

УДК 541.128.13

**ОКИСЛИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ ДЕГИДРОМЕРИЗАЦИИ
И ЦИКЛИЗАЦИИ НЕНАСЫЩЕННЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ
НА ОКИСНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

Э. А. Мамедов

Обзор посвящен сравнительно новому типу гетерогенно-катализитических процессов — окислительным реакциям дегидросочетания и циклизации углеводородов с иенасыщенными связями. Рассмотрены применяющиеся в этих процессах катализаторы и закономерность их подбора. Систематизированы данные по кинетике и механизму реакций. Сформулированы некоторые общие закономерности этого типа процессов и на их основе обсуждена проблема подбора катализаторов.

Библиография — 143 ссылки.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	544
II. Окислительная дегидродимеризация и циклизация олефинов	545
III. Окислительная дегидродимеризация других углеводородов с кратными связями	561
IV. Заключение	563

I. ВВЕДЕНИЕ

Окислительная дегидродимеризация и циклизация ненасыщенных углеводородов является сравнительно новым типом процессов среди большого класса гетерогенно-катализитических реакций, протекающих с участием молекулярного кислорода. Первые сообщения, показавшие принципиальную возможность осуществления этих процессов, появились в патентной литературе в середине шестидесятых годов и сразу же привлекли внимание исследователей.

Интерес к рассматриваемым реакциям определяется возможностью вовлечения в процессы переработки многочисленных углеводородов, обладающих подвижным атомом водорода в α -положении к ненасыщенной связи. Путем направленного каталитического синтеза возможно получение симметричных дегидродимеров, и в ряде случаев — продуктов их последующих превращений, имеющих практическое применение. С помощью этих процессов можно получать, например, диаллил и бензол их пропилена, *n*-ксилол из *изо*-бутена, дibenзил и *транс*-стильбен из толуола, *n*-терфенил из α -метилстиrola.

Проведение реакций в присутствии молекулярного кислорода обеспечивает ряд преимуществ в сравнении с хорошо известными процессами дегидроцикодимеризации¹ и дегидроциклизации² парафинов и олефинов. Благодаря окислению отщепляемого водорода эти реакции экзотермичны, и степень превращения исходного вещества не ограничивается условиями равновесия. Отсутствие коксоотложения обеспечивает стабильную работу катализатора, и, как следствие этого, непрерывность процесса. И, наконец, окислительный вариант реакции характеризуется более узким набором продуктов, что значительно облегчает решение задач выделения и очистки целевых веществ.

Помимо прикладного значения, процессы окислительной дегидродимеризации и циклизации ненасыщенных углеводородов представляют теоретический интерес в качестве дополнительной и удобной модели для приложения и уточнения положений теорий окислительно-восстановительного и кислотно-основного катализа.

Все это вместе взятое стимулировало появление в последнее десятилетие сравнительно большого числа патентов и сообщений, посвященных рассматриваемому типу реакций. Среди них имеются работы обзорного характера³⁻⁵, которые, однако, страдают некоторой неполнотой и односторонностью. В основном в них излагаются составы найденных эмпирическим путем катализаторов и условия проведения реакций окислительной дегидродимеризации и ароматизации низших олефинов. Значительно меньше внимания удалено принципам подбора катализаторов и вопросам механизма протекания реакций, основные сведения по которым получены в самое последнее время. Не обсуждены также занимаемое реакциями дегидросочетания положение среди других процессов окислительного гетерогенного катализа и границы применимости для них частных закономерностей, накопленных для реакций полного и парциального окисления углеводородов. Устранение этих пробелов входило в задачи настоящего обзора, составленного на основе опубликованных за последние 10—12 лет работ.

II. ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕГИДРОМЕРИЗАЦИЯ И ЦИКЛИЗАЦИЯ ОЛЕФИНОВ

Основными продуктами окислительной дегидродимеризации и ароматизации пропилена являются гексадиен-1,5 и бензол, а изобутилена — 2,5-диметилгексадиен-1,5 и *n*-ксилол. Это отличие от хорошо исследованных реакций парциального окисления пропилена и изобутилена в соответствующие ненасыщенные альдегиды и кислоты и окислительного дегидрирования *n*-бутиленов и *изо*-амилена в дивинил и изопрен вызвано различиями в составах применяемых катализаторов.

1. Катализаторы процесса

В табл. 1 приведены известные катализаторы реакций окислительной дегидродимеризации и циклизации олефинов. Подавляющее большинство из них представляет собой окислы металлов. Использование для этих целей благородных металлов, например серебра^{6, 7} и палладия⁸, не получило развития из-за их дороговизны и отсутствия существенных преимуществ перед окисными катализаторами. Проведение процесса в присутствии расплавов таких металлов, как висмут, олово⁹ или расплавов солей типа иодистого лития¹⁰, затруднительно по целому ряду причин технологического порядка.

Простые окислы металлов, как правило, малоэффективны в отношении образования диолефиновых и ароматических углеводородов. Среди большого числа исследованных в¹¹ образцов сравнительно селективными в реакции окислительной дегидроароматизации пропилена являются окислы висмута, кадмия, цинка и олова. Аналогичные данные приведены для окиси висмута в работах^{12, 13}. Селективность по целевым продуктам на указанном контакте достигает 60% при степени превращения исходного олефина 28%. Относительно избирательны также окислы индия и таллия¹⁴ в условиях большого избытка олефина в исходной смеси. На этих катализаторах суммарная селективность по диаллилу и бензолу

ТАБЛИЦА 1

Катализаторы окислительной дегидродимеризации и ароматизации олефинов

546

Катализатор	Способ приготовления катализатора	Условия реакции *	Коэффициент олефин-на, %	Селективность, %		Ссылки
				по диолефину **	по ароматическим продуктам	
Металлическое Ag с добавками окислов щелочноземельных металлов	Разложение в токе воздуха при 220° нанесенного из водной суспензии углекислого серебра	500°; C ₃ H ₆ :O ₂ =39:1; t _k =0,56 сек	1,1	61,9	—	6,7
Металлические Bi, Sn и их сплавы в жидком состоянии	—	593°; C ₃ H ₆ :воздух=1:2; t _k =0,2—3 сек	16,6	22,4	54,4	9
Расплавленная смесь 98% LiI+2LiOH	—	480°; изо-C ₄ H ₈ :O ₂ =4,2:10; t _k =0,1—5 сек	36,5	—	68,8	10
Оксись висмута	Разложение гидроокиси при 550° в течение 24 час	575°; C ₃ H ₆ :воздух:He=2:5:10, t _k =2,1 сек	28,5	57,0	5,4	12, 13
Оксись индия	Разложение гидроокиси при 560°	480°; C ₃ H ₆ :O ₂ =5:1 t _k =1,2 сек	—	22,6	40	14
Оксись таллия	Разложение при 500° гидроокиси, осажденной из раствора нитрата гидроокисью натрия	520°; C ₃ H ₆ :O ₂ =10:1 t _k =4 сек	—	78,0	—	14
Оксись свинца, нанесенная на Al ₂ O ₃	Многократное пропитывание носителя в вакууме раствором азотнокислой соли, прокаливание при 700°	493°; C ₃ H ₆ :O ₂ =15,7:1; давление 3,2 атм, t _k =0,04 сек	5,6	76	—	15, 16
Висмут-оловянный катализатор Bi : Sn=(1—9) : (9—1) (лучше 1:1)	Прокаливание смеси индивидуальных окислов при 540° в течение 16 час	470°; C ₃ H ₆ :O ₂ =1,4:1; t _k =3 сек	24,5	—	61,5	19, 20
Висмут-оловянный катализатор Bi : Sn=2:3	Прокаливание смеси азотнокислого висмута и двуокиси олова при 750° в течение 28 час	575°; C ₃ H ₆ :воздух:He=2:5:10, t _k =1,1 сек	18	24,2	27,5	22
Висмут-фосфорный катализатор Bi : P=2:1	Осаждение из подкисленного раствора азотнокислого висмута фосфатов аммония, сушка и прокаливание при 500°	500°; C ₃ H ₆ :O ₂ =1:1,6; t _k =1,0 г·сек/мл	85,8	—	44,9	25
Висмут-фосфорный катализатор Bi : P=2:1 с добавкой 0,6% Na ₂ O	Совместное осаждение при pH=6; прокаливание высущенного осадка при 600°	550°; C ₃ H ₆ :O ₂ =5,6:1; t _k =0,36 сек	6,9	47	—	28
Висмут-титановый контакт Bi : Ti=1:1	Прокаливание смеси окислов	550°; C ₃ H ₆ :O ₂ :N ₂ =1:2:8,1; t _k =2,0 г·сек/мл	81,9	—	29,1	11, 30

Э. А. Мамедов

Висмут-титановый катализатор Bi : Ti = 4 : 3	Прокаливание при 750° смеси нитрата висмута и окиси титана	575°; C ₃ H ₆ : воздух : He = 2 : 5 : 10; t _к = 1,2 сек	20,2	26,8	24,6	22
Висмут-титановый катализатор Bi : Ti = 2 : 1	Выпаривание раствора нитрата висмута и двуокиси титана в разбавленной азотной кислоте, сушка и прокаливание при 500°	575°; C ₃ H ₆ : воздух : He = 2 : 5 : 10; t _к = 2,1	22,0	38,4	17,5	13
Висмут-цинковый катализатор Bi : Zn = (1—3) : (3—1)	Прокаливание смеси нитрата висмута и ацетата цинка при 600° в течение 4 час	585°; C ₃ H ₆ : O ₂ = 5,6 : 1; t _к = 0,36 сек	3,3	58,5	—	23
Смесь окислов висмута и индия на носителе Bi : In = 7 : 3	—	500°; изо-C ₄ H ₈ : O ₂ = 1 : (0,3—1); t _к = 1÷15 сек	26,2	10,5	50,3	33
Висмут-сурьмяный катализатор Bi : Sb = 1 : 1	Прокаливание смеси окислов на воздухе при 600° в течение 4 час	585°; C ₃ H ₆ : O ₂ = 5,6 : 1; t _к = 36 сек	10,0	50,0	—	23
Окислы висмута и сурьмы на носителе, промотированные окислами Na, Cu или Zr	—	420°; изо-C ₄ H ₈ : O ₂ = 4 : 1; t _к = 0,45 сек	32,0	65,0	—	34
Висмут-никелевый катализатор Bi : Ni = 1 : 1	Смешение и прокаливание индивидуальных окислов при 540°	470°; C ₃ H ₆ : воздух : H ₂ O = 1 : 4 : 3; t _к = 7,5 сек	51,2	25,3	46,5	35
Висмут-медный катализатор Bi : Cu = 1 : 1	Прокаливание предварительно увлажненной смеси окислов при 540°	470°; изо-C ₄ H ₈ : воздух : H ₂ O = 1 : 4 : 3; t _к = 7,5 сек	51,5	30,5	45,6	35
Висмут-железный катализатор Bi : Fe = 1 : 1	Разложение смеси нитратов висмута и железа	575°; C ₃ H ₆ : воздух : He = 2 : 5 : 10; t _к = 1,1 сек	16,1	20,7	14,6	22
Висмут-железный катализатор Bi : Fe = 2 : 1	Прокаливание смеси окислов при 600—700° в течение 4 час	586°; C ₃ H ₈ : O ₂ = 5; 7 : 1; t _к = 0,36 сек	6,8	49,0	9,8	36
Висмут-кадмиевый катализатор Bi : Cd = 5 : 3,5, с добавками окислов свинца и магния	Прокаливание увлажненной и высушеннной смеси окислов при 540° в течение 16 час	500°; C ₃ H ₆ (изо-C ₄ H ₈) : воздух : H ₂ O = 1 : 8 : 2; t _к = 4,3 сек	20,0 (17,0)	— (56,3)	55,2 (56,3)	37
Нанесенная на алунд окись висмута с добавками 2,8% K ₂ O	Последовательное пропитывание носителя растворами азотнокислого висмута и едкого кали, высушивание при 120° и прокаливание при 550°	550°; C ₃ H ₆ : O ₂ : N ₂ = 10,8 : 1 : 71,5	12,0	77,0	—	44
Висмут-циркониевый катализатор Bi : Zr = 2 : 3	Разложение смеси азотнокислого висмута и окиси циркония	575°; C ₃ H ₆ : воздух : He = 2 : 5 : 10; t _к = 1,1 сек	18,0	28,0	14,8	22
Висмут-ниобиевый катализатор Bi : Nb = 1 : 1	Прокаливание смеси нитрата висмута с окисью ниobia	575°; C ₃ H ₆ : воздух : He = 2 : 5 : 10; t _к = 2,1 сек	2,6	28,2	27,8	13
Висмут-вольфрамовый катализатор Bi : W = 2 : 1	Прокаливание смеси азотнокислого висмута и вольфрамового ангидрида	575°; C ₃ H ₆ : воздух — He = 2 : 5 : 10; t _к = 2,1 сек	14,4	6,1	19,9	13

