

УДК 541.128

ГАЗОФАЗНОЕ ГЕТЕРОГЕННО-КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ОКИСЛЕНИЕ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Ю. И. Пятницкий

Систематизированы экспериментальные данные по гетерогенно-катализитическому окислению ароматических углеводородов. Кинетические данные рассмотрены с общих позиций, основанных на модели Марса и Ван Кревелена, дополненной представлением о последовательном поверхностном окислении исходной органической молекулы. Сформулированы некоторые общие закономерности протекания реакций данного класса.

Библиография — 137 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1505
II. Обобщенная кинетическая модель каталитического окисления ароматических углеводородов	1506
III. Экспериментальные данные по окислению индивидуальных ароматических углеводородов и их кислородсодержащих производных	1510
IV. Заключение	1527

I. ВВЕДЕНИЕ

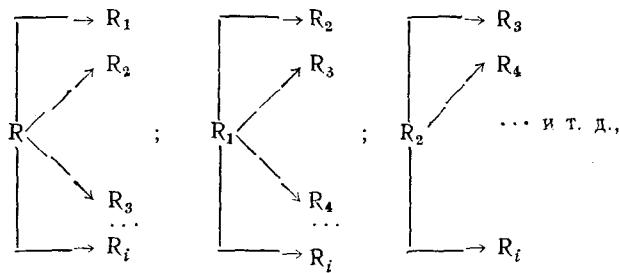
Процессы газофазного гетерогенно-катализитического окисления ароматических углеводородов включают большое число реакций, многие из которых представляют практический интерес. Наибольшее применение в настоящее время получили реакции, ведущие к образованию ангидридов органических кислот (малеиновой, фталевой, нафталевой, три- и пиromеллитовой), а также антрахинона. В продуктах окисления ароматических углеводородов часто содержатся и другие соединения, имеющие практическую ценность: бензо- и нафтохинон, ароматические альдегиды и кислоты и др.

Несмотря на значительное многообразие рассматриваемых реакций, закономерности их протекания содержат ряд общих черт, выявление которых должно способствовать разработке научных основ подбора катализаторов.

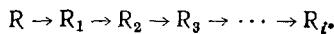
В данном обзоре будут рассмотрены главным образом работы последних лет, так как более ранние исследования подробно освещены в обзоре Диксона и Лонгфилда¹. За последние 15 лет значительно усовершенствовалась техника экспериментальных исследований, что позволило существенно расширить и углубить представления о кинетике и механизме окисления ароматических углеводородов. Одновременно были выдвинуты оригинальные концепции о взаимосвязи между каталитическими и физико-химическими свойствами веществ.

Процессы окисления ароматических углеводородов, как правило, протекают по последовательно-параллельной схеме. В общем виде это означает, что если из исходного вещества R образуются продукты его окисления R₁, R₂, ... R_i (в порядке увеличения степени их окисленно-

сти), то в системе реализуются параллельные процессы типа



когда каждая реакция протекает без образования промежуточных газообразных соединений, и последовательные реакции:

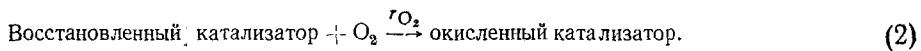
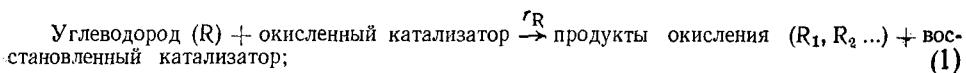


Сложный характер рассматриваемых процессов создает определенные трудности при анализе их кинетики и механизма, и вынуждает прибегать к тем или иным упрощениям. В частности, для описания кинетики отдельных реакций иногда при построении формальной кинетической модели процесса используют уравнения псевдопервого порядка, хотя истинные кинетические зависимости обычно много сложнее. Некоторые авторы прибегают к подбору степенных зависимостей, более или менее удовлетворительно описывающих скорости накопления отдельных продуктов реакции. В общем случае это слишком грубая аппроксимация истинных кинетических уравнений, поскольку непосредственно измеряемые на опыте скорости накопления продуктов мягкого окисления зависят от скоростей их образования не только из исходного окисляемого вещества, но и из других, промежуточных по степени окисления продуктов реакции, а также от скорости превращения данного продукта реакции в продукты более глубокого окисления. Такой подход, следовательно, противоречит установленному в большом числе работ последовательно-параллельному характеру протекания реакций мягкого окисления.

В ряде работ, появившихся в последнее время, достигнуты определенные успехи в рациональном истолковании кинетических данных на основании во многом сходных схем механизма. Поэтому, прежде чем перейти к рассмотрению конкретного литературного материала, целесообразно обсудить в общем виде такие схемы и вытекающие из них следствия.

II. ОБОБЩЕННАЯ КИНЕТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Марс и Ван Кревелен^{2,3} истолковали кинетику окисления многих веществ с помощью окислительно-восстановительной схемы, включающей два необратимых этапа:



В ряде работ⁴⁻⁸ показано, что кинетические уравнения типа Лэнгмюра — Хиншельвуда не удовлетворяют опытным данным по катализитическому окислению ароматических углеводородов.

Для реакций (1) и (2) можно принять кинетические уравнения:

$$r_R = k_R P_R \theta^a, \quad (3)$$

$$r_{O_2} = k_{O_2} P_{O_2} (1 - \theta)^b, \quad (4)$$

где k_R и k_{O_2} — константы скорости, θ — заполнение поверхности кислородом, P_R и P_{O_2} — парциальные давления реагентов, a и b — порядки по адсорбированному кислороду и кислородным вакансиям на поверхности катализатора соответственно.

В стационарных условиях должно наблюдаться равенство

$$r_R = r_{O_2}/v, \quad (5)$$

где v — стехиометрический коэффициент, равный числу молекул O_2 , требующихся для окисления одной молекулы R в продукты $R_1, R_2 \dots R_i$. Величина v определяется уравнением

$$v = v_1 S_1 + v_2 S_2 + v_3 S_3 + \dots + v_i S_i, \quad (6)$$

где S_i — селективности по R_i ; v_i — число молекул O_2 , идущих на окисление одной молекулы R в R_i .

Подстановка (3) и (4) в (5) приводит к выражению

$$\frac{\theta^a}{(1 - \theta)^b} = \frac{k_{O_2}}{k_R} \cdot \frac{1}{v} \cdot \frac{P_{O_2}}{P_R}, \quad (7)$$

из которого следует, что поверхностная концентрация кислорода является функцией отношения P_{O_2}/P_R .

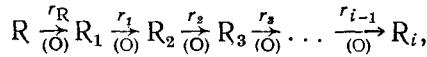
Для простейшего случая $a=b=1$ на основании (3), (7) можно получить следующие уравнения для θ и скорости суммарного окисления исходного вещества R :

$$\theta = \frac{1}{v} \cdot \frac{k_{O_2}}{k_R} \cdot \frac{P_{O_2}}{P_R} / \left(1 + \frac{1}{v} \cdot \frac{k_{O_2}}{k_R} \cdot \frac{P_{O_2}}{P_R} \right), \quad (8)$$

$$r_R = k_{O_2} k_R P_{O_2} P_R / (k_{O_2} P_{O_2} + v k_R P_R). \quad (9)$$

Величина v является переменной, однако часто ее относительные изменения невелики и для удобства используется некоторое среднее значение v .

Уравнение (9) можно представить в другой форме. Например, если процесс состоит из последовательных реакций:



и кинетика каждой из них выражается уравнениями $r_i = k_i P_i \theta$, то для скорости суммарного превращения исходного вещества легко получить уравнение

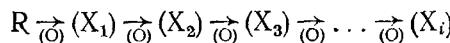
$$r_R = \frac{k_{O_2} k_R P_{O_2} P_R}{k_{O_2} P_{O_2} + v_1 k_R P_R + (v_3 - v_1) k_1 P_1 + (v_3 - v_2) k_2 P_2 + \dots + (v_i - v_{i-1}) k_{i-1} P_{i-1}}. \quad (10)$$

Учитывая, что $S_i = (k_{i-1}P_{i-1} - k_i P_i) / k_R P_R$, и используя (6), можно показать, что

$$v k_R P_R = v_1 k_R P_R + (v_2 - v_1) k_1 P_1 + (v_3 - v_2) k_2 P_2 + \dots + (v_i - v_{i-1}) k_{i-1} P_{i-1},$$

т. е. кинетические уравнения (9) и (10) эквивалентны

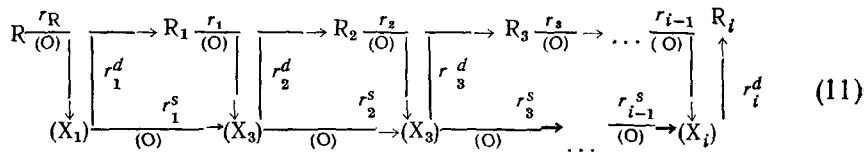
Для анализа кинетики суммарного процесса необходимо рассмотреть детальный механизм этапа восстановления (1). Можно представить две общие схемы такого механизма. Согласно первой, все наблюдаемые реакции протекают независимо, через специфические для каждой из них поверхностные комплексы, например на различных типах активных центров^{9, 10}. Вторая схема, напротив, основана на тесной взаимосвязи между отдельными реакциями. Окисление на поверхности протекает последовательно¹¹⁻¹⁶.



(здесь и ниже скобки обозначают адсорбированное состояние).

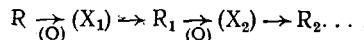
Поверхностные промежуточные соединения (X_i) при десорбции образуют продукты реакции R_i , которые затем могут частично подвергаться дальнейшему окислению. Предполагается, что образование данного продукта R_i включает один и тот же конечный промежуточный комплекс, независимо от того, образуется ли он из исходного соединения R или за счет доокисления какого-либо промежуточного по степени окисления продукта реакции.

Один из вариантов такого механизма^{15, 16} можно представить схемой*

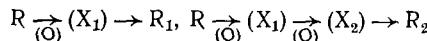


где r с соответствующими индексами — скорости отдельных стадий.

Легко видеть, что схема (11) отвечает последовательно-параллельной (в общепринятом смысле) схеме реакции. Последовательные реакции представляются в ней стадиями



тогда как параллельные



И Т. Д.

Принимая для отдельных стадий схемы (11) уравнения

$$r_R = k_R P_R \theta, r_i = k_i P_i \theta, r_i^d = k_i^d \theta_i, r_i^s = k_i^s \theta_i \theta$$

(θ_i — концентрации промежуточных соединений (X_i)) можно получить следующие выражения для селективности по отдельным продуктам ре-

* Такого рода схема является кинетической моделью процесса, в которой нет необходимости учитывать структуру промежуточных комплексов, их заряды и т. п. Некоторые химические аспекты окисления ароматических углеводородов (в рамках модели Марса и Ван Кревелена) рассмотрены в обзоре¹⁷.

акции¹⁶:

$$S_1 = \frac{1}{(1 + n_1\theta)(1 + k_1\theta\tau)}, \quad (12)$$

$$S_2 = \frac{1 - S_1}{(1 + n_2\theta)(1 + k_2\theta\tau)}, \quad (13)$$

$$S_3 = \frac{1 - S_1 - S_2}{(1 + n_3\theta)(1 + k_3\theta\tau)}, \quad (14)$$

$$S_4 = \frac{1 - S_1 - S_2 - S_3}{(1 + n_4\theta)(1 + k_4\theta\tau)} \quad (15)$$

и т. д., где n_i равно отношению констант скоростей окисления поверхностных соединений (X_i) к константам скорости их десорбции k_i^s/k_i^d ; τ — величина, пропорциональная времени контакта.

В частном случае, когда реакциями доокисления продуктов можно пренебречь и процесс протекает по параллельной схеме (например, при небольших степенях превращения R), уравнения (12)–(15) упрощаются и приобретают вид^{14, 15}:

$$S_1 = \frac{1}{1 + n_1\theta}, \quad (16)$$

$$S_2 = \frac{1 - S_1}{1 + n_2\theta}, \quad (17)$$

$$S_3 = \frac{1 - S_1 - S_2}{1 + n_3\theta}, \quad (18)$$

$$S_4 = \frac{1 - S_1 - S_2 - S_3}{1 + n_4\theta}. \quad (19)$$

Совокупность уравнений (8), (9), (12)–(19) описывает кинетику всех частных направлений процесса в рамках данной кинетической модели.

