

УДК 547.51+542.941

СИНТЕЗЫ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ЖЕЛЕЗНОМ ПЛАВЛЕНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ, ИХ МЕХАНИЗМ И КИНЕТИКА

Глебов Л. С., Клигер Г. А.

Рассмотрены новые синтетические возможности восстановленного железного промотированного плавленного катализатора в реакциях меж- и внутримолекулярного аминирования, цианирования, гидрирования — дегидрирования, гидродезоксигенирования, меж- и внутримолекулярной дегидратации, полимеризации, изотопного обмена. Обсуждены механизмы и кинетика реакций синтеза аминов, спиртов, углеводов и других органических соединений. Описан метод лазерной КР-спектроскопии для исследования *in situ* гетерогенного органического катализа.

Библиография — 148 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1721
II. Железные плавленные катализаторы: приготовление, активация, исследование	1722
III. Модифицированные синтезы Фишера — Тропша	1724
IV. Превращения спиртов, альдегидов, олефинов в условиях синтеза Фишера — Тропша	1727
V. Синтезы азотсодержащих соединений	1728
VI. Реакции гидро- и дегидрогенизации, изотопного обмена и другие	1733

1. ВВЕДЕНИЕ

В области органического синтеза и нефтехимии по-прежнему актуальной остается проблема разработки новых эффективных способов получения органических соединений. Накопленный к настоящему времени экспериментальный материал позволяет выделить основные подходы, которые наиболее часто используются при разработке каталитических синтезов. Ранжируя подходы по относительной новизне реакций и катализаторов получим:

- 1) новые реакции + новые катализаторы,
- 2) известные реакции + новые катализаторы,
- 3) новые реакции + известные катализаторы,
- 4) известные реакции + известные катализаторы.

Первый подход — эвристический, четвертый — связан с оптимизацией известных синтезов. В настоящем обзоре внимание сосредоточено на втором и третьем подходах, а именно на получении органических соединений различных классов с использованием восстановленного железного промотированного плавленного катализатора (ВЖППК), который известен прежде всего как катализатор синтеза аммиака из водорода и азота и органических соединений из СО и Н₂. Поскольку двум этим процессам посвящено большое число монографий и обзоров (например, см. [1—4]), они в настоящем обзоре не рассматриваются.

Плавленные железные катализаторы обладают рядом существенных достоинств, к числу которых прежде всего следует отнести простоту и экологическую чистоту (безотходность) их приготовления, низкую стоимость, высокую термостабильность, позволяющую использовать катализаторы этого типа в сильно экзотермических процессах (гидрирование, гидрогенолиз и др.), стабильность и механическую прочность, дающие возможность применять их в реакторах с подвижным слоем катализатора (флюид-процесс), а также легкость варьирования химического состава (путем использования в качестве промоторов различных оксидов или

их смесей), от чего зависят активность и избирательность каталитического действия. Все сказанное создает, на наш взгляд, необходимые предпосылки для более всестороннего исследования ВЖППК в целях синтеза органических соединений различных классов.

II. ЖЕЛЕЗНЫЕ ПЛАВЛЕННЫЕ КАТАЛИЗАТОРЫ: ПРИГОТОВЛЕНИЕ, АКТИВАЦИЯ, ИССЛЕДОВАНИЕ

Для приготовления ВЖППК используют несколько методик. Наиболее употребительной в лабораторных условиях является следующая. Исходную смесь готовят из сухих порошков (60—120 меш) Fe_3O_4 , доля которого в смеси составляет 90—95 мас.%, и промотирующих добавок, в качестве которых наиболее часто используют Al_2O_3 , SiO_2 , K_2O , CaO , MgO , V_2O_5 , BaO , Cr_2O_3 , MnO_2 . Варьируя состав исходной смеси, можно получать катализаторы с различной активностью, селективностью и стабильностью. Смесь оксидов сплавляют в охлаждаемом водой стальном тигле, футерованном изнутри асбестом и каолином, для чего применяют электродуговую плавку стальными или медными электродами, также охлаждаемыми водой. Температура плавления смеси оксидов 1500—1600°C, время плавки 60—120 с. Образующиеся слитки дробят и отсеивают на фракции, из которых для препаративных целей органического катализа используют обычно зерна размером 1—3 мм.