ТАБЛИЦА 1 (окончание)

Катализатор	Способ приготовления катализатора	Условия реакции *	Конверсия олефина, %	Селективность, %		Ссылки
				по диолефину **	по ароматическим продуктам	
Арсенат висмута BiAsO_4 (моназит)	Выпаривание смеси растворов нитрата висмута и аммонийной соли окисикислоты с последующим прокаливанием	$500^\circ; \text{C}_3\text{H}_6 : \text{O}_2 : \text{N}_2 = 1 : 2 : 8,1; t_{\text{к}} = 2 \text{ г}\cdot\text{сек}/\text{мл}$	69	—	33,8	11, 30
Сернокислый висмутил $(\text{BiO})_2\text{SO}_4$	Разложение сернокислого висмута на воздухе при 600°	$500^\circ; \text{C}_3\text{H}_6 : \text{O}_2 : \text{N}_2 = 1 : 2 : 8,1; t_{\text{к}} = 2 \text{ г}\cdot\text{сек}/\text{мл}$	61	—	10,1	11, 30
Окислы марганца и натрия $\text{Mn} : \text{Na} = 1 : 2$ на носителях $\text{Al}_2\text{O}_3, \text{SiC}$, алюмосиликат	Сплавление двуокиси марганца с окислями металлов Ia и IIa групп или разложение смеси солей типа ацетатов, оксалатов, формиатов	$638^\circ; \text{C}_3\text{H}_6 : \text{O}_2 = 1 : 1; t_{\text{к}} = 0,05 \text{ сек}$	—	54,5	—	47, 48
Смесь окислов марганца и натрия $\text{Mn} : \text{Na} = 1, 2, 3$ на окиси алюминия	Пропитывание носителя растворами ацетатов марганца и натрия	$627^\circ; \text{C}_3\text{H}_6 : \text{O}_2 = 4 : 1; t_{\text{к}} = 0,1\text{--}5 \text{ сек}$ в газовую фазу вводится HBr	9,0	7,4	46,6	49
Олово-кадмийевый катализатор $\text{Sn} : \text{Cd} = 0,33 : 1$	Выпаривание смеси окиси кадмия и раствора металлического олова в азотной кислоте, прокаливание осадков при 400° в течение 6 час	$570^\circ; \text{изо-}\text{C}_4\text{H}_8 : \text{O}_2 = 1 : 2; t_{\text{к}} = 3 \text{ сек}$	62,5	13,4	65,5	50
Нанесенный на опоку палладий-диметилсульфоксидный комплекс	Пропитывание носителя раствором $\text{DMCO K[Pd(ДМСО)Cl}_2]$ и кислым водным раствором PdCl_2	$500^\circ; \text{C}_3\text{H}_6 : \text{O}_2 = 1 : 1$	58,2	75,6	11,0	51, 52

* Здесь $t_{\text{к}}$ — время реакции.

** Под диолефином следует понимать гексадиен-1,5 в случае окисления пропилена и 2,5-димено-гексадиен-1,5 при окислении изобутена.

*** Основным ароматическим продуктом превращения пропилена является бензол, изобутилена — *n*-ксиол.

составляет 60—80% при конверсии пропилена менее одного процента. Близкими показателями характеризуется и окись свинца^{15—17}.

Почти все упомянутые индивидуальные окислы при сравнительно высокой избирательности обладают низкой активностью. Для окислов свинца и таллия характерна к тому же неустойчивость активности, обусловленная восстановлением окиси свинца до неактивного металла¹⁷ и летучестью образующихся в процессе катализа соединений одновалентного таллия¹⁸. Более активны в окислительных реакциях дегидромеризации и ароматизации низших олефинов бикомпонентные окисные системы. Самую многочисленную группу образуют контакты на основе окиси висмута. Эффективными являются сочетания последней с окислами олова^{19—24}, фосфора^{25—29}, титана^{13, 22, 30, 31}, цинка^{23, 32}, индия³³, сурьмы^{23, 34}, никеля³⁵, меди^{34, 35}, железа^{22, 35, 36}, кадмия^{30, 37}, свинца³⁷, марганца³⁸ и ряда других металлов.

Повышенная активность сложных окислов в сравнении с простыми связана, по-видимому, с образованием определенных каталитически активных соединений. При исследовании фазового состава висмут-оловянных^{39—41}, висмут-железных³⁶ и висмут-титановых⁴² окисных катализаторов обнаружено существование в них пиростанината ($\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$), ортоферрита (BiFeO_3) и пиротитаната ($\text{Bi}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$) висмута соответственно. Примерно в этих же областях соотношений элементов катализаторы обладают максимальной активностью. Из приведенных на рис. 1 данных работы⁴¹ видно, что скорость и избирательность образования продуктов реакций окислительной дегидромеризации и ароматизации пропилена на висмут-оловянных катализаторах изменяются симбатно с содержанием в них фазы $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$. Аналогичная зависимость установлена также для образцов с одинаковым соотношением висмута и олова, полученных разными методами и, как следствие этого, отличающихся по фазовому составу⁴³.

При введении в состав окиси висмута окислов других металлов часто помимо повышения общей активности наблюдается изменение состава продуктов реакции. Так, при использовании в качестве второго компонента катализатора окиси цинка³², двуокиси олова⁴⁰ и окиси индия³³ существенно возрастает доля ароматических углеводородов по сравнению с индивидуальной окисью висмута, в присутствии которой основным продуктом реакции является диолефиновый углеводород.

Заметное повышение селективности висмутсодержащих катализаторов в реакциях дегидромеризации и ароматизации олефинов вызывают небольшие добавки окислов щелочных металлов^{24, 28, 34, 44, 45}. Так, по данным работы⁴⁴ введение в состав нанесенной окиси висмута 2,8% окиси калия приводит к повышению избирательности по гексадиену-1,5 с 70 до 77% при одинаковой степени превращения пропилена. Аналогичным образом влияют малые количества окислов щелочных металлов на каталитические свойства двуокиси олова^{11, 30}. Как видно из рис. 2, максимальная селективность образования бензола наблюдается при содержании 5 at.% окиси натрия в составе двуокиси олова. При этих количествах окись натрия равномерно диспергирована на поверхности двуокиси олова и не образует с ней химического соединения⁵. При содержаниях же более 5 at.% нарушается равномерность распределения и происходит образование соединения Na_2SnO_3 , совершенно неактивного в окислительном превращении пропилена⁵. По этой же причине, по-видимому, висмутат натрия при достаточно высокой избирательности характеризуется низкой в сравнении с окисью висмута активностью⁴⁶.

Завершая краткое рассмотрение висмутсодержащих окисных катализаторов, необходимо заметить, что введение в состав окиси висмута

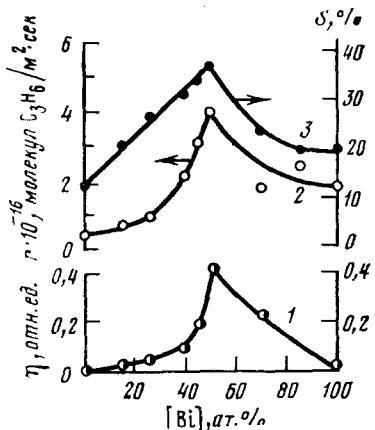


Рис. 1

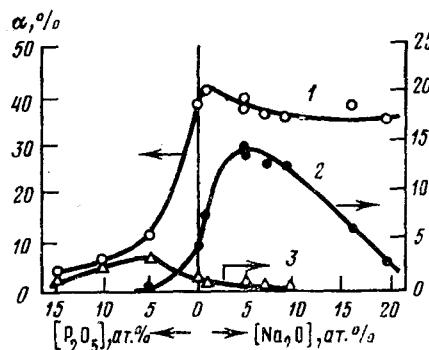


Рис. 2

Рис. 1. Влияние состава висмут-оловянных окисных катализаторов на относительное содержание η в них фазы $Bi_2Sn_2O_7$ (1), скорость r (2) и селективность S (3) суммарного образования дияллина и бензола⁴¹

Рис. 2. Промотирующее влияние окислов натрия и фосфора на катализитические свойства двуокиси олова: 1, 2 и 3 — степень конверсии α -пропилена в углекислый газ, бензол и акролеин соответственно¹¹

соединений циркония²², ниobia¹³, вольфрама¹³, мышьяка^{11, 30}, серы¹¹, алюминия³⁰ не приводит к существенному улучшению, а в некоторых случаях даже ухудшает ее катализитические свойства.

Из других окисных систем следует отметить натрий-марганцевую⁴⁷⁻⁴⁹. При удовлетворительной избирательности по продуктам оксидегидродимеризации и ароматизации (50—55%) эти катализаторы характеризуются низкой активностью даже при высоких температурах: при 627° конверсия пропилена на них не превышает 5—10%. Более активна олово-кадмиевая система⁵⁰. Так, на окисном катализаторе состава $Sn/Cd=0,4$ конверсия изо-бутилена достигает 65—67% при селективности образования *n*-ксилола 58—65%.