Сформулируем некоторые следствия из изложенных представлений о механизме, которые затем будут сопоставлены с опытными данными.

1) Должна существовать тесная аналогия между катализитической реакцией в стационарных условиях и поверхностным восстановлением контакта исходным углеводородом. По мере восстановления поверхностная концентрация кислорода уменьшается, и, в соответствии с уравнениями (12)–(19), возрастает селективность по продуктам более мягкого окисления с одновременным уменьшением скорости восстановления. При одних и тех же значениях θ при катализе и восстановлении их скорости и селективности также будут близки.

2) Селективность при катализе определяется отношением окиситель-восстановитель (P_{O_2}/P_R) в реакционной смеси при прочих равных условиях, так как именно это отношение определяет значение θ (уравнения (7), (8)).

3) При добавлении в исходную смесь одного из продуктов процесс может тормозиться, причем тем сильнее, чем выше реакционная способность данного соединения (см., например, уравнение (10)). Подробнее этот вопрос рассмотрен нами в¹⁸.

4) В ряду однотипных катализаторов должна наблюдаться корреляция между активностью и величинами энергии связи кислород — катализатор q_s , аналогичная наблюдаемой для реакций полного окисления, механизм которых также включает стадии попеременного восстановления-окисления катализатора¹⁹⁻²¹.

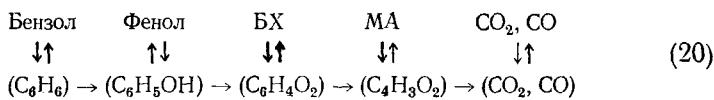
5) Если изменение констант скоростей всех стадий в ряду катализаторов связано главным образом с изменением величин q_s , то будет наблюдаться корреляционная связь между селективностями s_i и q_s . Отсутствие такой корреляции может свидетельствовать о существенном влиянии на протекание реакции других (помимо энергии связи кислород — катализатор) физико-химических свойств катализаторов и реагентов.

III. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ ПО ОКИСЛЕНИЮ ИНДИВИДУАЛЬНЫХ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ И ИХ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ ПРОИЗВОДНЫХ

1. Окисление бензола

Каталитическое окисление бензола в малеиновый ангидрид (МА) является промышленным процессом. Побочно с небольшими выходами образуются также фенол и *n*-бензохинон (БХ). Кинетика окисления бензола на катализаторах $V_2O_5-K_2SO_4-SiO_2$ ^{2, 3, 22} и $V_2O_5-MoO_3$ ²³ описывается уравнением (9).

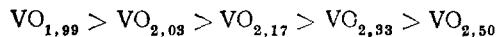
Механизм взаимодействия бензола с окисным катализатором представлен авторами¹² схемой:



Такая схема отражает экспериментальные данные, показывающие, что при индивидуальном окислении фенол превращается в БХ, МА и CO_2 ²⁴, БХ — в МА и CO_2 ²⁵, МА — в CO_2 ^{9, 26}.

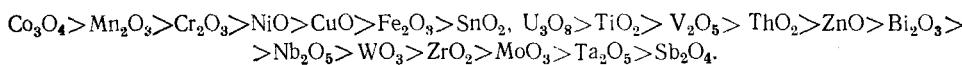
Схема (20), как и рассмотренная выше схема (11), построена на представлении о последовательном поверхностном окислении исходного углеводорода. Мы отдаляем, однако, предпочтение схеме (11), поскольку наличие обратимых адсорбционных стадий в (20) не согласуется с наблюдаемой кинетикой: уравнения типа Марса и Ван Кревелена^{2, 3, 22, 23} выведены в предположении о необратимом взаимодействии реагентов с катализатором. Эти же уравнения, как будет показано ниже, находятся в согласии с опытом для других ароматических углеводородов и их кислородсодержащих производных.

Исследованию влияния химического состава контактов на их каталитические свойства в реакции окисления бензола посвящен ряд работ. Шефер²⁷ импульсным микрокаталитическим методом получил сведения об активности и селективности некоторых окислов ванадия. Полагая, что постоянство активности образцов в процессе опытов свидетельствует об отсутствии изменений их химического состава, автор²⁷ получил следующий ряд удельной активности:



Опыты по исследованию взаимодействия бензола с окислами ванадия в отсутствие O_2 показали²⁷, что скорость восстановления в 1,5—7 раз ниже скорости катализа, однако ряд катализаторов по скорости их восстановления бензолом полностью совпадает с указанным выше рядом каталитической активности.

По данным¹³, начальные (при стремящихся к нулю степенях превращения бензола) удельные активности окислов уменьшаются в ряду:



Построенная нами зависимость между $\lg r_{\text{уд}}^{13}$ и q_s (для окислов с известными значениями q_s^{20}) выражается характерной кривой с максимумом (рис. 1a), свидетельствующей о существенном влиянии энергии связи кислород — катализатор на относительное изменение активности индивидуальных окислов^{18—21}.

Среди исследованных в¹³ катализаторов лишь три проявляют достаточно высокую селективность по продуктам мягкого окисления (среди них преобладает MA), образуя ряд: $\text{V}_2\text{O}_5 > \text{MoO}_3 > \text{WO}_3$. Более высокую активность и селективность по сравнению с V_2O_5 имеют смешанные системы $\text{V}_2\text{O}_5-\text{MoO}_3$, используемые в промышленности. Максимум активности отвечает образцам с 25—30 мол. % MoO_3 ^{12, 28}. Начальная селективность по MA¹² также проходит через максимум: она составляет 62% при 25 мол. % MoO_3 (на индивидуальных окислах V и Mo — 35 и 10% соответственно).

В ряду катализаторов $\text{V}_2\text{O}_5-\text{MoO}_3$ между удельной катализитической активностью и прочностью связи кислород — катализатор, оцененной по начальным скоростям восстановления водородом²⁹, равновесному парциальному давлению кислорода³⁰, методом ИК-спектроскопии³¹, наблюдается антибатная связь³⁰. В то же время оценка прочности связи кислорода с катализаторами на основании энергии активации изотопного обмена кислорода приводит к противоположному результату: добавление MoO_3 к V_2O_5 увеличивает прочность связи кислорода с катализатором вплоть до ~25 мол. % MoO_3 ^{32, 33}. Причина такого расхождения неясна и требует дальнейших исследований.

Смешанный ванадий-молибденовый окисный катализатор превосходит по удельной катализитической активности и селективности другие бинарные окисные системы, содержащие MoO_3 и окислы Sn, Ti, U, Sb, Fe, Bi³⁴. Добавки Ti_2O_3 , CdO, Ag_2O ³⁵, P_2O_5 ³⁶ к $\text{V}_2\text{O}_5-\text{MoO}_3$ -контактам увеличивают их селективность. Это находит отражение в патентной литературе, где предлагаются контакты $\text{V}_2\text{O}_5-\text{MoO}_3-\text{P}_2\text{O}_5$ ^{37—39}, та же система с добавками Bi_2O_3 ⁴⁰, Ag_2O ⁴¹, NiO, Co_3O_4 ⁴².

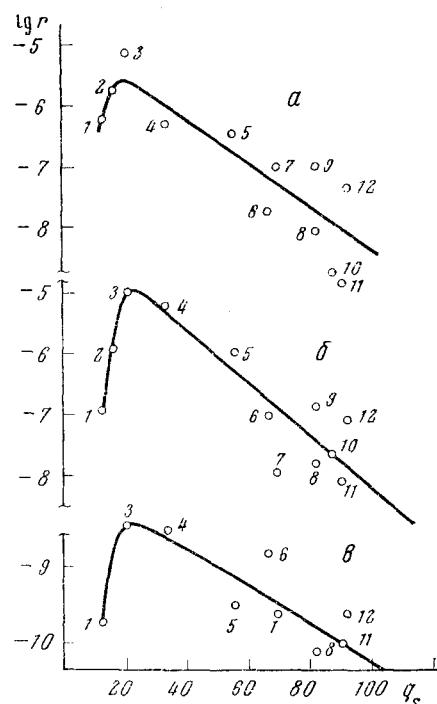


Рис. 1. Зависимость $\lg r$ (r — скорость реакции, моль/м²·сек) от энергии связи кислород — катализатор q_s , ккал/г-атом O²⁰ при окислении: а — бензола (400° С)¹³, б — толуола (400° С)⁴⁹, в — о-ксилола (300° С)⁸⁹ на окислах: 1 — NiO, 2 — MnO₂ (или Mn₂O₃), 3 — Co₃O₄, 4 — CuO, 5 — Fe₂O₃, 6 — V₂O₅, 7 — SnO₂, 8 — ZnO, 9 — U₃O₈, 10 — WO₃, 11 — MoO₃, 12 — TiO₂

По данным⁴³ P_2O_5 является структурным промотором, в⁴⁴ отмечается, что она увеличивает срок службы катализатора. Возможно, что P_2O_5 , также химически модифицирует поверхность катализатора, увеличивая ее кислотность и облегчая тем самым десорбцию вещества кислого характера — МА, в соответствии с представлениями Голодца⁴⁵ о роли кислотно-основных свойств в процессах каталитического окисления.

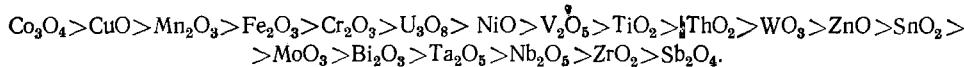
2. Окисление толуола

Кинетика окисления толуола на $V_2O_5-K_2SO_4-SiO_2$ -катализаторе по данным^{2, 3, 46} может быть описана уравнением (9). При небольших степенях превращения толуола в продуктах его окисления содержится⁴⁶ 86% бензальдегида (БА), 4% бензойной кислоты (БК), 7% БХ и 3% МА, выход CO_2 незначителен.

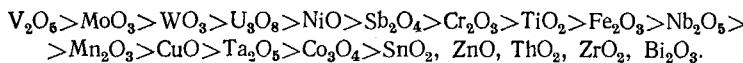
Тримм и Иршад⁴⁷ установили первый порядок по толуолу и нулевой по O_2 при окислении толуола на системе MoO_3 — пемза, что можно рассматривать как частный случай уравнения (9). Медленная стадия включает, по мнению авторов⁴⁷, взаимодействие толуола с поверхностными ионами O^{2-} . Основным продуктом реакции при небольших степенях превращения толуола является БА, превышение в CO_2 не превышало 3%.

Скорость окисления толуола на CuO с добавками окислов Mo и W (носитель — силит) при 350—450°C пропорциональна концентрации O_2 и не зависит от концентрации толуола⁴⁸. Продуктами реакции были БА (селективность до 85% при превращении толуола 0,6—6%) и CO_2 .

По начальной удельной каталитической активности в отношении окисления толуола окислы образуют ряд⁴⁹:



Начальная селективность по БА тех же окислов убывает в ряду⁴⁹:



На окислах V, Mo и W образуется также БК. По данным⁵⁰, окислы V и Mo селективнее окислов Cu, Mn, Co, Pb, Fe при окислении толуола в БА. Удельная каталитическая активность окислов приближенно коррелирует с величинами энергии связи кислород — катализатор (рис. 16).

Представляло интерес проанализировать связь селективности по БА с величинами q_s . Если механизм процесса передается схемой (11), где R — толуол, R_1 — БА, R_2 — БК и т. д., то для селективности по БА можно использовать уравнение (16) (начальные селективности отвечают условиям, когда доокислением продуктов можно пренебречь).

Применяя соотношение Бренстеда — Темкина к отдельным стадиям схемы (11) в предположении, что изменение их энергий активации определяется главным образом величинами q_s , получим

$$\begin{aligned} E_R = E_R^0 + m_R q_s, \\ E_{O_2} = E_{O_2}^0 - m_{O_2} q_s, \\ E_t = E_t^0 + m_t q_s, \\ E_t^s = (E_t^s)^0 + m_t^s q_s, \\ E_t^d = (E_t^d)^0 + m_t^d q_s, \end{aligned} \tag{21}$$

где $m = \alpha \cdot \gamma$ (α — коэффициент переноса; γ — коэффициент, пропорциональный числу разрывающихся или образующихся в данной стадии свя-

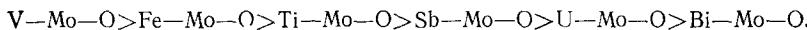
зей кислород — катализатор). Справедливость соотношений (21) для E_R и E_{O_2} подтверждается наличием корреляции между удельной активностью и q_s .