Активацию (восстановление) катализатора проводят при температуре 400—480°C и давлении водорода 1—50 атм, время восстановления 4—50 ч. Полноту восстановления катализатора контролируют по количеству выделившейся воды, которое обычно близко к стехиометрическому. Активированный таким образом катализатор пирофорен, поэтому его хранение, загрузку и выгрузку из реактора проводят в защитной газовой атмосфере (CO_2 , Ar , N_2). Восстановленный катализатор в зависимости от состава и условий приготовления имеет удельную поверхность $10 \pm 5 \text{ м}^2/\text{г}$ (метод БЭТ, N_2).

Фазовый и элементный составы ВЖППК как до, так и после восстановления водородом являются объектом пристального исследования [1, 3, 5—13]. Уже на стадии сплавления с промоторами наблюдается частичное взаимодействие компонентов, приводящее к образованию многофазного, многокомпонентного сплава [5, 12]. При восстановлении последнего водородом происходит практически количественное превращение оксидов железа различной стехиометрии в $\alpha\text{-Fe}^0$. В то же время наблюдается вытеснение промоторов и их соединений из объема катализатора на поверхность, а также происходят некоторые другие процессы, в результате которых объем и поверхность ВЖППК приобретают различный состав [1, 5, 6, 13].

Так, поверхность железного промотированного плавленного катализатора синтеза аммиака, содержащего (в расчете на невосстановленный образец) 2% Al_2O_3 (Al/Fe 0,016), 1% K_2O (K/Fe 0,012), 1,5% CaO (Ca/Fe 0,015), остальное Fe_3O_4 ¹, после восстановления водородом при 490°C приобрела, как было установлено методом РФЭС, состав², которому отвечают соотношения компонентов Al/Fe 2,0, K/Fe 0,78, Ca/Fe 1,2 [13]. Таким образом, доля Fe^0 на поверхности данного ВЖПК составляла менее 50%.

С результатами, полученными методом РФЭС, согласуются данные по измерению доли Fe^0 на поверхности ВЖППК методом селективной адсорбции [1, 5, 14].

Информацию о структуре и свойствах поверхностных соединений непосредственно в ходе активации гетерогенных катализаторов и катализа на них в принципе может дать метод ИК-спектроскопии. В последнее время были достигнуты значительные успехи в регистрации ИК-спект-

¹ Далее в тексте используется сокращенная запись состава ВЖППК, например, $2\text{Al}_2\text{O}_3 + 1\text{K}_2\text{O} + 1,5\text{CaO}$.

² Под составом поверхности ВЖППК понимают состав приповерхностного слоя толщиной 10—30 Å.

ров адсорбированных молекул [15]. Однако применение этого метода в реальных условиях активации и катализа сопряжено со значительными экспериментальными трудностями, которые для ВЖППК становятся непреодолимыми из-за сильного поглощения им ИК-излучения.

В связи с этим данные по активации ВЖППК, полученные методом лазерной КР-спектроскопии *in situ*, представляют особый интерес. Несмотря на преимущества КР-спектроскопии перед ИК-спектроскопией в исследовании этого катализатора (подробно они изложены в [16]),

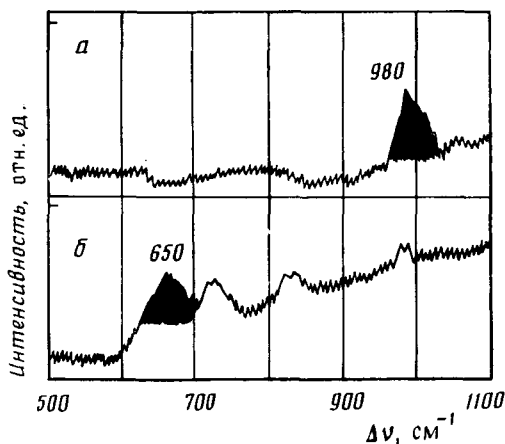


Рис. 1.

Рис. 1. Спектры КР *in situ* поверхности железного плавного катализатора, промотированного 5% V_2O_5 , в процессе активации противом или дейтерием (187°C , $p_{H_2(D_2)}$ 0,2 МПа) [17]: а) H_2 , $\nu_H \approx 980\text{ см}^{-1}$; б) D_2 , $\nu_D \approx 650\text{ см}^{-1}$

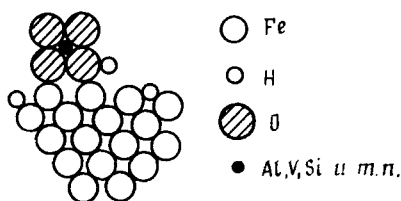
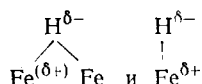


Рис. 2

Рис. 2. Схематичное изображение поверхности восстановленного железного промотированного плавного катализатора [19].