Известны попытки использования в реакции окислительной дегидротермической пропилена «гетерогенизованных» металлокомплексных катализаторов^{51, 52}. Показано, что в присутствии нанесенных на природный кремнистый минерал палладий- и железосодержащих комплексов дияллил и бензол образуются при более низких температурах (200—300°) и в больших количествах, чем в случае окиси висмута. Однако здесь предстоит решить проблему, связанную с устойчивостью активности такого рода катализаторов.

В ряде патентов⁵³⁻⁵⁶ предлагается проводить процессы в отсутствие газообразного кислорода и связывать отщепляемый при дегидротермации и ароматизации водород олефина кислородом окисла, т. е. использовать катализатор в качестве окислителя. Отнесение подобного варианта проведения процесса к окислительным гетерогенно-катализитическим реакциям и проведение четкой границы между ним и процессами дегидроциклогидермизации¹ представляется затруднительным. Поэтому в настоящем обзоре рассмотрены лишь процессы, осуществляемые в присутствии молекулярного кислорода.

Таким образом, из изложенного выше можно сделать вывод, что катализаторы окислительных процессов дегидротермации и ароматизации олефинов по своему качественному составу заметно отличаются от

известных катализаторов парциального окисления, содержащих, как правило, в своем составе окисные соединения молибдена, вольфрама, ванадия, сурьмы, мышьяка, теллура. С этих позиций выглядит неожиданным сообщение⁵⁷ об активности в реакции дегидродимеризации уран-сурьмяного катализатора, весьма эффективного в процессах парциального окисления и окислительного дегидрирования олефинов^{58, 59}.

2. Некоторые закономерности подбора катализаторов

Известно^{60–62}, что каталитическая активность большого числа простых и сложных окислов в отношении полного окисления углеводородов определяется энергией связи поверхностного кислорода — чем меньше прочность связи, тем выше скорость окисления. Сложнее обстоит дело в случае процессов парциального окисления, для которых важнейшей характеристикой является избирательность по определенному веществу. Для ряда реакций показано^{60, 63, 64}, что селективность по продуктам мягкого окисления растет с увеличением энергии связи кислород — катализатор.

Попытка проверить возможность существования такого рода корреляций для реакций оксидегидроароматизации пропилена предпринята в работе¹¹. Автор в качестве меры прочности связи кислорода в индивидуальных окислах использовал теплоты их образования. При сопоставлении этих величин со скоростями глубокого и мягкого (акролеин + бензол) окислительного превращения пропилена оказалось, что окислы распадаются на две группы, различающиеся, по мнению автора, типом протекающего на них изотопного обмена кислорода. Это обстоятельство, а также большой разброс точек вызваны, по-видимому, тем, что теплоты образования окислов характеризуют объемные, а не поверхностные их свойства. Более корректно для этих целей использовать теплоты десорбции равновесного кислорода⁶⁵ или скорости гомомолекулярного изотопного обмена кислорода⁶⁶. В последнем случае, как видно из рис. 3, исчезает деление окислов на две группы, и корреляция получается более четкой.

Из рис. 3 видно также, что каталитическая активность в отношении парциального окисления возрастает с увеличением подвижности кислорода поверхности слабее, чем это наблюдается для полного окисления. Как следствие этого, селективность суммарного образования акролеина и бензола снижается с уменьшением прочности связи кислорода с катализатором. Возможно, эта зависимость вызвана тем, что в лимитирующй стадии полного окисления разрывается большое число связей кислород — катализатор, чем при дегидроароматизации, как это объясняется в случае процессов глубокого и мягкого окисления углеводородов^{67, 68}.

Проверка выполнимости указанных корреляций для сложных окисных катализаторов оксидегидродимеризации олефинов в настоящее время затруднительна из-за отсутствия для них данных по энергиям связи поверхностного кислорода. В пользу возможности существования таких корреляций могут служить результаты сопоставления представленных на рис. 4 зависимостей каталитической активности и энергии связи кислорода от степени восстановления висмут-оловянного контакта⁶⁹. Видно, что удаление с поверхности слабосвязанного кислорода в процессе катализа приводит к уменьшению избирательности полного окисления и к возрастанию селективности по диалилу — продукту мягкого превращения пропилена.

Важным представляется также вопрос, каким образом прочность связи кислорода с катализатором влияет на скорость парциального окисле-

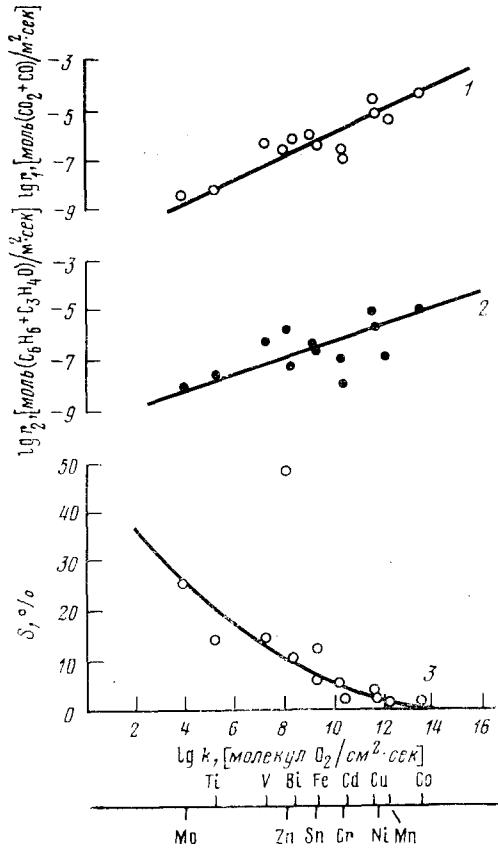


Рис. 3

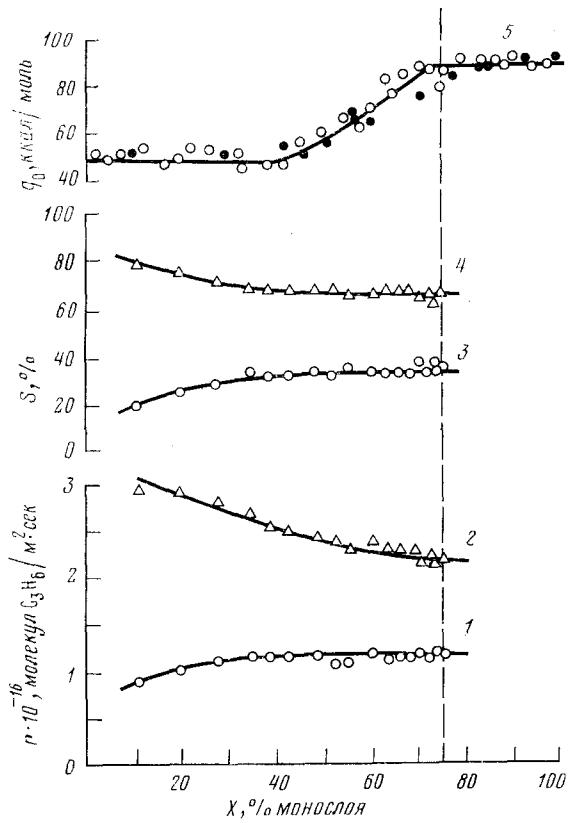


Рис. 4

Рис. 3. Зависимости скорости полного окисления r_1 (1), скорости r_2 (2) и селективности S (3) алильного окисления пропилена¹¹ на простых окислах от подвижности поверхностного кислорода, т. е. от константы скорости гомомолекулярного обмена кислорода k^{102}

Рис. 4. Влияние степени восстановленности поверхности X висмут-оловянного окисного катализатора на скорость r и селективности S образования диаллила (1, 3) и CO_2 (2, 4) и на энергию связи кислорода q_0 (5). Пунктирной линией показано стационарное состояние катализатора⁶⁹

ТАБЛИЦА 2

Селективность в реакциях алильного окисления пропилена и кислотная сила висмутсодержащих катализаторов (500° ; $[C_3H_6] = 9$ об. %, $[O_2] = 18$ об. %; условное время контакта 1,0 г·сек/мл)³⁰

Катализатор	Селективность, %		Кислотная сила, H_Θ
	бензол	акролеин	
$2Bi_2O_3 \cdot P_2O_5$	49,0	0	+7,1÷+6,8
$BiAsO_4$	33,8	5,8	+6,8÷+4,0
$BiPO_4$ (высокотемпературная форма)	26,9	6,6	+6,8÷+4,0
$Bi_2O_3 \cdot 2TiO_2$	18,0	0,3	+7,1÷+6,8
$(BiO)_2SO_4$	10,1	4,0	+6,8÷+4,0
$BiPO_4$ (моноситовая форма)	9,1	38,6	+1,5÷-3,0
$(BiO)_2MoO_4$	0	66,1	+3,3÷+1,5
$Bi(BiO)(MoO_4)_2$	0	91,7	+1,5÷-3,0
$Bi_2(MoO_4)_3$	0	94,9	+1,5÷-3,0

ния олефинов в ненасыщенные альдегиды, с одной стороны, и на скорость дегидродимеризации — с другой. Однако связь между этими величинами до настоящего времени не выявлена. Не исключено, что в этих реакциях участвуют разные формы поверхностного кислорода.

Более подробно изучена зависимость направления окислительного превращения олефинов от кислотно-основных свойств катализатора. Для большого числа простых¹¹ и содержащих висмут³⁰, цинк⁷⁰, кадмий⁷⁰ и олово⁷¹ бинарных окислов установлено, что с ростом кислотности контакта происходит уменьшение скорости и избирательности образования продуктов дегидродимеризации и ароматизации пропилена и увеличение выхода акролеина. При этом в качестве характеристики кислотных свойств использованы электроотрицательность катионов металлов^{11, 70}, найденные методом титрования *n*-бутиламином значения силы кислотных центров^{30, 72}, а также активность в реакции изомеризации двойной связи в бутене-1⁷¹. В табл. 2 приведены для примера данные работы³⁰, позволяющие проследить указанную связь между избирательностью в реакциях оксидегидроароматизации и парциального окисления пропилена и кислотностью, определенной с индикаторами Гаммета, для висмутсодержащих окисных катализаторов.

Наличие этой общей закономерности дает возможность путем промоторования катализатора окислами разной природы регулировать его кислотно-основные и, следовательно, каталитические свойства; это наглядно иллюстрируется рис. 2. Введение в состав двуокиси олова окисла щелочного металла в количествах, обеспечивающих гомогенность системы, приводит к повышению избирательности процесса оксидегидроциклизации пропилена, в то время как добавки окисла с кислотными свойствами (P_2O_5) подавляют протекание этой реакции и стимулируют парциальное окисление олефина в альдегид.

