *ЖФХ*, 41, 1521 (1967).
38. Ф. М. Ибрагимова, К. В. Топчиева, *Вестн. МГУ, Химия*, 1969, № 5, 14.
39. К. В. Топчиева, Ф. М. Ибрагимова, Там же, 1968, № 6, 26.
40. S. J. Tauster, J. H. Sinfelt, *J. Phys. Chem.*, 74, 3831 (1970).
41. K. Tarama, S. Teranishi, K. Yamaguchi, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.*, 57, 490 (1954).
42. Х. Нихира, Т. Яги, К. Танака, С. Одзаки, *Shokubai (Catalyst)*, 11, 156 (1969).
43. W. Ipatiew, *Ber.*, 42, 2089 (1909).
44. G. A. Mulls, S. W. Weller, S. G. Hindin, T. H. Milliken, *Z. Electrochem.*, 60, 823 (1956).
45. Д. Жермен, Каталитическое превращение углеводородов, «Мир», М., 1972.
46. Д. Дауден, Н. Маккензи, Б. Трепнел, Катализ. Тр. 1-го междунар. конгресса, ИЛ, М., 1960, стр. 79.
47. N. K. Kotsev, D. M. Shorov, *Докл. Болг. АН* 25, 1661 (1972).
48. T. Moeller, H. E. Kremers, *Chem. Rev.*, 37, 97 (1945).
49. Г. Д. Любарский, С. К. Ермакова, С. Я. Пшежецкий, *ЖФХ*, 31, 1492 (1957).
50. Ю. С. Ходаков, Е. Ф. Виноградова, В. А. Тулунов, Х. М. Миначев, *Изв. АН СССР, сер. хим.*, 1971, 2832.

51. Г. Н. Набережнова, А. Л. Розенталь, Д. А. Большаков, Нефтехимия, 12, 118 (1972).
52. В. И. Яковлев, Ю. С. Ходаков, В. В. Засыпкин, Е. Я. Портянко, Г. М. Панченков, Х. М. Миначев, Тр. МИНХ им. Губкина, в печати.
53. В. В. Воеводский, Ю. Н. Печерская, Г. К. Лавровская, Сб. Каталитическое гидрирование и окисление, АН Каз. ССР, Тр. конф., 1955, стр. 89.
54. V. I. Komarevsky, L. B. Bos, J. R. Coley, J. Amer. Chem. Soc., 70, 428 (1948).
55. V. I. Komarevsky, J. R. Coley, Там же, 70, 4163 (1948).
56. В. Комаревский, Д. Миллер, Катализ. Тр. 1-го междунар. конгресса, ИЛ, М., 1960, стр. 796.
57. И. В. Калечиц, Инь Юань Генъ, ЖФХ, 34, 2687 (1960).
58. G. Parravano, E. F. Hammett, H. S. Taylor, J. Amer. Chem. Soc., 70, 2269 (1948).
59. К. В. Топчиева, О. Л. Шахновская, Е. Н. Росоловская, С. П. Жданов, Н. Н. Самулевич, Кинетика и катализ, 13, 1453 (1972).
60. Э. Ридил, Развитие представлений в области катализа, «Мир», М., 1971, стр. 195.
61. Ю. С. Ходаков, П. А. Макаров, Е. Б. Панасенко, В. А. Маслобоев, Х. И. Миначев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, 2015.
62. Х. М. Миначев, О. К. Шукина, М. А. Марков, Р. В. Дмитриев, Нефтехимия, 8, 37 (1968).
63. Б. Б. Жарков, Г. Н. Маслянский, Г. Л. Рабинович, Кинетика и катализ, 10, 217 (1969).
64. К. В. Топчиева, О. Л. Шахновская, Е. Н. Росоловская, Там же, 10, 1381 (1969).
65. Х. М. Миначев, Ю. С. Ходаков, В. К. Нестеров, Нефтехимия, 11, 487 (1971).
66. Х. М. Миначев, Ю. С. Ходаков, Б. М. Савченко, В. К. Нестеров, Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, 1722.
67. Ю. С. Ходаков, И. Д. Михайкин, В. С. Нахшунов, В. А. Швеи, В. Б. Казанский, Х. М. Миначев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 523.
68. J. V. Smith, J. M. Bennet, E. M. Flanigen, Nature, 215, № 5098, 241 (1967).
69. Х. М. Миначев, В. И. Гаранин, В. В. Харламов, Т. А. Исакова, Кинетика и катализ, 13, 1101 (1972).
70. Х. М. Миначев, В. И. Гаранин, Т. А. Исакова, В. В. Харламов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 481.
71. Х. М. Миначев, В. И. Гаранин, В. В. Харламов, Т. А. Исакова, Э. Э. Сендеров, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 1737.
72. J. B. Peri, J. Phys. Chem., 69, 211, 220 (1965).
73. J. B. Peri, Proc. 2nd Inter. Congr. on Catalysis, Paris, 1960, Edition Technique, Paris, 1961, p. 1333.
74. Ю. С. Ходаков, К. И. Словецкая, В. К. Нестеров, В. И. Яковлев, А. М. Рубинштейн, Х. М. Миначев, Кинетика и катализ, 13, 1355 (1972).
75. О. В. Крылов, Е. А. Фокина, Проблемы кинетики и катализа, 8, 248 (1955).
76. К. Тапака, G. Blyholder, J. Phys. Chem., 76, 1394 (1972).
77. В. А. Крейсберг, Кандид. диссер., МГУ, 1972.
78. G. H. Twigg, Disc. Faraday Soc., 8, 152 (1950).
79. P. J. Lucchesi, J. L. Carter, D. J. C. Yates, J. Phys. Chem., 66, 1451 (1962).
80. Y. Amenomiya, R. J. Cvetanovic, Там же, 67, 144 (1963).
81. J. Horiuti, M. Polanyi, Trans. Faraday Soc., 30, 1164 (1934).
82. F. Bozon-Verduras, B. M. Arghiroupolous, S. J. Teichner, Bull. Soc. Chim. France, 1967, 2854.
83. R. P. Eischens, W. A. Pliskin, J. D. Low, J. Catalysis, 1, 180 (1962).
84. A. L. Dent, R. J. Kokes, J. Phys. Chem., 73, 3781 (1969).
85. A. L. Dent, R. J. Kokes, Там же, 74, 3653 (1970).
86. A. Krause, Bull. Acad. polon. sci., Ser. sci. chim., 8, 93 (1960).
87. В. С. Нахшунов, Ю. С. Ходаков, Р. В. Дмитриев, Х. М. Миначев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 1451.
88. Х. М. Миначев, Ю. С. Ходаков, В. С. Нахшунов, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 1892.
89. Ю. С. Ходаков, В. С. Нахшунов, Р. В. Дмитриев, Х. М. Миначев, Сообщения по кинетике и катализу, 1, 359 (1974).
90. G. J. Jenkins, S. E. Rideal, J. Chem. Soc., 1955, 2490, 2496.
91. Ю. С. Ходаков, В. К. Нестеров, Х. М. Миначев, Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, 2012.

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