Дифференцирование S_1 (уравнение (16)) по q_s приводит к выражению

$$\frac{dS_1}{dq_s} = \frac{1}{RT} [(m_1^s - m_1^d) + (m_R + m_{O_2}) (1 - \theta)] \frac{n_1 \theta}{(1 + n_1 \theta)^2} \quad (22)$$

В работах Ильченко и Голода ^{51, 52} показано, что при образовании продуктов глубокого окисления разрывается большее число связей кислород — катализатор, чем при образовании продуктов мягкого окисления, в результате чего $m_1^s > m_1^d$. Тогда зависимость s_1 от q_s , как следует из уравнения (22), должна выражаться кривой с минимумом. Рис. 2а показывает, что такая зависимость действительно приближенно оправдывается для окислов переходных металлов. Большинство окислов не-переходных металлов неселективны и выпадают из корреляции. Ниже будет показано, что это также наблюдается для сходной реакции окисления *o*-ксилола в *o*-толуиловый альдегид.

Как и при окислении бензола, смешанный V_2O_5 — MoO_3 -катализатор проявляет большую активность и селективность в отношении окисления толуола, чем индивидуальные окислы V и Mo ⁵³. Удельная активность бинарных окисных систем убывает в ряду⁵⁴:



Наибольшей селективностью по БА среди указанных катализаторов обладает⁵⁴ железо-мolibденовый окисный контакт.

Невысокая селективность молибдата висмута объясняется его высокой способностью ускорять, наряду с окислением метильных групп, побочные реакции деалкилирования и деструктивного окисления толуола⁵⁵. Селективным катализатором окисления толуола в БА является окись меди с добавками окислов W и Mo в отличие от индивидуальной CuO ⁴⁸. Добавление P_2O_5 к MoO_3 увеличивает активность и селективность по БА, а также устойчивость контакта⁵⁶. Промотирование MoO_3 — P_2O_5 -катализатора окислами V , Cr , Ti , Sn , Al , Bi , Ni , Co , Fe увеличивает его активность с одновременным ускорением окисления БА в БК⁵⁶. Высокая селективность окисления толуола в бензальдегид достигается на MoO_3 — WO_3 — Al_2O_3 ⁵⁷, MoO_3 с добавками V_2O_5 , ZrO_2 , CuO на феррохроме⁵⁸.

Относительно высокой, по сравнению с другими изученными катализаторами, селективностью при окислении толуола в БК характеризуется, по-видимому, система V_2O_5 — SnO_2 ^{59, 60}. Эта же система проявляет высокую селективность при окислении бензальдегида в бензойную кислоту⁶¹. В работе⁶¹ получены также результаты, имеющие принципиальное значение для понимания природы селективного действия катализаторов. Авторы⁶¹

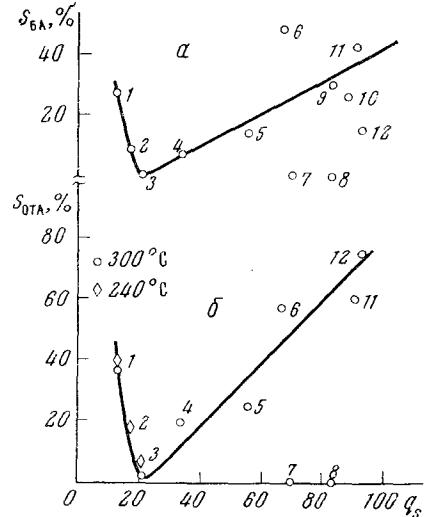


Рис. 2. Зависимость селективности:
а — по бензальдегиду при окислении толуола (400° С)⁴⁹, б — по *o*-толуиловому альдегиду при окислении *o*-ксилола⁸⁹ от q_s ; 1—12 — см. рис. 1

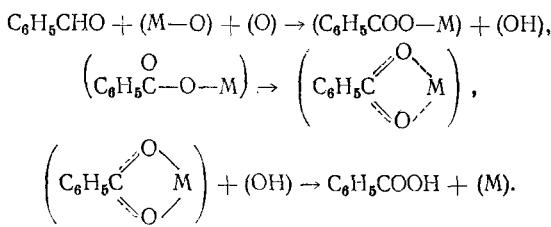
сопоставили относительную катализическую активность (a) и селективность по БК (S) MnO_2 , V_2O_5 и $V_2O_5-SnO_2$ -контактов с их термодинамическими характеристиками (ΔH и ΔF , ккал/моль,— изменение энталпии и свободной энергии удаления кислорода из окисла соответственно; x — степень восстановления катализатора):

Катализатор	$\Delta F_{x=0.02}$	$\partial\Delta H(x)/\partial x$	a	$S, \%$
MnO_2	10	8	≥ 10	0
$V_2O_5-SnO_2$	24	200	5	90—100
V_2O_5	38	80	1	70—80

Антибатная зависимость между катализической активностью и свободной энергией удаления кислорода объясняется⁶¹ окислительно-восстановительным механизмом процесса. Такой механизм подтверждается тесным параллелизмом процессов катализического окисления и восстановления катализаторов бензальдегидом: при одних и тех же температурах оба процесса характеризуются практически одинаковой селективностью по БК.

Предложенная в⁶¹ интерпретация явления селективного окисления основана на следующих качественных соображениях. После того, как адсорбированный органический радикал прореагировал с одним из кислородных атомов поверхности катализатора, его дальнейшая судьба зависит от вероятности: а) его десорбции или б) дальнейшего химического взаимодействия с соседним атомом кислорода. Уменьшение вероятности последнего приводит к росту селективности. Этим и объясняется увеличение селективности с ростом градиента $\partial\Delta H(x)/\partial x$, так как последующее удаление второго или третьего кислородного атома из той же самой ячейки требует больше энергии, чем удаление первого атома.

Результаты⁶¹, полученные кинетическим методом в сочетании с методами ИК- и ЭПР-спектроскопии, приводят к следующему детальному механизму процесса образования БК:



Образующиеся восстановленные центры поверхности (M) окисляются при взаимодействии с O_2 в исходное окисленное состояние ($M-O$). Нетрудно видеть, что предложенный механизм и гипотеза для объяснения селективности во многом согласуются с рассмотренным выше в общем виде механизмом, выражаемым схемой (11). Следует, однако, уточнить, что энергетическая неоднородность не является единственным фактором, определяющим селективность. Действительно, снижение вероятности процесса дальнейшего окисления адсорбированного органического комплекса (это эквивалентно уменьшению k_i^* и, следовательно, n_i в уравнениях для селективности (12)–(19)) может происходить в результате увеличения энергии связи кислород — катализатор в ряду некоторых контактов, даже если их поверхностный кислород энергетически равносечен.

3. Окисление *n*- и *m*-ксилолов

Расположение метильных групп в *n*- и *m*-ксилолах, в отличие от их *o*-изомера, не дает возможности образования высокоустойчивого фталевого ангидрида, что существенно снижает селективность их окисления по сравнению с *o*-ксилолом. При небольших превращениях основными продуктами катализитического окисления *n*- и *m*-ксилолов на ванадиевых катализаторах являются *n*- и *m*-толуиловые альдегиды и CO_2 (в незначительных количествах образуются также кислоты)^{62, 63}. Реакции образования альдегидов и CO_2 идут по параллельной схеме^{64, 65}.

Кинетика окисления *n*-ксилола на ванадате олова⁶², V_2O_5 — силикагель^{64, 65} описывается уравнением (9). При окислении *m*-ксилола на V_2O_5 — K_2SO_4 — SiO_2 -катализаторе⁶³ увеличение концентраций реагентов приводит к постепенному замедлению роста скорости реакции, стремящейся к некоторому постоянному значению, что характерно для кинетики Марса — Ван Кревелена. При высоких степенях превращения *n*- и *m*-ксилолов на ванадиевых катализаторах⁶⁶ основными продуктами окисления являются MA и CO_2 , образование альдегидов и кислот незначительно.

На катализаторе MoO_3 — пемза окисление *n*- и *m*-ксилолов в области малых превращений приводит к получениюmonoальдегидов и CO_2 ⁴⁷. Формальные порядки реакций имеют значения: 0,71 — по *m*-ксилолу, 0,75 — по *n*-ксилолу; 0,40 и 0,49 по O_2 для *m*- и *n*-ксилолов соответственно. Степенную зависимость авторы⁴⁷ истолковывают как аппроксимацию уравнения типа Лэнгмюра — Хиншельвуда.

4. Окисление *o*-ксилола

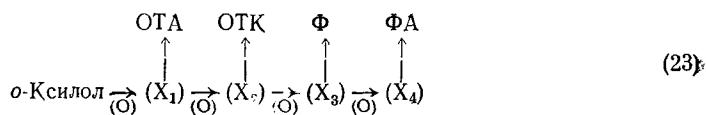
Окисление *o*-ксилола во фталевый ангидрид (ФА) является перспективным промышленным процессом, успешно конкурирующим с процессом получения ФА из нафталина. Это обусловило большой интерес исследователей к данной реакции. Кроме того, при окислении *o*-ксилола образуется большое число других продуктов окисления — *o*-толуиловый альдегид (OTA), *o*-толуиловая кислота (OTK), фталид (Ф) и др., что делает процесс интересной модельной реакцией.

В работе⁴ исследовано окисление *o*-ксилола на V_2O_5 — K_2SO_4 — SiO_2 при 290—310°С и небольших степенях превращения (<5 мол. %). Средний состав продуктов реакции был следующий: 80% OTA, 12% BX, 8% CO_2 . Кинетика процесса удовлетворительно описывается уравнением (9). Это же уравнение оказалось справедливым для окисления *o*-ксилола на плавленой V_2O_5 по данным^{6, 15, 67}, полученным при небольших степенях превращения и 310—330°С. С позиций модели Марса и Ван Кревелена истолкованы результаты исследования кинетики окисления *o*-ксилола на ванадиевых катализаторах при высоких степенях превращения^{5, 68, 69}. Анализ опытных данных на основе других распространенных кинетических моделей (Ридиэла, Лэнгмюра — Хиншельвуда), проведенный в^{4—6}, привел к отрицательным результатам.

Кинетика окисления *o*-ксилола в ограниченном диапазоне условий может быть описана эмпирическими степенными уравнениями^{5, 70, 71}, однако, как показано в⁵, такие зависимости хуже согласуются с экспериментом, чем теоретические, основанные на механизме Марса и Ван Кревелена.

Для трактовки кинетики частных реакций образования отдельных продуктов реакции нами^{14, 15} использована схема механизма (11), которую для данного случая можно представить следующим образом (до-

окислением продуктов реакции в исследованном диапазоне условий, как было специально показано⁶, можно пренебречь):



Как видно из рис. 3, опытные данные для селективности процесса по всем продуктам реакции удовлетворительно согласуются с теоретическими зависимостями, выражаемыми уравнениями (8) и (16)–(19).