При объяснении корреляции между избирательностью и кислотностью предполагается^{5, 30}, что оксидегидродимеризация пропилена протекает, подобно окислению в акролеин, через промежуточное алильное соединение, которое либо заряжено слабо положительно, либо нейтрально. Тогда на «кислотном» адсорбционном месте, рассматриваемом как кислота Льюиса, вследствие локализации на нем электрона алильного радикала последний становится подобным катиону и чувствительным к присоединению аниона кислорода. На местах с меньшей кислотной силой промежуточные соединения имеют более «радикальный вид», что

благоприятствует их димеризации. В рамках этой гипотезы рассмотренный выше промотирующий эффект основных и кислых окислов на катализические свойства двуокиси олова объясняется изменением электронного состояния центра адсорбции (Sn^{4+}) олефина через связь $\text{Sn}^{4+}-\text{O}^{2-}-\text{M}^{n+}$ по принципу выравнивания электроотрицательности¹¹.

Одновременно с изменением электронного состояния аллильного фрагмента в зависимости от электроотрицательности адсорбционного центра может, по-видимому, меняться и прочность его связи с поверхностью катализатора^{70–72}. На образцах с пониженной кислотностью следует ожидать меньшей прочности связи и повышенной подвижности аллильных радикалов, что увеличивает вероятность их рекомбинации. И наоборот, уочно связанного с поверхностью аллильного соединения больше шансов превратиться в акролеин или в продукты полного окисления.

В качестве относительной меры прочности связи олефин — катализатор предлагается использовать активность катализатора в тестовой реакции миграции двойной связи в бутене-1⁷³. Это можно делать, если изомеризация осуществляется с участием аprotонных центров (отношение образующихся *цик*- и *транс*-изомеров бутена-2 должно быть равным двум⁷⁴) в близком к окислительному катализу режиме⁷⁵. При соблюдении этих условий в работе⁷¹ удалось показать, что с усилением изомеризующей способности катализатора, и следовательно, с упрочнением связи с ним адсорбированного олефина уменьшается скорость дегидродимеризации и возрастает скорость парциального окисления пропилена; данные этой работы приведены на рис. 5.

Для однозначной проверки изложенных соображений следует проводить сопоставление избирательности не с общей кислотностью, как это сделано в упомянутых выше работах, а с кислотностью определенного типа, в частности с силой и концентрацией кислотных центров Льюиса. Однако известные в настоящее время методы определения кислотности поверхности окислов⁷⁶ не позволяют надежно решить эту задачу. К тому же определяемые традиционными способами титрования и адсорбции оснований показатели кислотности отвечают условиям, весьма далеким от условий протекания катализических реакций.

Таким образом, изложенные закономерности свидетельствуют о том, что катализаторы окислительной дегидродимеризации олефинов должны обладать слабоосновными свойствами, обеспечивающими умеренную прочность связи аллильных комплексов с поверхностью контакта и достаточную их подвижность. Помимо этого в составе катализаторов должны отсутствовать компоненты, ответственные за окисление указанных комплексов в ненасыщенные альдегиды. В роли последних, как показано в работе⁷⁷, выступают высокозарядные ионы таких электроотрицательных элементов, как молибден, вольфрам, ванадий, теллур, сурьма и др.

Этим двум требованиям удовлетворяют окислы непереходных элементов, расположенных в левой нижней части периодической системы элементов. К ним относятся цинк, галлий, кадмий, индий, олово, таллий, свинец, висмут и др. (цинк и кадмий обычно рассматривают как непереходные элементы, так как они фактически не проявляют переменной валентности и не образуют соединений, в которых *d*-слой был бы незаполненным⁷⁸). Окислы всех этих элементов обладают слабоосновными или амфотерными свойствами и в разной степени активны в реакциях окислительной дегидродимеризации и ароматизации низших олефинов. Значительная часть из них характеризуется также, согласно⁷⁹, близкой к оптимальной нуклеофильностью кислорода, необходимой для отрыва протона от олефина и образования аллильного комплекса. Граница по-

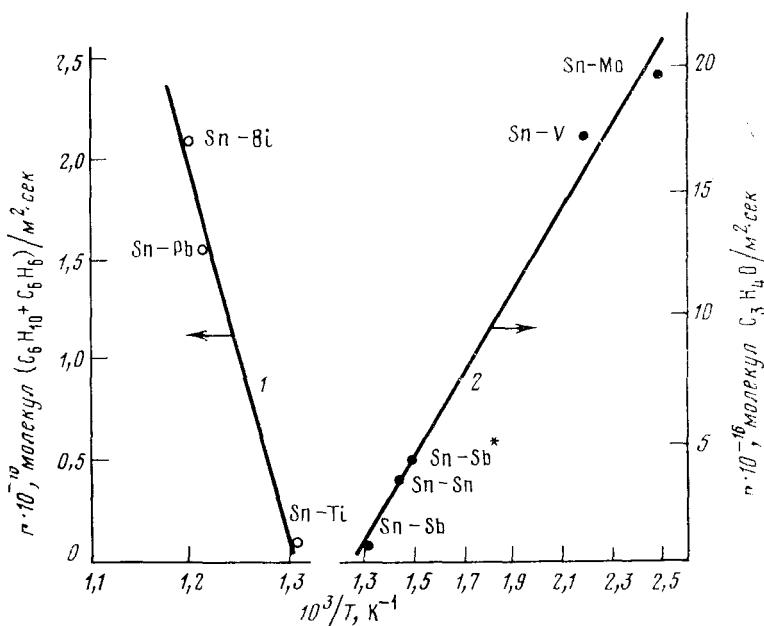


Рис. 5. Зависимости скоростей образования r суммы диаллила и бензола (1) и акролеина (2) от изомеризующей способности оловосодержащих окисных катализаторов (от обратной температуры $1/T$ достижения заданной скорости изомеризации бутено-1)⁷¹

тенцициально активных в рассматриваемых процессах элементов проходит по диагонали через алюминий, германий, сурьму и полоний. На индивидуальной четырехокиси сурьмы⁸⁰ и некоторых сурьмусодержащих окисных катализаторах^{57, 81} основным продуктом окислительного превращения пропилена является уже акролеин, а диаллил и бензол образуются в меньших количествах.

Что касается окислов щелочных и щелочноземельных металлов, то они оказывают положительное влияние на избирательность процессов при введении их в небольших количествах в состав катализаторов.

Значительная часть окислов перечисленных выше элементов входит также в круг катализаторов, рекомендуемых Триммом^{82, 83}. При этом автор исходил из предположения, что образование диаллила происходит путем димеризации двух аллильных радикалов, связанных с одним и тем же ионом металла, для которого характерны валентные состояния, различающиеся на две единицы заряда.

3. Кинетика и механизм реакций

В литературе известно относительно небольшое число работ, посвященных изучению кинетических закономерностей и некоторых вопросов механизма окислительного превращения низших олефинов в диолефиноевые и ароматические углеводороды.

Проведены кинетические исследования оксидегидродимеризации пропилена на индивидуальных окислах таллия¹⁸ и индия⁸⁴. При малых степенях конверсии углеводорода основными продуктами являются гексадиен-1,5 и углекислый газ, а на окси индия наблюдается также образование акролеина. В этих условиях скорости образования диаллила и CO_2

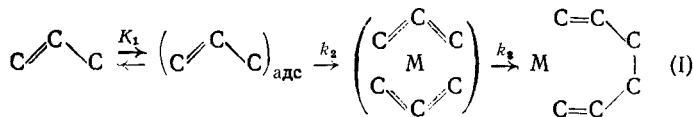
пропорциональны концентрациям пропилена и кислорода в степенях 0,4—0,5 и тормозятся диаллилом и акролеином.

Полученные кинетические данные авторы^{18, 84} описали уравнениями Лэнгмюра — Хиншельвуда. Согласно принятой ими модели, лимитирующей скорость процесса стадией является образование гексадиена путем взаимодействия адсорбированных на поверхности двух молекул пропилена и диссоциированного кислорода. Причем пропилен, диаллил и акролеин адсорбируются конкурентно на одних и тех же местах, а кислород — на других. Каталитическими центрами являются трехвалентные ионы таллия или индия, способные к образованию π-комплексов с олефином.

При окислительном превращении изо-бутилена в 2,5-диметилгексадиен-1,5 на той же самой окиси индия установлены первый порядок реакции по олефину и дробный (0,8) — по кислороду^{85, 86}. Этот результат, а также слабая адсорбция изо-бутилена на катализаторе заставили авторов предположить, что в случае изо-бутилена две молекулы последнего взаимодействуют из газовой фазы с диссоциативно адсорбированным кислородом. В остальном же схема механизма реакции не отличается от принятой для случая с пропиленом.

Отдельные кинетические параметры рассматриваемых реакций определены для ряда висмутсодержащих катализаторов. Так, на простой окиси висмута скорость дегидродимеризации пропилена прямо пропорциональна парциальному давлению углеводорода и не зависит от концентрации кислорода⁴². Первые порядки по пропилену установлены также для висмут-железного⁸⁷ и висмут-оловянного³⁹ окисных катализаторов. Для последнего обнаружен первый порядок реализации и по кислороду.

Более подробно кинетика процесса на висмут-оловянном катализаторе изучена в⁸⁸. В этой работе окислительная дегидродимеризация олефинов C₃—C₄ исследована в условиях, когда продуктами являются параллельно образующиеся дегидродимеры и углекислый газ. Найдено, что скорость димеризации пропорциональна парциальному давлению углеводорода в степени 1,5—2,0 и не зависит от содержания кислорода в смеси. Для глубокого окисления установлены близкий к единице порядок по олефину и дробный (~0,5) — по кислороду. Результаты кинетических измерений авторы⁸⁸ истолковывают, как и в работе⁸⁴, в рамках схемы Лэнгмюра — Хиншельвуда для идеального адсорбированного слоя. Предполагается, что при адсорбции олефина образуется π-комплекс, который слабо взаимодействует с атомом водорода, находящимся в α- положении к ненасыщенной связи с расположенным вблизи от него атомом кислорода на поверхности катализатора. Затем происходит отрыв этого водорода и образование комплекса иона металла с двумя аллильными радикалами по схеме:



Близкий к двум порядок по олефину и антибатная зависимость константы скорости реакции от энергии разрыва связи C—H олефина в аллильном положении (рис. 6) заставили авторов предположить, что лимитирующей является стадия поверхностной димеризации (k_2). Вытекающее из этой схемы кинетическое уравнение

$$r_{C_3H_6} = k_2 \left(\frac{K_1 p_{C_3H_6}}{1 + K_1 p_{C_3H_6}} \right)^2 \quad (1)$$

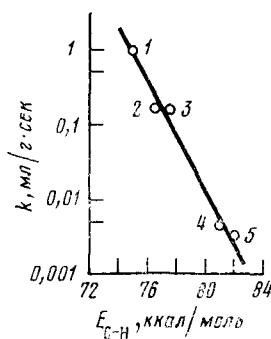


Рис. 6

Рис. 6. Зависимость константы скорости оксидегидролимеризации олефинов k от энергии разрыва E связи С—Н в метильной группе: 1 — бутен-1, 2 — цис-бутен-2, 3 — транс-бутен-2, 4 — изобутен, 5 — пропилен⁸⁸