Указанный механизм подтверждается результатами опытов по поверхностному восстановлению V_2O_5 *o*-ксиолом⁷². Восстановление проходит примерно с теми же скоростями, что и катализ. Изменение селективности при восстановлении качественно согласуется с уравнениями (16)–(19), связывающими величины селективностей с покрытиями по-

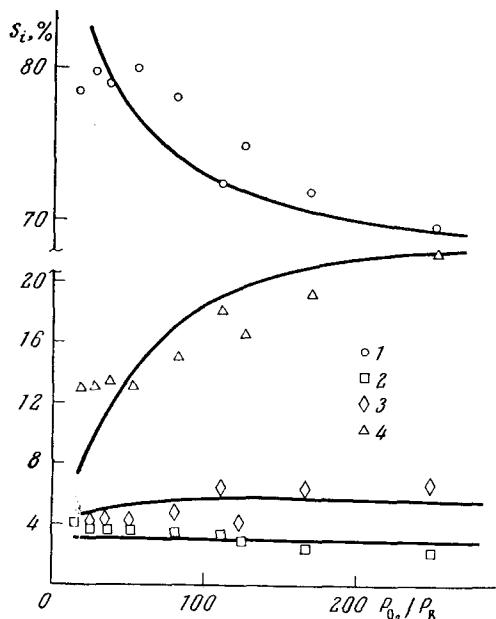


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость селективности по OTA (1), OTK (2), Ф (3) и ФА (4) от отношения P_{O_2}/P_R при 330° С. Сплошные кривые рассчитаны по уравнениям (8), (16)–(19) при $n=36$, $n_1=0,5$, $n_2=11$, $n_3=4,5^{15}$

Рис. 4. Зависимость селективности от времени восстановления плавленой V_2O_5 *o*-ксиолом при 330° С: а — предварительно окисленного образца катализатора, б — образца катализатора после проведения на нем катализитического окисления *o*-ксиола в стационарных условиях⁷²

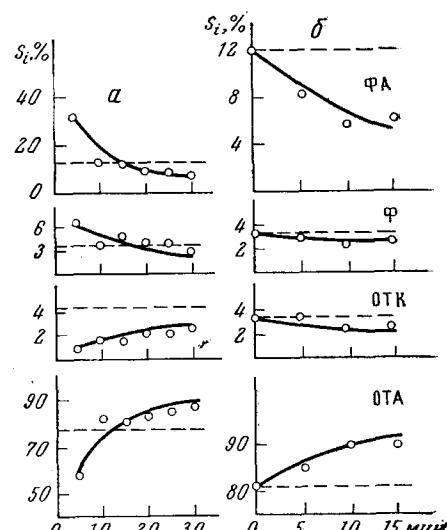


Рис. 4

верхности кислородом θ (величина θ по мере восстановления уменьшается). Эти данные приведены на рис. 4а, б (различие в начальных значениях селективностей для окисленного образца и образца после проведения на нем катализа связано с различием в исходных величинах θ : последняя выше для окисленного образца и на нем, в соответствии с уравнениями (16)–(19), выше первоначальная селективность по продуктам более глубокого окисления).

В работе⁹ исследована кинетика окисления *o*-ксилола на высокотемпературном ванадиевом катализаторе в безградиентных условиях. Процесс включал в качестве основных направлений превращение *o*-ксилола в ОТА, ФА, МА, СО+СО₂ и ОТА во ФА. Для всех этих реакций предложены кинетические зависимости одного и того же вида:

$$r_{ij} = \frac{k_{ij}c_{ij}}{1 + b_i c_K + a_i(c_T + c_F + c_M)},$$

где *j* относится к окисляемому соединению, *i* — к типу активных центров катализатора; *k_{ij}*, *a_i*, *b_i* — константы; *c_K*, *c_T*, *c_F*, *c_M* — концентрации *o*-ксилола, ОТА, ФА, МА.

Вывод этих уравнений основан на следующих представлениях. Каждая реакция протекает на отдельном типе активных центров, различающихся энергией связи кислород — катализатор, по механизму (одинаковому для всех реакций): обратимая адсорбция окисляемого соединения на окисленной поверхности, взаимодействие адсорбированной молекулы с поверхностным кислородом и десорбция продукта. Реакция тормозится всеми органическими компонентами газовой фазы вследствие их обратимой адсорбции. Кислородные вакансии быстро заполняются кислородом из газовой фазы, вследствие чего наблюдается нулевой порядок по O₂.

Хотя полученные в⁹ кинетические уравнения описывают экспериментальные данные, физические предпосылки, положенные в их основу, вызывают сомнение. Так, неясно, каким образом величина энергии связи кислород — катализатор однозначно определяет направление превращения окисляемого вещества.

В работе⁵ экспериментальные данные по скоростям окисления *o*-ксилола на ванадиевом катализаторе в безградиентных условиях истолкованы на основании схемы, согласно которой *o*-ксилол превращается в ОТА, ФА и СО₂, ОТА во ФА и СО₂ и ФА в СО₂. Для каждой из этих реакций предложены кинетические уравнения

$$r_i = \frac{k_i P_j k_{O_2} P_{O_2}}{k_{O_2} P_{O_2} + (k_1 + k_2 + k_3) P_K + (k_4 + k_5) P_{OTA} + k_6 P_FA},$$

где *i* относится к номеру реакции, *j* — к окисляемому соединению; *k₁*, *k₂*, *k₃* — константы скорости окисления *o*-ксилола в ОТА, ФА, СО₂ соответственно; *k₄*, *k₅* — константы скорости окисления ОТА во ФА и СО₂; *k₆* — константа скорости окисления ФА в СО₂. Указанные уравнения выведены в предположении, что каждая отдельная реакция осуществляется путем необратимого взаимодействия органического реагента с адсорбированным кислородом со скоростями, равными *k_Pθ*; кислород необратимо адсорбируется со скоростью, равной *k_{O₂}*P_{O₂(1-θ).}

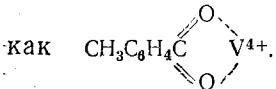
Согласие кинетических данных с указанными уравнениями и аррениусовская зависимость найденных по ним констант скоростей процесса указывают на то, что основные черты механизма, принятые в⁵, являются правильными. В то же время представление о том, что отдельные реакции на поверхности контакта протекают изолированно, в известной мере искусственно. Более естественным представляется механизм, выражаемый схемой (11), по которому конечные промежуточные соединения, приводящие к образованию данного продукта, одни и те же, независимо от того, из какого окисляемого соединения они образовались. Кроме того, из приведенных выше уравнений следует, что малых

степенях превращения селективность не должна зависеть от концентраций реагентов. Это противоречит опыту (рис. 3).

Тесная аналогия между катализом и восстановлением, отмеченная выше, позволяет предположить, что в катализитическом процессе принимают участие поверхностные ионы кислорода O^{2-} , так как в условиях опытов по восстановлению трудно ожидать на поверхности других форм кислорода, например, анион-радикалов O^- и O_2^- . Эти частицы, кроме того, обладают пониженной реакционной способностью по отношению к ароматическим углеводородам по сравнению с другими восстановителями (H_2 , CO и др.)⁷³.

Взаимодействие *o*-ксилола с поверхностью V_2O_5 сопровождается переходом электрона от молекул углеводорода к окислу⁷⁴. Добавление небольших количеств металлического Pd к пятиокиси ванадия существенно ускоряет ее восстановление *o*-ксилолом⁷⁵, по-видимому, вследствие облегчения активации C—H-связей на поверхности металла. Подробно вопрос о роли добавок металлов к окислам в процессах катализитического окисления и восстановления окислов рассмотрен в обзоре Ильченко⁷⁶.

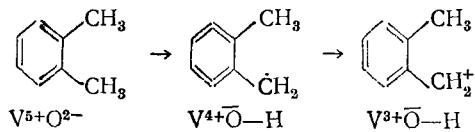
О природе постулированных в схеме (23) соединений (X_i) можно сделать следующие предположения⁷². По-видимому, нет существенного различия в механизмах образования бензойной кислоты из толуола или бензальдегида и ОТА из *o*-ксилола. Тогда, согласно⁶¹, структура соединения (X_2) ответственного за образование ОТА, может быть записана



Другим веществом кислого характера является ФА, которое образуется из соединения (X_4). Это соединение, вероятнее всего, также имеет солеподобный характер. Поверхностные фталаты, по данным ИК-спектроскопии⁷⁷, на V_2O_5 легко разлагаются, поэтому можно предположить их участие в катализитическом процессе.

Выше мы не рассматривали механизм образования продуктов деструктивного окисления — МА и CO_2 . Он может состоять в том, что поверхностное соединение (X_4) схемы (23) превращается также в МА и CO_2 , т. е. реализуется единая цепь последовательных поверхностных превращений. Не исключено, однако, что продукты деструктивного окисления, по крайней мере частично, образуются иным путем, когда первичная атака молекулы углеводорода затрагивает ароматическое кольцо. Такой точки зрения придерживаются Ванхове и Бланшар⁷⁸, предложившие следующий механизм окисления *o*-ксилола на V_2O_5 — TiO_2 .

Начальное взаимодействие *o*-ксилола с катализатором при образовании продуктов мягкого окисления (OTA, Ф, ФА), протекает по схеме:



(восстановление поверхности катализатора, как отмечается в⁷⁸, может включать несколько ионов металла вследствие быстроты электронных переходов в решетке окисла, и тогда преимущественно будут образовываться ионы V^{4+} , что отвечает опытным данным). Образующийся по указанным реакциям карбокатион дает при взаимодействии с кислородом

дом катализатора O^{2-} адсорбированный алкоголятный ион. Десорбции алкоголятного иона не происходит: при окислении смеси меченого радиоактивным изотопом ^{14}C *o*-ксилола с *o*-метилбензиловым спиртом не-прореагировавший спирт не радиоактивен. С другой стороны, алкоголятный ион может быть промежуточной частицей при окислении *o*-ксилола, так как продуктами окисления *o*-метилбензилового спирта также являются ОТА, Ф, ФА. Повторением процессов отщепления водорода от адсорбированной частицы, электронного перехода к катализатору и вовлечения поверхностного иона кислорода в реакцию может быть получен, в конечном итоге, фталевый ангидрид. Таков предполагаемый в 78 механизме образования продуктов мягкого окисления.

Деструктивное окисление *o*-ксилола в МА и окислы углерода протекает, по мнению авторов 78 , вследствие конкурирующей реакции между ионом кислорода катализатора и ненасыщенной частью ароматической молекулы. Это согласуется с данными этих же исследователей 79 по окислению меченого изотопом ^{14}C в метильном положении *o*-ксилола: обнаруживаемый в продуктах реакции малениновый ангидрид не радиоактивен, т. е. карбоксильные группы МА образуются из атомов углерода ароматического кольца. В работе 79 предложен механизм образования МА, включающий образование поверхностных соединений хинонного типа. Справедливость такого механизма подтверждается тем, что в продуктах окисления *o*-ксилола обнаруживаются хиноны $^{4, 71}$.

Высказывается предположение 78 , что ненасыщенная часть окисляемой молекулы вовлекается в реакцию с ионом кислорода катализатора, предварительно связываясь с катализатором в виде π -комплекса. Предполагается также, что селективность при катализитическом окислении в ряду катализаторов будет тем выше, чем слабее связь π -комплекса с поверхностью катализатора.

В ряде работ исследовано влияние химической природы катализаторов на их активность и селективность в отношении окисления *o*-ксилола. В работе 80 импульсным методом исследованы катализитические свойства индивидуальных окислов ванадия. Химический состав окислов существенно изменялся даже при кратковременном пребывании окислов в атмосфере реакционной смеси, хотя образования новых фаз не наблюдалось. Начальная удельная активность окислов V_2O_4 , V_6O_{13} , V_3O_7 близка, ниже активность V_2O_5 и еще ниже — V_2O_3 .

По мере увеличения числа импульсов активность и селективность изменяются, причем для V_2O_5 «скаккообразно»: после постоянства катализитических свойств V_2O_5 в течение первых десяти импульсов активность быстро растет, достигая снова некоторого постоянного значения.

Фазовый состав окисно-ванадиевого катализатора, соответствующий стационарным условиям окисления *o*-ксилола, исследован в 81 . При содержании *o*-ксилола в воздухе, равном 1,1 %, катализатор состоит из фаз V_2O_5 , $V_2O_{4,34}$, V_2O_4 . Методом электронной дифракции установлено, что слой $V_2O_{4,34}$ находится над слоем V_2O_4 . Появление V_2O_4 объясняется с позиций макрокинетики: в глубине зерен контакта создаются более жесткие условия восстановления исходной пятиокиси ванадия. При увеличении концентрации *o*-ксилола до 3,3 мол.% катализатор быстро теряет активность, практически полностью превращаясь в V_2O_4 (в конце слоя обнаруживается также V_2O_3).

Ванадиевые катализаторы используемые по патентным данным в промышленности для получения ФА из *o*-ксилола, можно разбить на три основные группы: V_2O_5 индивидуальная или с небольшими добавками на малопористых носителях (высокотемпературные катализаторы); ванадий-калийсульфатные на носителях (SiO_2 , TiO_2), подобные применя-

мым для окисления нафталина (низкотемпературные); смешанные $V_2O_5-TiO_2$ -контакты (обычно на инертной подложке), нашедшие большое распространение в последнее время.

Селективность высокотемпературных катализаторов не слишком высока, однако применение высоких температур позволяет добиваться на них высокой производительности вследствие использования очень малых времен контакта^{9, 71, 79}. Катализаторы $V_2O_5-K_2SO_4-SiO_2$ обладают повышенной селективностью, особенно при небольших превращениях, когда на них преимущественно образуется ОТА^{4, 63, 69, 71}. Это же относится к ванадий-титановым окисным катализаторам⁸².

Влияние состава катализаторов $V_2O_5-TiO_2$ на их катализические свойства исследовано Ванхове и Бланшаром^{82, 83}. Максимальной начальной селективностью по продуктам C_8 обладают образцы, содержащие 12,5 и 89,5% мол.% TiO_2 . Последний образец имеет также наибольшую активность, отнесенную к единице массы катализатора. Величины начальных селективностей коррелируют с энергиями активации изотопного обмена кислорода⁸³. Увеличение степени превращения α -ксилола вплоть до ~100% мало сказывается на селективности по продуктам деструктивного окисления, сдвигая в основном распределение продуктов C_8 в сторону образования ФА⁸². Последнее в целом характерно и для других типов окисно-ванадиевых контактов^{4, 63, 69, 71, 79}.

Превращение α -ксилола в ФА относительно невелико на ванадатах Sn , Ag , Cu , а также на окисно-молибденовых катализаторах⁶⁶. В ряде работ исследовано индивидуальное окисление продуктов мягкого окисления α -ксилола на ванадиевых катализаторах^{9, 71, 84-86}. Окисление ОТА на плавленой V_2O_5 ⁸⁴ приводит к образованию ОТК, Ф, ФА, МА и CO , CO_2 ; кинетика процесса может быть описана уравнением (9). В⁷¹ предложены степенные уравнения для окисления α -толуилового альдегида на высокотемпературном ванадиевом и ванадий-калийсульфатно-силикагелевом катализаторах. На последнем, как и в случае окисления α -ксилола, образовывался метилбензохинон. Окисление α -толуиловой кислоты на V_2O_5 , согласно⁸⁵, при 450°C приводит к получению ФА с выходом 85 мол.%; в аналогичных условиях выход ФА из α -ксилола составлял 67 мол.%. Продуктами окисления фталида на $V_2O_5-K_2SO_4-SiO_2$ -катализаторе являются ФА (селективность 92—95%) и CO_2 ^{71, 86}.

Свойства неванадиевых катализаторов в отношении окисления α -ксилола исследованы недостаточно. Попова и Кабакова⁸⁷ изучили окисление α -ксилола на CuO с добавками окислов Mo и W при 370—450°C. Скорости общего превращения α -ксилола и образования ОТА (с селективностью ~15% при 380°C) и CO_2 не зависят от концентрации α -ксилола и пропорциональны концентрации O_2 .

Нами^{88, 89} получены данные по начальным удельным активностям и селективностям окислов Ti , V , Mo , Mn , Fe , Co , Ni , Cu , Zn , Sn , Cr , а также металлической Pt в реакции окисления α -ксилола. Установлена приближенная корреляция между удельной активностью окислов и энергией связи кислорода (см. рис. 1в). Удельная активность металлической платины оказалась примерно на три порядка выше активности окислов с близкой энергией связи кислорода, что является проявлением неоднотипности окислов и металлов^{19, 20}.

Начальная селективность по продуктам мягкого окисления достаточно высока не только на типичных катализаторах мягкого окисления (V_2O_5 , MoO_3), но и также на таких контактах, которые в обычных условиях являются активными катализаторами полного окисления (Co_3O_4 , MnO_2 , NiO). Например, на Co_3O_4 начальная селективность по ФА составляет 64% (74% по продуктам C_8) при 240°C.

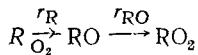
Восстановление катализаторов *o*-ксилолом (опыты проводились на окислах Со и Fe) идет со скоростями, близкими к скорости катализа. Постепенное уменьшение скорости восстановления во времени сопровождалось увеличением селективности процесса по продуктам мягкого окисления, т. е. качественно закономерности восстановления те же, что и для V_2O_5 (см. рис. 4).

При протекании окисления *o*-ксилола по механизму (11) зависимость селективности по ОТА от q_s должна быть, очевидно, аналогичной уже рассмотренной зависимости селективности по БА от q_s при окислении толуола (уравнение (22)). Это действительно имеет место: наблюдается приближенная корреляция между S_{OTA} и q_s для окислов переходных металлов^{88, 89} (рис. 2б).

В противоположность этому закономерная связь между селективностью по ФА и q_s отсутствует^{88, 89}. Одной из причин этого может быть то, что промежуточное вещество, приводящее к образованию ФА, имеет солеобразный характер и теплота его десорбции (также энергия активации) зависит не только от q_s , но и от кислотно-основных свойств поверхности⁴⁵.

Данные по исследованию свойств катализаторов при малых степенях превращения в отношении окисления *o*-ксилола^{88, 89}, а также толуола⁵⁰, свидетельствуют о том, что в этих условиях не существует резкой грани между катализаторами «полного» (окислы Со, Mn, Ni) и «мягкого» окисления (окислы V, Mo). Различия между ними проявляются при увеличении степени превращения исходного углеводорода, когда начинают играть заметную роль реакции дальнейшего окисления продуктов реакции. При этом на катализаторах типа окислов Со, Mn, Ni резко увеличивается доля продуктов горения, в то время как на V_2O_5 доокисление ведет к перераспределению продуктов C_8 (приводящему к преимущественному образованию ФА) и в меньшей степени к увеличению выхода продуктов деструктивного окисления^{4, 63, 69, 71, 79, 82}. Устойчивость ФА к дальнейшему окислению на окисно-ванадиевых контактах в значительной мере определяет их эффективность.

Определенную роль может играть также то, что с увеличением энергии связи кислород — катализатор уменьшается скорость процессов доокисления. Однако при этом следует ответить на вопрос, почему скорость окисления исходного углеводорода изменяется в большей степени по сравнению со скоростями превращения продуктов мягкого окисления. Действительно, если принять, что некий процесс протекает по последовательной схеме:



и $r_R = k_R P_R \theta$, $r_{RO} = k_{RO} P_{RO} \theta$, то легко показать, что селективность по RO выражается уравнением

$$S_{RO} = \left(1 + \frac{k_{RO}}{k_R} \frac{x}{1-x} \right)^{-1},$$

где x — степень превращения исходного углеводорода.

Сравнивая различные контакты при одинаковых x , можно видеть, что селективность определяется соотношением реакционных способностей R и RO, мерой которых служат константы скорости k_R и k_{RO} . Если, например, отношение k_{RO}/k_R не зависит от q_s , то более эффективными катализаторами окажутся окислы с небольшими значениями q_s , так как на них скорость реакции будет выше при одной и той же селективности

для сравниваемых катализаторов. Опыт, однако, показывает, что в большинстве случаев селективность по продуктам мягкого окисления возрастает с q_s , включая процессы, протекающие преимущественно по последовательной схеме⁹⁰.

5. Окисление аценафтина, псевдокумола, дурола

Структура молекул рассматриваемых здесь соединений допускает, как и в случае о-ксилола, образование ангидридов соответствующих кислот при окислении метильных групп без деструкции ароматического кольца.

Окисление аценафтина исследовано на катализаторах V_2O_5 , $V_2O_5-K_2SO_4$, ванадат $Fe-K_2SO_4$, ванадат $Cu-K_2SO_4$, MnO_2 (носителем служила пемза) в области $320-450^\circ C$ ⁹¹. Основными продуктами мягкого окисления на ванадиевых катализаторах были аценафтилен и нафталевый ангидрид, на MnO_2 — только аценафтилен. Увеличение соотношения воздух : аценафтен способствовало повышенному выходу нафталевого альдегида по сравнению с аценафтиленом (на MnO_2 — увеличению доли продуктов горения). Качественно эти результаты согласуются со схемой (11). Окисление аценафтина на MnO_2 начинается при более низких температурах, чем на ванадиевых катализаторах, но максимальный выход продукта мягкого окисления — аценафтилена — на MnO_2 ниже. Выход нафталевого ангидрида на наиболее эффективном из изученных в⁹¹ катализаторах (ванадат $Fe-K_2SO_4$) достигал 75—80%. Активным катализатором окисления аценафтина в нафталевый ангидрид является катализатор V_2O_5 (6%) — TiO_2 (94%), на котором выход ангидрида составляет 87% при $355^\circ C$ ⁹².

При окислении псевдокумола на V_2O_5 с добавками (Ag_2O , WO_3) при $410-420^\circ C$ образуются ангидриды тримеллитовой (выход 40%), фталевой (выход 28%), малеиновой (выход 11%) кислот⁹³.

Сравнительное исследование окисления бензола, толуола, о-ксилола, псевдокумола и дурола на $V_2O_5-MoO_3-P_2O_5$ с добавками Na и Ni на электрокорунде⁹³ показало, что скорости суммарного превращения алкилбензолов близки, наличие изолированных метильных групп в образующихся ангидридах кислот способствует повышению скорости образования CO_2 (наибольший выход по продуктам мягкого окисления наблюдался для о-ксилола). Согласно⁹⁴, псевдокумол может быть окислен с высокой селективностью в триформилбензол на MoO_3-WO_3 (1 : 9) — алунд.

Окисление дурола на плавленой V_2O_5 , V_2O_5 с добавками на носителе, $V_2O_5-MoO_3-Al_2O_3$, $V_2O_5-SnO_2$, $V_2O_5-P_2O_5$ — кизельгур, $V_2O_5-K_2SO_4-SiO_2$, $V_2O_5-SnO_2-P_2O_5$, $V_2O_5-MnO_2$ — пемза, ванадий-калиевом катализаторах исследовано в работах⁹⁵⁻⁹⁷. Наилучшие результаты получены на мелкокристаллической плавленой V_2O_5 : при $430-450^\circ C$ и степени превращения 100% выход пиromеллитового ангидрида составляет 52—55 мол.%. Плавленая V_2O_5 рекомендуется также в⁹⁸⁻¹⁰⁰. По данным¹⁰¹, повышенному выходу ангидрида способствует значительный избыток O_2 против стехиометрии реакции.

В работах^{100, 102} исследовано индивидуальное окисление некоторых продуктов неполного окисления дурола на плавленой V_2O_5 : пиromеллитового ангидрида, MA, метил- и диметил-MA, 3-метил-, 4-метил- и 4,5-диметил-ФА. Наиболее устойчивыми к окислению оказались незамещенные циклические ангидриды.

При окислении дурохинона на плавленой V_2O_5 основными продуктами реакции, помимо окислов углерода, являются диметилмалеиновый

ангидрид и уксусная кислота¹⁰³. В патентной литературе для окисления дурола рекомендуются катализаторы $V_2O_5-Cr_2O_3$ ¹⁰², $V_2O_5-MoO_3-P_2O_5$ на SiC или Al_2O_3 ¹⁰³, $V_2O_5-WO_3-P_2O_5-Na_2O$ на Al_2O_3 ¹⁰⁴, $V_2O_5-Cr_2O_3-Sb_2O_3-SnO_2$ на Al_2O_3 ¹⁰⁵. На последнем катализаторе выход пиromеллитового ангидрида 80 мол. % при 360°С (в ходе процесса температура поднимается до 590°С).

6. Окисление нафталина и метилнафталинов

Окисление нафталина во фталевый ангидрид на окисно-ванадиевых катализаторах является первым промышленным процессом газофазного получения ФА. Помимо ФА, образуются нафтохинон (НХ), МА и окислы углерода.

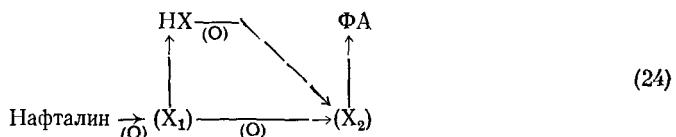
В работах^{2, 3} для описания кинетики окисления нафталина на псевдоожиженном слое $V_2O_5-K_2SO_4-SiO_2$ -катализатора при 337°С предложено уравнение (9). На этом же катализаторе уравнение (9) подтверждено¹⁰⁶ при исследовании окисления нафталина на 300—335°С и небольших превращениях. Основными продуктами окисления¹⁰⁶ были 1,4-нафтохинон и ФА, выход МА и CO_2 незначителен, образуется также 1,2-НХ (не более 5% от содержания, 1,4-НХ).