Рис. 7. Зависимости скорости образования диаллила r от парциальных давлений p пропилена (a) и кислорода (b) при 450 (1), 485 (2), 500 (3) и 530° (4). Сплошные кривые рассчитаны по уравнению (2), точки — эксперимент⁸⁹

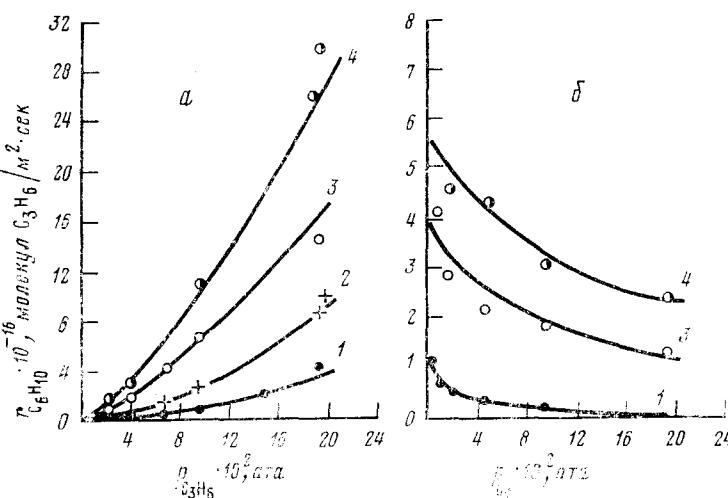
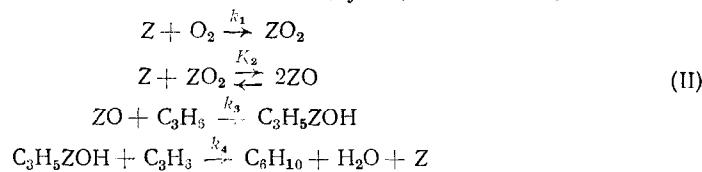


Рис. 7

удовлетворительно описывает экспериментальные данные, полученные на двух образцах висмут-оловянного катализатора. Энергия активации процесса на высокоселективном образце на 20 ккал/моль ниже, чем на низкоселективном, что связывается с наличием на поверхности первого более активных центров аллил-водородного расщепления пропилена⁵.

Значительно отличающиеся кинетические характеристики реакции окислительной дегидролимеризации пропилена на висмут-оловянном окисном катализаторе получены недавно в работе⁸⁹. Прежде всего, это приведенная на рис. 7б отрицательная зависимость скорости образования диаллила от парциального давления кислорода в реакционной смеси. Во-вторых, обнаружено, что с ростом температуры наблюдается заметное уменьшение значения порядка реакции по олефину (от 2,0 при 450° до 1,2 при 530°). Возможно, расхождения с данными⁸⁸ вызваны существенными различиями в способах приготовления образцов, часто определяющих фазовый состав и поверхностные свойства катализатора.

Найденные зависимости объясняются следующей схемой⁸⁹:



(Здесь Z обозначает восстановленное место на поверхности катализатора.) В изученных условиях этой схеме отвечает кинетическое уравнение дробно-рационального вида

$$r_{C_2H_4} = \frac{k' k'' p_{C_2H_4}^2}{k' p_{C_2H_4} + k'' p_{O_2}}, \quad (2)$$

где $k' = K_2 k_3^2 / 2k_1$ и $k'' = k_3 k_4 / (k_3 + k_4)$. Уравнение (2) удовлетворительно описывает опытные данные (рис. 7). Худшее согласие с экспериментом дают другие формы кинетических уравнений, в частности, типа Лэнгмюра — Хиншельвуда⁹⁰.

Схема (II) предполагает, что образование диаллила происходит путем взаимодействия молекулы пропилена из газовой фазы с поверхностным соединением аллильного типа. Этот механизм, который можно назвать «ударным», не исключает возможности реализации механизма (I), включающего стадию поверхностной димеризации аллильных радикалов. Более того, они могут сосуществовать. Вклад механизма (I) в общую скорость процесса будет, очевидно, определяться подвижностью аллильного соединения на поверхности, которая может зависеть от условий проведения реакции и от природы катализатора. В частности, существенную роль в этом могут играть кислотно-основные свойства контакта^{30, 71}.

При интерпретации кинетических данных в рассмотренных выше схемах механизма допускается, что окислительная дегидродимеризация олефина протекает через образование π-аллильного комплекса. Это предположение базируется на следующих фактах. На некоторых окисных катализаторах^{25, 84} параллельно оксидегидродимеризации пропилена наблюдается образование акролеина, протекающее, как известно, через аллильное промежуточное соединение⁹¹. На висмут-оловянном катализаторе хлористый и бромистый аллилы в присутствии кислорода превращаются в бензол, в то время как 2-бромпропилен подвергается полному окислению⁹². И, наконец, состав и структура образующихся диолефиновых и ароматических углеводородов не противоречат аллильному механизму⁹³.

Известны попытки прямого доказательства существования π-аллильных комплексов на поверхности катализаторов окислительной дегидроароматизации. В работах^{94—96} методом ИК-спектроскопии найдены две формы адсорбированного на окиси цинка пропилена. При комнатной температуре в основном образуется π-комплекс, который при повышенных температурах (70—125°) переходит в π-аллильное поверхностное соединение. Способность окиси цинка образовывать при адсорбции пропилена аллильные поверхностные соединения радикалоподобного типа подтверждена методом ЭПР⁹⁷.

Наличие аллильных радикалов обнаружено и в газовой фазе над окисно-марганцевыми^{47, 98, 99} и окисно-цинковым⁹⁹ катализаторами. Масс-спектрометрически установлено, что концентрация радикалов растет с повышением температуры. С другой стороны, последняя не влияет на существенно меньшее содержание свободных радикалов над молибдатом висмута, типичным катализатором парциального окисления олефинов. Эти результаты авторы⁹⁹ объясняют, используя изложенные выше представления о влиянии кислотно-основных свойств поверхности твердого тела на электронную структуру адсорбированного соединения¹¹. Предполагается, что на поверхности с кислотными свойствами (молибдат висмута) аллильное соединение обладает катионным характером и легко присоединяет кислород поверхности с образованием ненасыщенного альдегида. Поверхности же с основным характером (окислы марганца и цинка) приводят к образованию свободных радикалов.

ТАБЛИЦА 3

Сравнение скоростей катализитической реакции, восстановления и окисления висмут-оловянного катализатора в стационарном состоянии¹⁰⁷

Реакция	Температура, °C	Состав смеси, об. %		$r \cdot 10^{-16}$, молекул/ $m^2 \cdot \text{сек}$			
		C ₃ H ₆	O ₂	C ₃ H ₆	O ₂	C ₆ H ₁₀	CO ₂
Катализ	450	0,67	0,38	1,8	5,16	0,29	4,05
Восстановление	450	0,70	—	1,49	—	0,40	2,01
Окисление	450	—	0,40	—	3,59	—	—
Катализ	500	0,66	0,40	3,25	8,45	0,62	6,09
Восстановление	500	0,67	—	2,45	—	0,65	3,52
Окисление	500	—	0,38	—	3,69	—	—

В работе¹⁰⁰ на основании результатов окисления пропилена, меченого в метиленовой группе радиоактивным углеродом, делается заключение, что образование гексадиена-1,5 на серебряном катализаторе проходит через промежуточное соединение аллильного типа. Однако отсутствие данных по изомеризации пропилена, скорость и механизм которой зависят от типа катализатора¹⁰¹, ставит под сомнение однозначность сделанного вывода. В случае быстрой изомеризации становится реальным также механизм, предполагающий образование π -комплекса. Выбор между этими механизмами можно, по-видимому, сделать, опираясь на результаты окислительной дегидродимеризации пропилена, меченого в разных положениях радиоуглеродом идейтерием.

Другим важным моментом механизма окислительных реакций является вопрос о том, какие формы кислорода являются ответственными за превращение углеводорода по тому или иному направлению. На многих окисных катализаторах процессы окислительного дегидрирования^{103, 104} и парциального окисления^{105, 106} низших олефинов, например, осуществляются по окислительно-восстановительному механизму за счет кислорода поверхностного слоя катализатора. При полном окислении этих же углеводородов значительна доля ассоциативного механизма, не исключающего участия в реакции форм кислорода, отличных от кислорода окисла.

В табл. 3 по данным работы¹⁰⁷ сопоставлены скорости окислительной дегидродимеризации и глубокого окисления пропилена при совместном и раздельном взаимодействиях пропилена и кислорода с висмут-оловянным окисным катализатором. Удовлетворительное совпадение скоростей образования диаллила при катализе и восстановлении свидетельствует о том, что оксидегидродимеризация протекает по стадийному механизму путем раздельного взаимодействия реагентов с поверхностью контакта. Основная часть углекислого газа образуется также за счет кислорода катализатора. Вместе с тем существенное превышение скоростей полного окисления пропилена при катализе над скоростями при восстановлении указывает на то, что в изученных условиях заметен вклад слитного механизма, уменьшающийся с ростом температуры. Важно отметить, что сравнение скоростей катализитической реакции и ее отдельных стадий выполнено для катализатора в стационарном состоянии. В исследованных условиях стационарная поверхность восстановлена на 70—80% и характеризуется отсутствием слабосвязанного кислорода (см. рис. 4).

Кислород поверхности висмут-оловянного окисного катализатора существует, по-видимому, и в протекании реакции окислительной дегидроароматизации пропилена в бензол. Это показано при исследовании им-

пульсным методом взаимодействия пропилена с контактом в отсутствие газообразного кислорода^{40, 108}.

Можно ожидать реализации окислительно-восстановительного механизма на висмут-фосфорном¹⁰⁹ и висмут-титановом¹¹⁰ катализаторах, для которых установлено качественное соответствие между процессами катализа и восстановления. При взаимодействии пропилена с индивидуальными окислами висмута^{12, 111–113}, олова^{40, 80, 113}, цинка¹¹³ и индия¹¹³ также получаются те же продукты (диаллил, бензол, двуокись углерода), что и в условиях каталитической реакции. Эти факты говорят о том, что определенная часть продуктов окислительной дегидромеризации и полного окисления пропилена образуется при непосредственном участии кислорода перечисленных катализаторов. Однако окончательный вывод о состоятельности или о неправомерности окислительно-восстановительного механизма можно сделать лишь на основании сопоставления скоростей каталитической реакции и процессов раздельного взаимодействия компонентов реакционной смеси с катализатором стационарного состава, как это сделано для висмут-оловянного контакта¹⁰⁷. Кроме того, этот прием позволит в известной степени проверить возможность протекания реакции по гетерогенно-гомогенному механизму.

Известно¹¹⁴, что многие каталитические реакции, зародившись на поверхности твердых тел и перейдя в газовую фазу, протекают по радикально-цепному механизму. В частности, предполагается¹¹⁵, что при окислении пропилена на некоторых окисных катализаторах параллельно протекают две реакции. Одна из них приводит к образованию акролеина по чисто гетерогенному механизму. Вторая, гомогенная реакция, инициируется поверхностной гидроперекисью, образующейся путем присоединения молекулярного кислорода к аллильному соединению.