Ройтер с сотр.¹⁰ исследовали кинетику окисления нафталина на катализаторе $V_2O_5-K_2SO_4-SiO_2$, нанесенном на стекло, при 330—360°С в безградиентном реакторе. Степени превращения нафталина изменились в пределах 15—80%. Для скоростей образования фталевого ангидрида и нафтохинона предложены уравнения:

$$\begin{aligned} r_{FA} &= k_{FA} P_{H_2}^0 P_{O_2}, \\ r_{HX} &= k P_{H_2} P_{O_2} / P_{HX}^{0.6} (1 + b P_{H_2}). \end{aligned}$$

Предполагается, что обе реакции идут параллельно, на различных типах активных центров¹⁰.

Нами¹⁶ предпринята попытка интерпретации данных¹⁰ с помощью окислительно-восстановительной модели, в которой этап восстановления выражается схемой (11). Для данного случая ее можно записать таким образом:



Промежуточное соединение (X_1), вероятнее всего, имеет структуру, близкую к структуре хиона. На образование таких структур указывают данные, полученные при исследовании взаимодействия нафталина с V_2O_5 методом ЭПР¹⁰⁷. Структура (X_2) может быть отнесена к поверхностному фталату⁷⁷, о чём упоминалось выше при рассмотрении механизма окисления *o*-кислола.

Данные¹⁰, как установлено в¹⁶, удовлетворительно описываются уравнением (9) для общей скорости процесса и уравнением (12) для селективности по нафтохинону. Значения констант скорости и энергии активации адсорбции кислорода для катализаторов одного и того же химического состава близки, независимо от исходного окисляемого углеводорода (таблица), что является подтверждением справедливости механизма, основанного на двухстадийной окислительно-восстановительной модели, как отмечено в⁴.

Изложенные представления о механизме подтверждаются данными, полученными Андрейковым, Свешниковой и Русьняновой¹⁰⁸ при исследовании окисления нафталина на $V_2O_5-K_2SO_4-SiO_2$ -катализаторе импульсным методом при 360—380° С. В этих условиях продуктами реакции были НХ и ФА, необратимой адсорбции нафталина и продуктов его окисления не наблюдалось. Состав исходного, предварительно окисленного в токе воздуха при 400° С, катализатора (84% V^{5+} и 16% V^{4+}) значительно отличался от стационарного (6% V^{5+} и 94% V^{4+}). Стационарный состав не зависел от способа его достижения: он был один и тот же для предварительно окисленного и предварительно восстановленного образцов. Большая степень восстановления соответствует в рамках

ТАБЛИЦА
Значения констант скорости и энергий активации адсорбции кислорода (соответствующих уравнению (9)) при окислении ароматических углеводородов на $V_2O_5-K_2SO_4-SiO_2$ -катализаторах

$t, ^\circ C$	$k_{O_2} \cdot 10^8, моль/атм \cdot м^2 \cdot сек$	$E_{O_2, ккал/моль}$	Ссылка на литературу
<u>Бензол</u>			
350	4,7	25 ²²	
375	9,6		
400	21,4		
<u>Толуол</u>			
300	0,96	29 ⁴⁶	
325	4,8		
350	13,6		
<u>o-ксиол</u>			
290	0,74	26 ⁴	
300	1,08		
310	1,64		
<u>Нафталин</u>			
312	1,56	28 ¹⁰⁸	
335	5,3		
330	2,45	32*	
340	4,0		
350	5,05		
360	7,25		

* Расчет по данным¹⁶.

окислительно-восстановительной модели малым значениям θ и, следовательно, близкому к нулевому по нафталину и первому по O_2 порядкам реакции. Как отмечается в¹⁰⁸, это действительно наблюдается на опыте.

Сравнение скоростей каталитического окисления и восстановления катализатора $V_2O_5-K_2SO_4-SiO_2$ нафталином, а также селективностей обоих процессов¹⁰⁸ подтверждает окислительно-восстановительный механизм:

$t, ^\circ C$	Катализ $r \cdot 10^5, моль/мин \cdot г$	$S_{FA}, \%$	Восстановление	
			$r \cdot 10^5, моль/мин \cdot г$	$S_{FA}, \%$
380	1,68	56	1,62	53
370	0,97	49	0,92	45
360	0,49	42	0,42	41

По мере восстановления окисленного образца катализатора нафталином скорость реакции постепенно снижалась, одновременно уменьшалась селективность по ФА от 85 до 40 %. Эти результаты согласуются со схемой механизма (24).

Аналогичное сопоставление скоростей катализа и восстановления на индивидуальной V_2O_5 и V_2O_5 , нанесенной на SiO_2 , обнаружило¹⁰⁹ некоторое превышение скорости катализа над скоростью восстановления. Авторы¹⁰⁹ объяснили этот результат частичным протеканием реакции по ассоциативному механизму. Различие между скоростями катализа и восстановления уменьшалось при увеличении температуры (для образца V_2O_5 (18 %) на SiO_2 при 400 °C скорости практически совпадали). Подобный переход к стадийному механизму при увеличении температуры для других реакций окисления наблюдали авторы¹¹⁰, показавшие, что ассоциативный механизм включает непосредственное участие в образовании продуктов реакции поверхностных ионов O^{2-} , при этом десорбция продуктов облегчается наличием на поверхности анион-радикалов O^{2-} (последние отсутствуют в условиях опытов по восстановлению).

Исследование кинетики окисления нафталина на индивидуальной V_2O_5 осложняется изменениями химического и фазового составов катализатора под влиянием условий реакции¹¹¹. В работе¹¹² в узком диапазоне условий получены степенные кинетические уравнения, описывающие кинетику окисления нафталина в отдельные продукты реакции. Те же авторы¹¹³, приняв специальные меры для уменьшения влияния на кинетику изменения химического и фазового составов катализатора, нашли, что скорость образования ФА на крупнокристаллической V_2O_5 ниже 385 °C не зависит от концентрации нафталина и пропорциональна концентрации O_2 , а выше 390 °C — пропорциональна концентрации нафталина (зависимость скорости от концентрации O_2 выше 390 °C не исследована).

Кинетика окисления 1- и 2-метилнафталинов описывается уравнением (9)^{114, 115} на нескольких типах ванадий-калийсульфатно-силикагелевых катализаторов. Обнаруженное взаимное торможение окисления нафталина и метилнафталинов в их смеси авторы^{114, 115} объясняют с позиций окислительно-восстановительного механизма: при совместном окислении углеводородов стационарная поверхностная концентрация кислорода ниже, чем при их раздельном окислении. Константы скорости окисления катализатора k_{O_2} совпадают по величине для различных окисляемых углеводородов.

При уменьшении степени превращения метилнафталинов¹¹⁵ возрастает селективность по нафтильдегидам, выход которых при степенях превращения 35 % и ниже преобладает над суммарным выходом остальных продуктов реакции. Такая «мягкость» действия $V_2O_5-K_2SO_4-SiO_2$ -катализаторов проявляется, как выше отмечалось, и при окислении *o*-ксилола в *o*-толуиловый альдегид.

В работах^{116, 117} сделана попытка исследовать катализитические свойства некоторых индивидуальных окислов ванадия в отношении окисления нафталина в импульсном и непрерывном режимах. Уже в первых импульсах состав образцов существенно изменялся (за исключением V_2O_5 , на которую первый импульс практически не оказывает влияния). Поэтому полученный ряд удельной активности $V_2O_{4,34} > V_2O_3 > V_2O_4 > V_2O_5$ (380—415 °C) относится к частично изменившим состав катализаторам. Крайние члены ряда различаются по удельной активности в 9 раз, по скоростям образования ФА — в 13,5 раза. Ниже 370 °C окислы V_2O_4 и V_2O_3 меняются в указанном ряду местами.

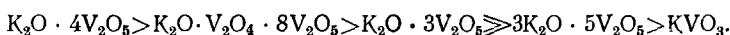
Активность и селективность V_2O_5 остаются в течение ~ 1 часа неизменными, несмотря на заметное изменение химического состава, после чего наблюдается резкое увеличение активности и селективности по ФА. Активность и селективность других окислов практически не изменялись в течение нескольких часов работы.

По-видимому, химический состав катализатора в первую очередь изменяется в его поверхностных слоях. Так, зерна плавленой V_2O_5 , проработавшей в промышленном реакторе 2,5 года, значительно восстановлены с поверхности, тогда как в середине остаются практически неизмененными¹¹¹. В работе¹¹⁸ установлено, что средний химический состав отдельных фракций длительно работавшего катализатора закономерно зависит от размера зерен: содержание V_2O_4 уменьшается от 90% (фракция 0,05 мкм) до 30% (фракция 0,5 мкм).

Плавленая V_2O_5 и ванадий-калийсульфатные системы применяются в промышленном производстве ФА из нафталина. Сложный контакт более распространен, хотя по производительности уступает плавленой V_2O_5 , так как на сложном катализаторе селективность по ФА выше¹¹⁹. Свойства сложного контакта улучшаются при непрерывной или периодической добавке к реакционной смеси сернистых соединений: SO_2 ^{120–123}, тионафтена^{123, 124}.

Роль сульфата калия выяснена недостаточно. Высказывается мнение, что этот компонент снижает активность V_2O_5 , способствуя повышению селективности¹¹⁹. Исследование фазового и химического составов ванадий-калийсульфатных систем указывает на образование целого ряда химических соединений между V_2O_5 и сульфатом калия^{125–127}.

В работе¹²⁸ исследована активность ванадий-калиевых катализаторов в зависимости от соотношения компонентов и установлен ряд активности:



Отмечается высокая активность ванадата олова в отношении окисления нафталина¹²⁹.

В ряду катализаторов V_2O_5 , $V_2O_5-TiO_2$, $V_2O_5-SnO_2$ установлена корреляция между скоростью окисления нафталина и скоростью восстановления окислов нафталином¹³⁰.

7. Окисление антрацена

Основным продуктом окисления антрацена на ванадиевых катализаторах является антрахинон, образуется также ФА. Исследование кинетики окисления антрацена на $V_2O_5-Fe_2O_3-K_2SO_4$ ¹³¹, $V_2O_5-K_2SO_4-SiO_2$ ⁷, молибдате кобальта на силикагеле⁸ показало пригодность кинетического уравнения (9). Кинетические уравнения, основанные на модели Лэнгмюра — Хиншельвуда, не удовлетворяли опытным данным⁸.

Ванадий-калийсульфатный катализатор в процессе работы скачкообразно дезактивируется¹³². При 370°C дезактивация наступает через 10 часов, при этом степень превращения снижается от 80 до 40%, селективность по антрахинону — от 90 до 40%. Причину дезактивации авторы¹³² видят в глубоком восстановлении контакта вследствие высокой реакционной способности антрацена. Добавки окислов Fe и Mn к ванадий-калийсульфатной системе повышают устойчивость катализатора к восстановлению¹³³.

При окислении антрахинона на ванадиевом катализаторе¹³⁴ при 330—410°C основными продуктами реакции являются ФА и МА (доля МА $\sim 5\%$), окислы углерода практически не образуются. На одном и

том же катализаторе при 350° С антрахинон окисляется в 30—40 раз медленнее антрацена и в 10—15 раз — 1,4-нафтохинона¹³⁴. С учетом того, что антрацен намного реакционноспособнее нафталина, становится понятным, почему селективность по антрахинону гораздо легче сохранить на высоком уровне по сравнению с процессом окисления нафталина в нафтохинон.

8. Окисление фенантрена

В работах^{132, 135} исследована кинетика окисления фенантрена на V₂O₅—K₂SO₄—SiO₂-катализаторе при 330—370° С, получены эмпирические степенные уравнения для образования 9,10-фенантренхиона, 9-флуорена, лактона 2-окси-2'-карбоновой кислоты, 1,2-нафталевого ангирида, ФА, МА и CO₂. Скорость окисления фенантрена в несколько раз меньше скорости окисления антрацена на том же катализаторе, дезактивации катализатора не наблюдается¹³².