Исходя из этого, можно предполагать, что образование гексадиена-1,5 происходит путем димеризации в газовой фазе промежуточных соединений радикального характера (например, аллильных радикалов), генерируемых поверхностью катализатора. Протекание процессов окислительной димеризации и ароматизации пропилена становится заметным при высоких температурах — выше 450°. В этих условиях возможно ослабление связи аллил — катализатор и возрастание вероятности перехода аллила в объем. В пользу этого может служить упомянутый выше факт обнаружения аллильного радикала в газовой фазе над окисно-цинковым и окисно-марганцевым катализаторами^{98, 99}. Однако до сих пор не получены данные, подтверждающие участие аллильного радикала в реакции образования диаллила. Более того, полученные пиролитическим способом аллильные радикалы показывают абсолютную индифферентность по отношению к природе катализатора. При их взаимодействии с контактами оксидегидромеризации, парциального и глубокого окисления олефинов образуется один акролеин¹¹⁶. Против гетерогенно-гомогенного механизма свидетельствует также установленный для висмут-оловянного катализатора факт равенства скоростей катализа и восстановления, так как поверхностное восстановление окислов обычно протекает по гетерогенному механизму¹¹⁷.

На многих известных катализаторах наряду с диолефинами образуются ароматические углеводороды: из пропилена образуется бензол, из бутенов — ксиолы^{25, 33}. Относительное содержание ароматических углеводородов в продуктах реакции зависит как от химической природы катализатора, так и от условий проведения реакции. Замечено, что на индивидуальных окислах висмута^{12, 13}, таллия¹⁸ и свинца^{15–17} наблюдается преимущественное образование гексадиена-1,5, в то время как на катализаторах типа окиси цинка¹¹, двуокиси олова^{11, 40} и висмут-фосфатно-

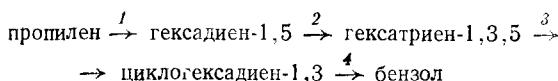
го²⁵ более заметно образование ароматических углеводородов. Росту выхода последних при одновременном снижении избирательности по диолефинам способствует также увеличение времени контакта^{45, 84}, что указывает на последовательность превращения гексадиена-1,5 в ароматические углеводороды.

Предполагается^{45, 93}, что образование бензола протекает через окислительное дегидрирование гексадиена-1,5 в гексатриены, превращение гексатриенов в циклогексадиен-1,3 и окислительное дегидрирование последнего в ароматическое соединение. В пользу этой схемы свидетельствуют результаты окисления гексадиена-1,5 и циклогексадиена-1,3, превращающихся соответственно в смесь бензола с гексатриеном-1,35 и бензолом⁹³. Кроме того, на многих катализаторах^{12, 13, 22} наряду с диаллилом и бензолом образуется циклогексадиен-1,3, единственный обнаруженный в продуктах реакции циклический диолефин.

Тримм с сотр.^{84, 85} выдвигают несколько упрощенную схему ароматизации гексадиенов, исключив из рассмотрения стадию образования гексатриенов. Не обнаружив последние среди продуктов реакции, авторы предполагают, что локализованный на поверхности катализатора гексадиен превращается в циклогексадиен-1,3, который затем может мигрировать к каталитическому центру, обеспечивающему образование бензола. Однако отсутствие триенов в продуктах реакции не может служить достаточным основанием для исключения их из формальной схемы реакции. Можно предположить, что образующиеся гексатриены в силу своей высокой реакционной способности легко и быстро термически «циклоизомеризуются» в циклогексадиены¹¹⁸, как это имеет место при C₆-дегидроциклизации парафиновых углеводородов².

Действительно, авторы работ^{119, 120}, подробно изучившие превращения гексадиена-1,5, циклогексена, циклогексадиена-1,3 и бензола на висмутоловянном окисном катализаторе, показали, что образующийся в условиях окислительной дегидродимеризации пропилена гексатриен с высокой скоростью подвергается циклизации и ароматизации. Ими установлено также, что путь циклизации гексадиена-1,5 через циклогексен не может быть основным.

Изложенные факты позволяют предположить, что окислительная дегидроароматизация олефинов является сложной последовательной реакцией, схему которой для случая пропилена можно представить в следующем виде:



Все стадии окислительного дегидрирования (1, 2, 4) являются катализитическими, а стадия циклизации (3), по аналогии с процессом дегидроциклизации², — термической.

III. ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕГИДРОДИМЕРИЗАЦИЯ ДРУГИХ УГЛЕВОДОРОДОВ С КРАТНЫМИ СВЯЗЯМИ

Окислительная дегидродимеризация и ароматизация низших олефинов является частным случаем более общего типа реакций, распространяющихся, по-видимому, на широкий круг соединений, содержащих кратные связи.

Сообщения о парофазной гетерогенно-катализитической дегидродимеризации ряда соединений содержатся в основном в патентной литературе. Так, американские исследователи запатентовали^{44, 121, 122} принципи-

ально возможный способ окислительной дегидродимеризации веществ общей формулы $YCRR'N$ в соединения типа $(YCRR')_2$, где Y есть $\text{CH}_2=\text{CH}$, Ph, CN, COOH, COOR, CO, $\text{CH}_2=\text{CX}$ (X — галоген, алкил, арил), а R и R' — водород, C_1-C_6 -алкильные или арильные радикалы. В качестве катализаторов предлагаются окислы висмута, хрома, железа и ряда других элементов, промотированные соединениями щелочных металлов. В патентном описании, однако, конкретные примеры осуществления процесса ограничиваются пропиленом.

Из перечисленных выше веществ подробнее других изучены алкилароматические соединения. В частности, относительно большое число патентов посвящено подбору катализаторов и разработке способов окислительной дегидродимеризации толуола в дибензил и стильбен.

Эффективные в реакциях оксидегидродимеризации низших олефинов катализаторы проявляют активность и в окислительном дегидросочетанииmono- и дизамещенных бензолов. К их числу относятся контакты на основе окислов висмута и сурьмы с промотирующими добавками^{94, 123}, окись свинца на носителе^{15, 16}, висмут-оловянный^{124, 125}, висмут-железный¹²⁵ и ряд других. Имеется также сообщение об активности в этих процессах нанесенных на цеолит или алюмосиликат благородных металлов и их окисей, гидроокисей, галогенидов¹²⁶.

Наиболее подробно исследованы катализитические свойства висмут-оловянной окисной системы. В работе¹²⁷ показано, что в процессе приготовления катализаторов происходит образование фазы $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, содержание которой увеличивается с повышением температуры прокаливания. Одновременно наблюдается увеличение активности катализатора в реакции окислительной дегидродимеризации толуолов. Однако фаза пиростанната висмута неустойчива в атмосфере реакционной среды при высоких температурах. При 600° она превращается в фазы $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Bi}_2\text{O}_3$ и $\text{Bi}_{12}\text{SnO}_{20}$. Висмут-оловянные катализаторы сохраняют постоянную активность лишь в течение первых трех часов работы, после чего наблюдается медленное снижение активности и селективности катализатора за счет коксоотложения. После регенерации воздухом катализаторы полностью восстанавливают свои свойства¹²⁸.

Максимальная избирательность образования дибензила и стильбена (45%) наблюдается при 500° . С повышением температуры происходит снижение селективности, связанное с окислительным деалкилированием толуола в бензол. С увеличением условного времени контакта и отношения кислород/толуол в смеси имеет место возрастание избирательности по стильбену и снижение — по дибензилу. Эти результаты указывают на то, что стильбен получается из дибензила путем его окислительного дегидрирования¹²⁸.

Значительно селективнее протекают процессы окислительной дегидродимеризации алкилароматических углеводородов в присутствии молекулярного иода. При этом последний поступает на слой катализатора вместе с кислородом в составе исходной смеси^{129—131} или образуется непосредственно в зоне реакции в результате воздействия на катализатор компонентов реакционной смеси, как это имеет место в случае с хорошо известным катализатором фирмы Шелл (смесь расплавов LiI , LiOH и Li_2SO_4)¹³². При использовании, например, расплавов иодистых лития и свинца возможно проведение дегидросочетаний толуола в стильбен, толуола и пропилена в нафталин, изопропилбензола в *n*-терфенил¹³³.

В ряде патентов^{16, 122, 134, 135} предлагается связывать водород, отщепляемый при дегидродимеризации алкилароматических углеводородов, кислородом окислов металлов. Среди последних упоминаются индивидуальные и нанесенные окиси висмута, кадмия, свинца, мышьяка. В про-

цессе реакций происходит их восстановление и возникает необходимость в периодическом реокислении.

Значительно труднее, по-видимому, подвергается окислительной дегидродимеризации в паровой фазе бензол. Известно лишь одно сообщение¹²⁶, в котором в качестве катализаторов для этой цели использованы благородные металлы. Абсолютно отсутствуют сведения о способности окислов катализировать окислительное превращение бензола в дифенил. Возможно, это объясняется тем, что энергия диссоциации связи C—H в бензольном кольце (102 ккал/моль) существенно выше, чем в метильной группе толуола и пропилена (83 ккал/моль)¹³⁶. Иными словами, образование фенильных радикалов $C_6H_5^{\cdot}$ энергетически менее выгодно, чем бензильных $C_6H_5CH_2^{\cdot}$, через возникновение которых, как предполагается¹³⁷, протекает оксидегидродимеризация толуола. Кроме того, вследствие делокализации π -заряда кольца или связи C=C с участием частично вакантной орбитали, бензильный и аллильный радикалы обладают повышенной устойчивостью¹³⁸, что также должно благоприятствовать их димеризации. Образование бензильного радикала на поверхности окиси цинка при адсорбции толуола показано спектральным методом¹³⁹.

Высокая по сравнению с бензолом реакционная способность низших олефинов и толуола в реакциях окислительного дегидросочетания указывает на возможность участия в них большого числа углеводородов, обладающих подвижным атомом водорода в α -положении к ненасыщенной связи. При этом следует ожидать протекания следующих последовательных стадий: отрыв этого атома водорода при адсорбции углеводорода на поверхности катализатора соответствующей природы, димеризация фрагментов молекул, окислительное дегидрирование димера и, если позволяет структура образующего соединения, последующая его циклизация и ароматизация.

IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение гетерогенно-катализитических реакций дегидродимеризации и циклизации в присутствии молекулярного кислорода началось сравнительно недавно и охватывает пока ограниченное число катализаторов и узкий круг углеводородов. Остаются невыясненными некоторые стороны превращения веществ на поверхности катализаторов и механизма их действия. Тем не менее полученные результаты свидетельствуют о том, что эти реакции являются достаточно сложными и представляют собой набор последовательных стадий.

Протекание реакций окислительной дегидродимеризации углеводородов сопровождается рядом побочных процессов полного и парциального окисления. Поэтому выявление основных закономерностей реакций рассмотренного типа представляет интерес для теории окислительного катализа в целом.

Благодаря участию кислорода процессы окислительной дегидродимеризации отличаются от хорошо изученных реакций дегидроциклодимеризации низших парафинов и олефинов¹ и имеют много общего с процессами окислительного гетерогенного катализа. Прежде всего необходимо отметить общность механизмов. Как показано в данном обзоре, окислительная дегидродимеризация низших олефинов на окисных катализаторах осуществляется по механизму раздельного взаимодействия реагентов с поверхностью контакта. Значительная часть продуктов полного окисления образуется по слитному механизму, вклад которого в общую скорость реакции уменьшается с ростом температуры. Аналогичным образом происходит превращение олефинов на многих окисных катализаторах парциального окисления^{103–106}.

Сходство в механизме проявляется и в кинетике реакций. Как при парциальном окислении⁹¹, так и при окислительной дегидродимеризации⁸⁸ низших олефинов лимитирующая стадия процесса связана с разрывом С—Н-связи в аллильном положении. Кроме того, с увеличением содержания кислорода в реакционной смеси снижается избирательность по продукту мягкого превращения (диаллил) и растет селективность по продуктам глубокого окисления⁸⁹, подобно тому, как это наблюдается при окислении аммиака и ряда органических веществ^{140, 141}.

Увеличение энергии связи поверхностного кислорода окисных катализаторов приводит к уменьшению скорости и возрастанию избирательности парциального окисления^{60–61}. Сходные зависимости установлены для оксидегидроароматизации пропилена на простых окислах¹¹. Как следствие этого, направление и скорость превращения олефинов на катализаторах дегидродимеризации зависят от прочности связи кислорода и степени заполнения им поверхности. Найденные для висмут-оловянного катализатора закономерности указывают^{69, 107}, что необходимым условием избирательного действия контакта является отсутствие на его поверхности слабосвязанного кислорода. В стационарном состоянии поверхность катализатора характеризуется значительной степенью восстановленности и наличием энергетически однородного кислорода с относительно высокой энергией связи (90 ккал/моль). Интересно отметить, что эта величина близка к значениям прочности связи кислорода в стационарном состоянии для ряда селективных катализаторов парциального окисления^{142, 143}.

И наконец, можно предполагать, что энергия связи кислорода не является единственным фактором, определяющим избирательность окисных катализаторов в реакциях окислительной дегидродимеризации олефинов. Для достижения высокой селективности при наличииочно связанного кислорода необходима, по-видимому, как и в случае процессов мягкого окисления, специфическая активация молекулы углеводорода¹⁰⁶. Не случайно эффективным катализатором оксидегидродимеризации пропилена является висмут-оловянный контакт, представляющий собой сочетание катионов металлов, на которых происходит образование и стабилизация высоко реакционноспособных аллильных соединений. Расширение круга исследованных катализаторов даст возможность провести сопоставление избирательности с величиной энергии связи кислорода и более однозначно ответить на этот вопрос.

Перечисленные факты позволяют заключить, что окислительная дегидродимеризация ненасыщенных углеводородов является типичным представителем большого класса гетерогенно-катализических реакций, протекающих с участием молекуллярного кислорода, и для нее применимы основные закономерности, установленные ранее для процессов парциального и полного окисления углеводородов. Это обстоятельство необходимо учитывать при подборе катализаторов.

Вместе с тем имеется существенное различие в подходах к решению проблемы подбора катализаторов для процессов окислительной дегидродимеризации и парциального окисления олефинов. Оно вытекает из противоположного характера зависимостей активности окисных катализаторов в этих реакциях от их кислотно-основных свойств^{30, 70–72} и связано с направлением превращения промежуточных соединений аллильного типа. Для окисления последних в ненасыщенные альдегиды необходимо присутствие на поверхности контакта кислотных центров Льюиса повышенной силы и электрофильного кислорода, что достигается комбинацией амфотерных окислов с кислыми⁷⁰. Для эффективного протекания процесса димеризации требуются, наоборот, слабые кислотные центры и от-

существие указанного кислорода. Такими свойствами обладают окислы слабоосновных и амфотерных элементов, среди сочетаний которых и следует, по-видимому, искать основу катализаторов окислительной дегидромеризации ненасыщенных углеводородов. Этому положению не противоречит большинство рассмотренных в обзоре контактов.

ЛИТЕРАТУРА

1. S. M. Csicsery, J. Catalysis, 17, 207, 126, 315, 323 (1970).
2. М. И. Розенгарт, Б. А. Казанский, Успехи химии, 40, 1537 (1971).
3. Э. А. Мамедов, В. П. Висловский, Деп. ВИНИТИ № 2350-75 (1975); РЖХим., 1975, 21Б1389 Деп.
4. S. Novak, H. G. Vieweg, K. Anders, R. Feldhous, M. Gruia, Rev. chim. (RSR), 27, 98 (1976).
5. T. Seiyama, I. Aso, M. Egashira, Shokubai (Catalyst), 19, 355 (1977).
6. Авт. свид. СССР № 239939 (1967); РЖХим., 1970, 3Н10.
7. Е. Е. Вермель, Б. В. Кабакова, Р. Н. Стукова, Нефтехимия, 13, 88 (1973).
8. T. Seiyama, N. Yamagoe, M. Egashira, Proc. V. Intern. Congr. on Catalysis, Miami Beach, 1972, Прерг. 72.
9. Пат. США 3786109 (1971); РЖХим., 1975, 1Н12.
10. Пат. США 3168584 (1962); РЖХим., 1966, 11Н125.
11. Т. Сейяма, I Советско-японский семинар по катализу, Новосибирск, 1971, препр. 7.
12. H. E. Swift, J. E. Bozik, J. A. Ondrey, J. Catalysis, 21, 212 (1971).
13. Пат. США 3761536 (1971); РЖХим., 1974, 19Н12.
14. D. L. Trimm, L. A. Doerr, Chem. Commun., 1970 (D), 1303.
15. Датск. пат. 66-04526 (1966); С. А., 66, 75653 (1967).
16. Пат. США 3494956 (1969); РЖХим., 1971, 5Н13.
17. Е. В. Тимашкова, Л. А. Вдовина, Ф. А. Мильман, В. П. Латышев, Н. А. Гайворонский, Нефтехимия, 13, 523 (1973).
18. D. L. Trimm, L. A. Doerr, J. Catalysis, 23, 49 (1971).
19. Яп. пат. 44-9890 (1969); РЖХим., 1970, 10Н161.
20. K. Ohdan, T. Ogawa, S. Umemura, K. Yamada, J. Chem. Soc. Japan, 73, 842 (1970).
21. Яп. пат. 49-40698 (1969); РЖХим., 1975, 16Н139.
22. Пат. США 3730957 (1970); РЖХим., 1974, 7Н14.
23. Авт. свид. СССР № 442823 (1972); РЖХим., 1976, 15Н258.
24. Заявка ФРГ 2549699 (1975); РЖХим., 1978, 5Н11.
25. T. Sakamoto, M. Egashira, T. Seiyama, J. Catalysis, 16, 407 (1970).
26. Яп. пат. 49-40701 (1969); РЖХим., 1975, 14Н147.
27. Яп. пат. 49-40702 (1969); РЖХим., 1975, 15Н147.
28. Авт. свид. СССР № 411066 (1971); РЖХим., 1974, 24724.
29. А. С. Баабель, Л. М. Калибердо, Л. Б. Дубенкова, П. Р. Кувакина, Нефтехимия, 14, 598 (1974).
30. T. Seiyama, M. Egashira, T. Sakamoto, I. Aso, J. Catalysis, 24, 76 (1972).
31. Авт. свид. СССР № 472677 (1973); РЖХим., 1976, 16Л207.
32. Яп. пат. 53-2407 (1976); РЖХим., 1978, 23Н107.
33. Яп. пат. 49-2087 (1970); РЖХим., 1974, 21Н14.
34. Яп. пат. 47-15327 (1967); РЖХим., 1973, 5Н17.
35. Яп. пат. 48-23057 (1969); РЖХим., 1974, 9Н13.
36. А. С. Баабель, Л. М. Калибердо, Л. Б. Дубенкова, Л. А. Гайворонский, Нефтехимия, 15, 825 (1975).
37. Яп. пат. 49-24461 (1969); РЖХим., 1975, 5П182.
38. Яп. пат. 50-28406 (1969); РЖХим., 1976, 18Н11.
39. В. С. Пашегорова, Л. М. Калибердо, Г. Г. Лебедева, Нефтехимия, 16, 840 (1976).
40. F. Solymosi, F. Bözsö, VI Intern. Congr. on Catalysis, London, 1976, Paper A 27.
41. Э. А. Мамедов, К. М. Мехтиев, Э. Г. Гамид-заде, Р. Г. Ризаев, Кинетика и катализ, 18, 814 (1977).
42. В. С. Пашегорова, Л. М. Калибердо, Г. Г. Лебедева, Л. А. Гайворонский, Нефтехимия, 17, 690 (1977).
43. Э. Г. Гамид-заде, Канд. дис., ИНХП АН АзССР, Баку, 1978.
44. Пат. Англии 1259766 (1970); РЖХим., 1972, 12Н12.
45. Ю. Н. Усов, И. М. Болотов, Н. И. Кувшинова, В. И. Китаев, Нефтехимия, 15, 242 (1975).
46. Пат. США 3631216 (1966); РЖХим., 1972, 19Н12.
47. H. R. Friedli, P. J. Hart, G. E. Vrielan, Amer. Chem. Soc., Div. Petrol. Chem., Prepr. 14, с 70 (1969).
48. Пат. США 3494972 (1968); РЖХим., 1971, 6Н19.
49. Пат. США 3769361 (1971); РЖХим., 1974, 19Н136.