Добавление в реакционную смесь SO₂ (0,04%) повышает выход 9,10-фенантренхиона от 3,5 до 25% (44,7% на прореагировавший фенантрен) при 383° С при окислении фенантрена на V₂O₅—K₂SO₄—SiO₂-катализаторе¹³⁶.

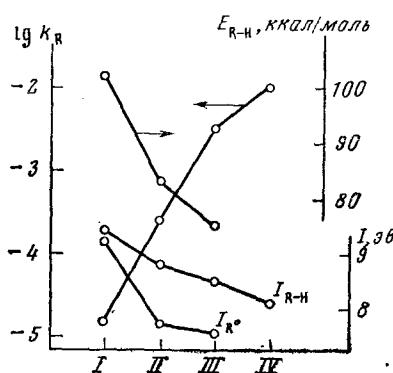
Окисление фенантрена на плавленой V₂O₅ сопровождается существенной активацией катализатора после нескольких часов работы контакта¹³⁷.

IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотренный литературный материал, охватывающий большой и разнообразный круг реакций, показывает, что закономерности протекания процессов окисления ароматических углеводородов имеют много общего.

Прежде всего перечисленные в конце раздела II следствия из обобщенной кинетической модели нашли подтверждение во многих работах. Здесь можно отметить, что реакционная способность различных ароматических углеводородов на одном и том же катализаторе закономерно зависит от энергетических характеристик окисляемых молекул (потенциалов ионизации^{72, 132}, энергии C—H-связей⁷²). Для иллюстрации на рис. 5 показана установленная в работе⁷² связь между константами скорости k_R , найденными по уравнению (9) в^{4, 22, 46, 106}, и соответствующими энергетическими параметрами.

Рис. 5. Изменение логарифма константы скорости k_R (катализатор V₂O₅—K₂SO₄—SiO₂, данные 4, 22, 46, 106), энергии связи R—H (E_{R-H}), потенциала ионизации исходной молекулы (I_{R-H}) и потенциала ионизации радикала R⁺ (I_{R^+}) в ряду ароматических углеводородов: I — бензол, II — толуол, III — o-ксилол, IV — нафтилин



Обсуждавшаяся выше кинетическая модель содержит, очевидно, ряд упрощений. Более строгий подход должен учитывать неоднородность поверхности катализатора. Возможно также, что в отдельных элементарных стадиях участвует более одного атома кислорода (при выводе урав-

нений (12) — (19) предполагалось участие одного поверхностного атома кислорода в стадиях окисления). Не исключено, что в отдельных случаях (особенно при пониженных температурах) для истолкования кинетических данных недостаточно представления о независимом протекании стадий восстановления и окисления контакта вследствие заметного вклада ассоциативного механизма^{90, 109, 110}.

Мало исследованным экспериментально является вопрос о причинах обнаруживаемого иногда тормозящего влияния продуктов реакции. Одной из причин этого может быть конкуренция окисляемых веществ за активный кислород¹⁸. Торможение может вызываться также блокировкой поверхности органическими реагентами. Различить эти два эффекта без детального исследования кинетики трудно. Во многих работах вывод о тормозящем влиянии делается на основании исследования зависимости скоростей образования отдельных продуктов реакции от концентрации окисляемого вещества, варьируемого путем изменения времени контакта. В этих условиях формальный порядок по окисляемому веществу бывает аномально высок, на основании чего делается вывод о торможении. Последнее, однако, может быть кажущимся, так как с увеличением времени контакта растет не только концентрация продуктов реакции, но и вероятность их дальнейшего окисления, вследствие чего наблюдаемый порядок может быть выше истинного. В связи с этим обращает на себя внимание тот факт, что при указанной выше постановке опытов формальные порядки реакций всегда выше для менее окисленных и, следовательно, способных к дальнейшему окислению продуктов реакции (независимо от природы исходного окисляемого соединения)^{71, 86, 111, 115, 132}.

Ванадиевые катализаторы — наиболее распространенные катализаторы окисления ароматических углеводородов, характеризуются высокой активностью в отношении деструктивного окисления углеводородов. Поэтому многие обнаруживаемые в мягких условиях продукты реакции претерпевают дальнейшие превращения. Цепь таких превращений, однако, обрывается или резко затормаживается, если образуются ангидриды органических кислот. Соответствующие ангидриды можно получить всегда с достаточно высоким выходом, если структура исходной окисляемой молекулы допускает это, т. е. если она содержит не менее четырех атомов углерода, связанных последовательно, и если в такой цепи есть ненасыщенная связь (ароматические углеводороды, а также бутены, пентены, гетероциклы и т. п.).

Относительно устойчивым к окислению на ванадиевых катализаторах является также антрахинон, что способствует его высокому выходу при окислении антрацена. Менее устойчивыми являются нафтохинон и особенно бензохинон. Уменьшение выхода хинонов в ряду антрацен, нафталин, бензол усиливается также тем обстоятельством, что в этом же ряду падает реакционная способность исходного углеводорода. Вероятно, образование хинонных структур предваряет окислительную деструкцию ароматического кольца. В случае алкилзамещенных углеводородов этот процесс конкурирует с окислением алкильных групп. Возможно, именно поэтому при окислении *o*-ксилола на ванадиевых катализаторах наблюдается значительный выход окислов углерода (бензохинон, как отмечалось, неустойчив). При окислении нафталина также происходит промежуточное образование хинонных структур, однако, в отличие от реакции окисления *o*-ксилола, эти соединения в данном случае могут быть предшественниками фталевого ангидрида, устойчивого к дальнейшему окислению, и CO₂ получается в меньших количествах из нафталина по сравнению с *o*-ксилолом на одних и тех же катализаторах¹¹⁹.

Во многом сходно поведение катализаторов одного и того же химического состава в реакциях окисления различных ароматических соединений. Так, пятиокись ванадия в процессе реакции частично восстанавливается с образованием фаз низших окислов ванадия. Сформированный контакт активнее и селективнее по сравнению с исходным, независимо от природы окисляемого ароматического углеводорода (бензола²⁷, *o*-ксилола⁸⁰, нафталина^{116, 117}, фенантрена¹³⁷). Высокая активность индивидуальной пятиокиси ванадия часто используется для получения высокой производительности по целевому продукту мягкого окисления, несмотря на значительную потерю исходного углеводорода в результате его сгорания.

Ванадий-калийсульфатные системы характеризуются невысокой производительностью, но обладают повышенной селективностью. Мягкость действия таких контактов особенно отчетливо проявляется при не слишком высоких степенях превращения окисляемого вещества, когда преобладает образование продуктов наиболее мягкого окисления: альдегидов при окислении *o*-ксилола⁴ и метилнафталинов^{114, 115}, хинонов при окислении нафталина^{10, 106} и антрацена¹³².

Мы перечислили некоторые общие закономерности протекания реакций селективного катализитического окисления ароматических углеводородов, чтобы подчеркнуть взаимосвязь механизма, кинетики различных реакций и селективного действия катализаторов в рамках рассматриваемых катализитических систем. Нам кажется, что это облегчит и в дальнейшем обобщение новых экспериментальных данных, касающихся конкретных реакций.

ЛИТЕРАТУРА

- Дж. К. Диксон, Дж. Е. Лонгфилд, Катализ в нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности, ч. 3, Гостоптехиздат, М., 1963, стр. 203.
- P. Mars, D. W. Van Krevelen, Chem. Eng Sci., 3, Spec. Suppl., 41 (1954).
- P. Mars, The Kinetics of Oxidation Reactions on Vanadium Oxide Catalysts, Excelsior Publisher, Netherlands, 1958.
- J. A. Juusola, R. F. Mann, J. Downie, J. Catalysis, 17, 106 (1970).
- K. Hertwig, K. Lucas, W. Flock, H. Bucka, Chemische Technic, 23, 584 (1971); 24, 393 (1972).
- Ю. И. Пятницкий, В. М. Воротынцев, Г. И. Голодец, сб. Катализ и катализаторы, 11, «Наукова думка», Киев, 1974, стр. 27.
- P. Subramanian, M. S. Murthy, Ind. Eng. Chem., Proc. Des. Dev., 11, 242 (1972).
- P. Subramanian, M. S. Murthy, Chem. Eng. Sci., 29, 25 (1974).
- А. Г. Любарский, А. Г. Горелик, В. П. Петоян, Е. В. Ляпин, В. С. Бесков, Кинетика и катализ, 14, 956 (1973).
- B. A. Roitper, B. P. Ushakova, G. P. Korneychuk, T. G. Skorobilina, Там же, 2, 94 (1961).
- M. Ai, P. Boutry, R. Montarnal, G. Thomas, Bull. Soc. chim. France, 1973, 2783.
- J.-E. Germain, J.-C. Peuch, Там же, 1969, 1844.
- J.-E. Germain, R. Languer, Там же, 1970, 2910.
- Ю. И. Пятницкий, В. М. Воротынцев, Г. И. Голодец, сб. Катализ и катализаторы, 11, «Наукова думка», Киев, 1974, стр. 35.
- Yu. I. Pyatnitskii, V. M. Vorotinzev, G. I. Golodets, Reaction Kinetics and Catalysis Letters, 1, 231 (1974).
- Yu. I. Pyatnitskii, G. I. Golodets, Там же, 2, 143 (1975).
- Ф. Вейсс, Ж. Марион, Ж. Метцгер, Ж.-М. Коньон, Кинетика и катализ, 14, 45 (1973).
- Ю. И. Пятницкий, Теор. и эксп. химия, 10, 167 (1974).
- В. А. Ройтер, Г. И. Голодец, Ю. И. Пятницкий, Тр. IV Междунар. конгресса по катализу, М., 1968, «Наука», 1970, т. 1, стр. 365.
- Г. И. Голодец, Ю. И. Пятницкий, сб. Катализ и катализаторы, 4, «Наукова думка», Киев, 1968, стр. 25, 41.
- Г. К. Боресков, В. В. Поповский, В. А. Сазонов, см.¹⁹, стр. 343.
- J. T. Jaswal, R. F. Mann, J. A. Juusola, J. Downie, Canad. J. Chem. Eng., 47, 284 (1969).

23. J.-E. Germain, F. Gashka, A. Mayeux, Bull. Soc. chim. France, 1965, 1445.
24. S. I. Ahmad, S. H. Ibrahim, N. R. Kuloor, Indian J. Technol., 8, 136 (1970).
25. S. I. Ahmad, S. H. Ibrahim, N. R. Kuloor, Там же, 8, 131 (1970).
26. S. I. Ahmad, S. H. Ibrahim, N. R. Kuloor, Там же, 8, 82 (1970).
27. H. Schaefer, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 71, 222 (1967).
28. И. И. Иоффе, З. И. Ежкова, А. Г. Любарский, Кинетика и катализ, 3, 194 (1962).
29. Г. И. Голодец, Н. И. Ильченко, Ю. И. Пятницкий, Теор. и эксп. химия, 7, 326 (1971).
30. Г. И. Голодец, Ю. И. Пятницкий, Н. И. Ильченко, ДАН СССР, 196, 579 (1971).
31. K. Tarama, S. Teranishi, S. Yoshida, N. Tamura, Proc. 3rd Internat. Congress on Catalysis, North-Holland Publ. Comp., Amsterdam, 1965, p. 282.
32. М. Бланшар, Ж. Люз, Кинетика и катализ, 14, 30 (1973).
33. Н. Д. Гольдштейн, Ю. А. Мищенко, А. И. Гельбштейн, Ж. физ. химии, 46, 106 (1972).
34. J.-E. Germain, R. Laugier, C. R. Acad. Sci., C276, 371 (1973).
35. G. Pop, Rev. chim. (RPR), 13, 16 (1962).
36. Дж. Жермен, Каталитические превращения углеводородов, «Мир», М., 1972.
37. Японский пат. 12327 (1972); РЖХим, 1973, 12Н199.
38. Пат. ФРГ 1643663 (1972); РЖХим, 1973, 8Н55.
39. Англ. пат., 1274480 (1972); РЖХим, 1973, 3Л172.
40. Швейц. пат. 524395 (1972); РЖХим, 1973, 3Л173.
41. Пат. ГНР, 62512 (1971); РЖХим, 1973, 4Л165.
42. Пат. ФРГ, 1173891 (1964); С. А., 62, 14507 (1965).
43. A. Spinzi, I. V. Nicolescu, Rev. roum. chim., 15, 451 (1970).
44. M. Ai, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chern. Sec., 1946 (1970).
45. Г. И. Голодец, ДАН СССР, 184, 1334 (1969).
46. J. Downie, K. A. Shelsstad, W. F. Graudon, Canad. J. Chem. Eng., 39, 201 (1961).
47. D. L. Trimm, M. Irshad, J. Catalysis, 18, 142 (1970).
48. Н. И. Попова, Б. В. Кабакова, Кинетика и катализ, 5, 324 (1964).
49. J.-E. Germain, R. Laugier, Bull. Soc. chim. France, 1972, 541.
50. Н. И. Волынкин, Ж. прикл. химии, 48, 2783 (1966).
51. Н. И. Ильченко, Г. И. Голодец, Теор. и эксп. химия, 9, 36 (1973).
52. Н. И. Ильченко, Г. И. Голодец, сб. Катализ и катализаторы, II, «Наукова думка», Киев, 1974, стр. 3.
53. J.-E. Germain, R. Laugier, Bull. Soc. chim. France, 1971, 650.
54. J.-E. Germain, R. Laugier, C. R. Acad. Sci., C276, 1349 (1973).
55. C. R. Adams, J. Catalysis, 10, 355 (1968).
56. M. Ai, S. Suzuki, J. Chem. Soc. Japan., Chem. and Chem. Ind., 75, 1151 (1972).
57. Пат. США 3597485 (1971); РЖХим, 1972, 9Н101.
58. Н. И. Волынкин, Авт. свид. СССР № 317408 (1972); РЖХим, 1972, 15Л191; Бюлл. изобр., № 3 (1972).
59. А. В. Соловин, Б. В. Суворов, Р. С. Рафиков, Тр. Ин-та химич. наук КазССР, 2, 182 (1958).
60. А. С. Костромин, В. С. Кудцова, Р. С. Рафиков, Б. В. Суворов, Изв. АН КазССР, сер. хим., 2, 56 (1954).
61. В. М. Х. Захлер, Г. Я. Х. Доргело, Я. Фаренфорст, Р. Я. Х. Воорхеве, см.¹⁹, стр. 355.
62. B. C. Mathur, D. S. Viswanath, J. Catalysis, 32, 1 (1974).
63. A. Gerster, Diss. Doct. techn. Wiss. Eidgenöss. Techn. Hochschule, Zürich, 1969.
64. P. Felix, G. Gut, Chimia, 25, 398 (1971).
65. P. Felix, Diss. Doct. techn. Wiss. Eidgenöss. Techn. Hochschule Zürich, 1972.
66. S. K. Bhattacharyya, J. B. Gulati, Ind. Eng. Chem., 50, 1719 (1958).
67. Ю. И. Пятницкий, Г. И. Голодец, В. М. Воротынцев, Всес. конф. по механизму гетерогенно-катализитических реакций, М., 1974, Препринт 106.
68. J. Herten, G. F. Froment, Ind. Eng. Chem., Proc. Des. Dev., 7, 516 (1968).
69. E. C. Novella, A. E. Benloch, An. Real. soc. esp. y quim., B58, 783, 791 (1962); B59, 669 (1963).
70. C. Carra, P. Beltrame, Chimica e industria (Milano), 46, 1152 (1964).
71. Е. И. Андрейков, Н. Д. Русыянова, Нефтехимия, 13, 695 (1973).
72. Ю. И. Пятницкий, В. М. Воротынцев, Г. И. Голодец, сб. Катализ и катализаторы, 12, «Наукова думка», Киев, 1974, стр. 28.
73. В. М. Воротынцев, Ю. И. Пятницкий, Г. И. Голодец, Теор. и эксп. химия, 9, 770 (1973).
74. Г. Кларк, Д. Беретс, Тр. I Междунар. конгресса по катализу, ИЛ, М., 1960, стр. 236.
75. C. Blejean, P. Boutry, R. Montarnal, C. R. Acad. Sci., C270, 257 (1970).
76. Н. И. Ильченко, Успехи химии, 41, 84 (1972).
77. В. М. Одрик, Автореферат канд. дисс. ИФХ АН УССР, Киев, 1967.
78. D. Vanhove, M. Blanchard, J. Catalysis, 36, 6 (1975).
79. M. Blanchard, D. Vanhove, Bull. Soc. chim. France, 1971, 4134.

80. Е. И. Андрейков, В. В. Скороход, Н. Д. Русыянова, Кинетика и катализ, 14, 1189 (1973).
81. G. L. Simard, J. F. Steger, R. J. Arnott, L. A. Siegel, Ind. Eng. Chem., 47, 1424 (1955).
82. D. Vanhove, M. Blanchard, Bull. Soc. chim. France, 1971, 3291.
83. M. Blanchard, G. Longuet, J. Rivassean, J.-C. Delgrange, Там же, 1973, 3071.
84. T. Vrbaski, W. K. Mathews, J. Catalysis, 5, 125 (1966).
85. Пат. США 2443832 (1948); С. А., 42, 7337 (1948).
86. Е. И. Андрейков, Кинетика и катализ, 15, 1489 (1974).
87. Н. И. Попова, Б. В. Кабакова, Там же, 6, 499 (1965).
88. Т. Г. Скорбилина, Ю. И. Пятницкий, Г. И. Голодец, II Респ. конф. по физ. химии, секция 1, вып. 2, Киев, 1974, стр. 3.
89. Т. Г. Скорбилина, Ю. И. Пятницкий, Г. И. Голодец, Кинетика и катализ, 16, 1207 (1975).
90. Г. К. Боресков, Кинетика и катализ, 14, 7 (1973).
91. Г. П. Петренко, М. М. Дащевский, Ж. прикл. химии, 32, 1126 (1959).
92. И. И. Гейман, И. А. Милман, Э. Е. Дзилома, В. А. Славинская, Изв. ЛатвССР, сер. хим., 311, 458 (1972).
93. Пат. США 3708504; РЖХим., 1973, 22Н247.
94. Пат. США 3597485 (1971); РЖХим., 1972, 6Н222.
95. В. П. Борщенко, Н. М. Бекшенева, Ю. М. Толстов, Нефтехимия, 6, 450 (1966).
96. В. П. Борщенко, Автореферат канд. дисс. ВНИИНефтехим, Уфа, 1967.
97. Б. И. Голованенко, В. П. Борщенко, А. Х. Шарипов, Н. М. Бекшенева, Авт. свид. СССР № 165704 (1964); Бюлл. изобр., 1964, № 23.
98. Н. М. Инджюков, Р. И. Гасанова, Т. М. Касимова, Азерб. хим. ж., 1972, № 3, 75.
99. Е. П. Бабин, В. М. Лозовой, К. Б. Паньковская, Н. А. Горюнова, Н. И. Данилова, Ж. прикл. химии, 46, 598 (1973).
100. А. Х. Шарипов, Там же, 43, 715 (1970).
101. Б. В. Суворов, А. А. Шаповалов, Д. Х. Сембаев, Л. П. Погребная, Вестник АН КазССР, 1966, № 6, 65.
102. А. Х. Шарипов, Нефтепереработка и нефтехимия. Научно-техн. сб., № 6, 30, (1973).
103. Б. В. Суворов, Изв. АН КазССР, сер. хим., 1968, № 4, 50.
104. Швейц. пат. 521162 (1972); РЖХим., 1972, 22Н177.
105. Пат. США 3721683 (1973); РЖХим., 1974, 4Н122.
106. K. A. Shelstad, J. Downie, W. F. Graydon, Canad. J. Chem. Eng., 38, 102 (1960).
107. K. Hirota, K. Kiwata, Bull. Chem. Soc. Japan, 36, 229 (1963).
108. Е. И. Андрейков, Ю. А. Свешникова, Н. Д. Русыянова, Кинетика и катализ, 15, 1207 (1974).
109. Е. И. Андрейков, Ю. А. Свешникова, Н. Д. Русыянова, А. А. Ляпкин, Всес. конф. по физ. химии, М., 1974, Препринт, 108.
110. В. Д. Соколовский, Г. К. Боресков, А. А. Давыдов, А. Г. Аншиц, В. Ф. Ануфриенко, Т. А. Гундризер, Там же, Препринт 100.
111. В. А. Ройтер, Г. П. Корнейчук, В. П. Ушакова, Н. А. Стукановская, Катализическое окисление нафталина, Изд-во АН УССР, Киев, 1963.
112. В. П. Ушакова, Г. П. Корнейчук, В. А. Ройтер, Укр. хим. ж., 23, 310 (1957).
113. В. А. Ройтер, Г. П. Корнейчук, В. П. Стасевич, Н. А. Константинова, Т. Г. Скорбилина, В. Г. Высоченко, сб. Катализ и катализаторы, 7, «Наукова думка», Киев, 1971, стр. 11.
114. А. А. Ляпкин, Н. Д. Русыянова, Е. И. Андрейков, Нефтехимия, 14, 250 (1974).
115. А. А. Ляпкин, Автореферат канд. дисс., Уральский ГУ, Свердловск, 1974.
116. Т. М. Шапринская, Г. П. Корнейчук, В. П. Стасевич, Кинетика и катализ, 11, 139 (1970).
117. В. П. Стасевич, Г. П. Корнейчук, Т. Г. Скорбилина, Т. М. Шапринская, Там же, 10, 1317 (1969).
118. Я. В. Жигайло, З. М. Товбина, В. В. Ракша, И. Т. Чашечникова, Методы исследования катализаторов и катализитич. реакций, 2, Изд-во СО АН СССР, Новосибирск, 1965, стр. 381.
119. Д. А. Гуревич, Фталевый ангидрид, «Химия», М., 1968.
120. Г. А. Александров, О. Я. Полотняк, Кинетика и катализ, 12, 514 (1971).
121. Г. А. Александров, О. Я. Полотняк, Н. И. Нехорошева, Авт. свид. СССР № 368229; РЖХим., 1973, 18Н122; Бюлл. изобрет., № 9, (1973).
122. Ю. Н. Барышников, Г. А. Александров, Г. И. Весновская, Т. Н. Коновалов, ДАН СССР, 200, 336 (1971).
123. Н. Б. Жилина, Автореферат канд. дисс., Уральск. научн. центр АН СССР, Свердловск, 1973.
124. Н. Б. Жилина, Н. Д. Русыянова, Хим. пром-сть, 1973, № 4, 262.
125. Ж. Г. Базарова, Л. Г. Каракчиев, Л. М. Кефели, Кинетика и катализ, 10, 1152 (1969).

126. Ж. Г. Базарова, Г. К. Боресков, А. А. Иванов, Л. Г. Каракчев, Л. Д. Кочкина, Там же, 12, 948 (1971).
127. З. Хеле, А. Мейзель, Там же, 12, 1276 (1971).
128. А. Като, С. Кавадзоэ, С. Исига, Т. Ино, Т. Сэяма, J. Chem. Soc. Japan, Pure Chem. Sec., 91, 843 (1970); РЖХим, 1971, 961097.
129. H. Sasayama, J. Soc. Chem. Ind. Japan, 46, 1225 (1943); С. А., 42, 6788 (1948).
130. B. M. Fabuss, Actes du 2-e Congress Internat. de Catalyse, Ed. Technip, Paris, 1961.
131. С. С. В. Нашр, А. К. Гхощ, А. Н. Басу, А. Лахири, IV Междунар. конгресс по катализу, М., 1968; симпозиум «Механизм и кинетика сложных катализитических реакций», Препринт 21.
132. Е. И. Андрейков, Н. Д. Русыянова, Кинетика и катализ, 10, 722 (1969).
133. Г. А. Куршева, О. Я. Полотнюк, Л. И. Конышева, З. И. Ежкова, Б. Е. Зайцев, Там же, 13, 459 (1972).
134. Е. И. Андрейков, Там же, 12, 776, (1971).
135. Е. И. Андрейков, Н. Д. Русыянова, Ж. физ. химии, 43, 1589 (1969).
136. О. А. Мороцкий, Г. Д. Харлампович, Кинетика и катализ, 8, 912 (1967).
137. М. В. Гофман, А. И. Голуб, Ж. прикл. химии, 28, 507 (1955); 29, 1740 (1956).

Институт физической химии
им. Л. В. Писаржевского АН УССР,
Киев