50. Авт. свид. СССР № 573469 (1975); Бюл. изобр., 1977, № 35, 80.
51. Т. Г. Вайстуб, В. В. Погожильский, Е. В. Скворцова, Т. М. Тарасова, в сб. Исследования в области синтеза и катализа органических соединений, Саратов, Саратовск. ун-т, 1975, стр. 50.
52. В. В. Погожильский, Ю. Н. Усов, Т. Г. Вайстуб, Е. В. Скворцова, Э. Д. Чекуровская, Н. И. Кувшинова, III Респ. конф. по окислительному гетерогенному катализу, Баку, 1976, стр. 32.
53. Пат. США 3644550 (1969); РЖХим., 1973, ЗН159.
54. Пат. США 3879486 (1973); РЖХим., 1976, 2П143.
55. Пат. США 3435089 (1965); РЖХим., 1970, 11Н194.
56. Пат. США 3830866 (1973); РЖХим., 1975, 12Н169.
57. Яп. пат. 47-1447 (1967); РЖХим., 1972, 14Н16.
58. R. K. Grasselli, J. L. Callahan, J. Catalysis, 14, 93 (1969).
59. R. K. Grasselli, U. D. Surach, Там же, 25, 273 (1972).
60. W. M. H. Sachtler, J. H. de Boerr, Proc. III Intern. Congr. on Catalysis, North-Holland Publ. Corp., Amsterdam, 1965, p. 252.
61. Г. К. Боресков, Кинетика и катализ, 8, 1020 (1967).
62. В. А. Ройтер, Г. И. Голодец, Ю. И. Пятницкий, Тр. IV Международн. конгресса по катализу, т. 1, «Наука», М., 1970, стр. 365.
63. Ф. Трифиро, П. Чентола, И. Паскуон, И. Иру, Там же, стр. 218.
64. Г. К. Боресков, С. А. Веняминов, Ю. Д. Панкратьев, ДАН СССР, 196, 621 (1971).
65. В. А. Сазонов, В. В. Поповский, Г. К. Боресков, Кинетика и катализ, 9, 307, 312 (1968).
66. Г. К. Боресков, Л. А. Касаткина, Успехи химии, 37, 1462 (1968).
67. Н. И. Ильченко, Г. И. Голодец, в сб. Катализ и катализаторы, т. 11, «Наукова думка», Киев, 1974, стр. 3.
68. Н. И. Ильченко, Г. И. Голодец, Теор. и эксп. химия, 9, 36 (1973).
69. E. A. Mamedov, E. G. Gamid-zade, Yu. D. Pankratiev, A. R. Kuliyev, R. G. Rizayev, React. Kinet. Catal. Letters, 10, 1975 (1979).
70. В. П. Висловский, Э. Г. Гамид-заде, П. Г. Фирзузи, Э. А. Мамедов, В. С. Алиев, Деп. ВИНИТИ № 3286-74 (1964); РЖХим., 1975, 11Н261 Деп.
71. Э. А. Мамедов, В. П. Висловский, В. С. Алиев, Кинетика и катализ, 19, 796 (1978).
72. В. П. Висловский, Э. А. Мамедов, В. С. Алиев, III Респ. конф. по окислител. гетерогенному катализу, Баку, 1976, стр. 28.
73. Т. Г. Алхазов, М. С. Беленький, Р. И. Алексеева, Тр. IV Междунар. конгр. по катализу, т. 1, «Наука», М., 1970, стр. 212.
74. F. Trijero, S. Carral, React. Kinet. Catal. Letters, 2, 411 (1975).
75. Т. Г. Алхазов, К. Ю. Аджамов, Э. А. Мамедов, В. П. Висловский, Кинетика и катализ, 20, 118 (1979).
76. К. Танабе, Твердые кислоты и основания, «Мир», М., 1973.
77. E. G. Gamid-zade, A. R. Kuliyev, E. A. Mamedov, R. G. Rizayev, V. D. Sokolovskii, React. Kinet. Catal. Letters, 3, 191 (1975).
78. Ф. Коттан, Дж. Уилкинсон, Современная неорганическая химия, т. II, «Мир», М., 1969, стр. 465.
79. V. D. Sokolovskii, N. N. Bulgakov, React. Kinet. Catal. Letters, 6, 65 (1977).
80. V. Fattore, Z. A. Fuhrman, G. Manara, B. Notari, J. Catalysis, 37, 215 (1975).
81. V. Fattore, Z. A. Fuhrman, G. Manara, B. Notari, Там же, 37, 223 (1975).
82. D. L. Trimm, Chem. Ind., 21, 1012 (1973).
83. M. R. Goldwasser, D. L. Trimm, Acta Chem. Scand., B32, 286 (1978).
84. D. L. Trimm, L. A. Doerr, J. Catalysis, 26, 1 (1972).
85. N. S. Parera, D. L. Trimm, Там же, 30, 485 (1973).
86. N. S. Figoli, Acta cient. venez., 24, 209 (1973); РЖХим., 1974, 15Б1470.
87. А. С. Баабель, В. М. Кутузов, Л. М. Калибердо, III Респ. конф. по окислительному гетерогенному катализу, Баку, 1976, стр. 35.
88. T. Seiyama, T. Uda, I. Mochida, M. Egashira, J. Catalysis, 34, 29 (1974).
89. Э. А. Мамедов, Э. Г. Гамид-заде, Ф. М. Агаев, Р. Г. Ризаев, Кинетика и катализ, 20, 410 (1979).
90. E. A. Mamedov, E. G. Gamid-zade, R. G. Rizayev, React. Kinet. Catal. Letters, 8, 227 (1978).
91. H. H. Voge, C. R. Adams, Adv. Catalysis, 17, 151 (1967).
92. T. Uda, M. Egashira, T. Seiyama, J. Chem. Soc. Japan, Chem. and Ind. Chem., 1973, 853.
93. T. Uda, M. Egashira, T. Seiyama, Там же, 1972, 16.
94. M. Egashira, Shokubai, Catalyst, 14, 84 (1972); РЖХим., 1973, 3Б223.
95. L. A. Dent, R. J. Kokes, J. Am. Chem. Soc., 92, 6709 (1970).
96. J. Kubokawa, H. Miyata, T. Oho, S. Kawasaki, Chem. Commun., 1974, 655.
97. E. G. Ismailov, V. F. Anufrienko, N. G. Maksimov, V. D. Sokolovskii, React. Kinet. Catal. Letters, 3, 301 (1975).

98. P. J. Hart, H. R. Friedli, *Chem. Commun.*, 1970, 621.
99. Z. Dolejsek, J. Novakova, *J. Catalysis*, 37, 540 (1975).
100. В. Б. Дорогова, Л. М. Калибердо, Ж. физ. химии, 45, 2890 (1971).
101. K. Tamari, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 213, 161 (1973).
102. В. В. Поповский, Г. К. Боресков, В. С. Музыкантов, В. А. Сазонов, С. Г. Шубников, *Кинетика и катализ*, 10, 786 (1969).
103. Ph. A. Batist, C. J. Kaptenijns, B. C. Lippens, G. C. A. Scuit, *J. Catalysis*, 7, 33 (1967).
104. В. П. Щукин, С. А. Веньяминов, Г. К. Боресков, *Кинетика и катализ*, 12, 621 (1971).
105. А. И. Гельштейн, С. С. Строева, А. Н. Парфенова, Т. В. Зиновьева, *Там же*, 17, 412 (1976).
106. Г. К. Боресков, В. Д. Соколовский, *Изв. СО АН СССР*, 4, 46 (1976).
107. Э. Г. Гамид-заде, Э. А. Мамедов, Р. Г. Ризаев, *Кинетика и катализ*, 20, 405 (1979).
108. F. Solyomosi, F. Bozso, I. Tombasz, Magy. kem. folyoirat., 83, 304 (1977); РЖХим., 1978, 5Б1184.
109. M. Egashira, U. Sunao, T. Seiyama, *J. Chem. Soc. Japan, Chem. and Ind. Chem.*, 1972, 261.
110. Л. М. Калибердо, М. И. Целотина, И. П. Шиверская, К. П. Жданова, IV Респ. конф. по окислительному гетерогенному катализу, ч. II, Баку, 1978, стр. 105.
111. F. E. Masoth, D. A. Scarpiello, *J. Catalysis*, 21, 225 (1971).
112. J. Haber, B. Grzybowska, *Там же*, 28, 489 (1973).
113. I. Aso, M. Nakao, M. Egashira, H. Jamadze, T. Seiyama, *Shokubai, Catalyst*, 18, 106 (1976), РЖХим., 1977, 12Б1120.
114. Я. Б. Гороховатский, Т. П. Корниенко, В. В. Шаля, Гетерогенно-гомогенные реакции, «Техника», Киев, 1972.
115. C. Daniel, J. R. Monnier, G. W. Keulks, *J. Catalysis*, 31, 360 (1973).
116. Я. Новакова, З. Долейшек, Всесоюзн. конф. по механизму катализитических реакций, т. 2, «Наука», М., 1978, стр. 167.
117. Н. И. Ильченко, *Успехи химии*, 41, 84 (1972).
118. K. E. Lewis, H. Steiner, *J. Chem. Soc.*, 1964, 3080.
119. А. С. Ваабель, Л. Б. Дубенкова, Л. М. Калибердо, *Нефтехимия*, 17, 90 (1977).
120. А. С. Ваабель, Л. Б. Дубенкова, Л. М. Калибердо, *Там же*, 17, 416 (1977).
121. Франц. пат. 2045291 (1970); РЖХим., 1972, 3Н24.
122. Бельг. пат. 748542 (1970); РЖХим., 1975, 7Н5.
123. Яп. пат. 48-34738 (1969); РЖХим., 1974, 16Н169.
124. K. H. D. Liu, A. Masudo, Y. Yamasaki, *Tetrahedron Letters*, 1975, 3007.
125. Л. М. Калибердо, А. С. Ваабель, Р. И. Супрун, *Кинетика и катализ*, 17, 1612 (1976).
126. Яп. пат. 47-37163 (1968); РЖХим., 1973, 11Н111.
127. K. H. D. Liu, T. Kawai, Y. Yamasaki, *J. Japan. Petrol. Inst.*, 29, 249 (1977); РЖХим., 1978, 18Б1430.
128. K. H. D. Liu, Y. Yamasaki, *Bull. Japan. Petrol. Inst.*, 18, 45 (1976); Экспресс-инф. пром. орг. синтез, 1976, № 38, стр. 6.
129. Пат. США 3694518 (1970); РЖХим., 1973, 16Н140.
130. Пат. США 3868427 (1973); РЖХим., 1975, 23Н156.
131. Пат. США 3646018 (1969); РЖХим., 1973, 3Н166.
132. Пат. США 3409680 (1966); РЖХим., 1970, 7Н295.
133. C. R. Adams, S. G. Branderberger, J. B. Du Bois, G. S. Mill, M. Nager, D. B. Richardson, *J. Org. Chem.*, 42, 1 (1977).
134. Пат. США 3476747 (1965); РЖХим., 1971, 1Н268.
135. Пат. США 3965206 (1974); РЖХим., 1977, 9Н134.
136. К. Ингольб, Теоретические основы органической химии, «Мир», М., 1973, стр. 217.
137. Л. В. Кравцова, Л. М. Калибердо, В. Г. Липович, М. И. Розенгардт, в сб. XI Менделеевск. съезд по общей и прикладной химии. Реф. докл. и сообщ. № 2, «Наука», М., 1974, стр. 300.
138. К. Райд, Курс физической органической химии, «Мир», М., 1972, стр. 173.
139. C. C. Chang, R. J. Kokes, *J. Catalysis*, 38, 491 (1975).
140. N. I. Ilchenko, G. I. Golodets, *Там же*, 39, 57, 73 (1975).
141. Ю. И. Пятницкий, Успехи химии, 45, 1505 (1976).
142. Г. К. Боресков, С. А. Веньяминов, Н. Н. Сазонова, В. Д. Панкратьев, А. П. Питаева, *Кинетика и катализ*, 16, 1442 (1975).
143. T. V. Andrushkevich, G. K. Boreskov, Yu. D. Pankratiev, G. Ya. Popova, O. N. Kozmenko, A. R. Kuliyev, *React. Kinet. Catal. Letters*, 7, 187 (1977).