пока имеются лишь две работы, в которых рассматриваемый метод применен к ВЖППК. В этих работах изучено взаимодействие H_2 и D_2 с поверхностью ВЖППК составов $5V_2O_5$ [17] и $3Al_2O_3 + 1K_2O$ [18]. Обработка ВЖППК H_2 сопровождается появлением полос поглощения в области $\sim 980\text{ см}^{-1}$ [17] (рис. 1) и $\sim 1950\text{ см}^{-1}$ [18], которые могут свидетельствовать о наличии на поверхности гидридоподобных форм водорода, имеющих строение



Поверхность ВЖППК до начала проведения на нем каталитической реакции можно представить в следующем виде [19] (рис. 2). Эта схема передает две существенные особенности строения поверхности ВЖППК. Первая из них связана с наличием на поверхности Fe^0 и гидридного водорода. Вторая обусловлена высокой концентрацией на поверхности оксидов-промоторов, что, в свою очередь, позволяет предположить существование на ней бренстэдовских и льюисовских кислотно-основных центров (пар). Таким образом, ВЖППК можно отнести к бифункциональным гетерогенным катализаторам, которые одновременно способны проявлять как окислительно-восстановительные (гидро-дегидрирующие), так и кислотно-основные свойства.

Разумеется, в условиях катализа, когда происходит непосредственное взаимодействие ВЖППК с реагентами, состав многофазного и многокомпонентного катализатора может претерпевать значительные дополнительные изменения [3, 7, 8, 11, 20—23]. Эффекты воздействия реакционной среды на ВЖППК наиболее детально исследованы применительно к синтезам из CO и H_2 [3, 7, 8, 20, 21, 23]. Как было установле-

но, в результате такого воздействия катализатор как в объеме, так и на поверхности, обогащается карбидами (ϵ -карбид, χ -карбид и др.) и оксидами железа различного состава (Fe_{1-x}O).

III. МОДИФИЦИРОВАННЫЕ СИНТЕЗЫ ФИШЕРА — ТРОПША

К ним относят синтезы из CO и H_2 с добавкой третьего компонента, в которых образуются органические соединения различных гомологических рядов. Использование третьего компонента открывает, с одной стороны, новые синтетические возможности реакции Фишера—Тропша (ФТ-синтез), связанные прежде всего с функционализацией отдельных компонентов ФТ-продукта³, а с другой — позволяет выявить и уточнить механизм взаимодействия CO и H_2 . Часто третий компонент, добавляемый непосредственно к синтез-газу, выполняет одновременно несколько функций, к числу которых, кроме отмеченных выше, следует отнести функции химической метки, химической ловушки, реагента-инициатора синтеза и др. Как правило, этот компонент претерпевает разнообразные собственные превращения как с участием, так и без участия компонентов синтез-газа. В качестве модифицирующих субстратов в ФТ-синтезах применяют аммиак, первичные и вторичные амины, ацетилен и некоторые его производные и др.

1. Синтез Фишера — Тропша, модифицированный аммиаком или алкиламинами

Первым примером такого ФТ-синтеза является получение алкиламинов из CO , H_2 и аммиака [24, 25]. В присутствии ВЖППК $5\text{Al}_2\text{O}_3 + 7\text{BaO}$ при температуре $175\text{--}205^\circ\text{C}$, давлении синтез-газа ($\text{H}_2:\text{CO}=2$) 20 МПа, концентрации аммиака 8 об.% был получен продукт, содержащий до 30% алкиламинов, из которых 88,5% приходилось на первичные, 8,5% — на вторичные и 3% — на третичные алкиламины [26].

Для увеличения выхода алкиламинов в ФТ-синтезе с участием аммиака применяли катализаторы различного состава [27—29]. Лучший результат — селективность по алкиламинам 50% — был достигнут на ВЖППК, приготовленном на основе природного магнетита [29].

Были разработаны способы синтеза вторичных алкиламинов из CO , H_2 и *n*-бутил- [30] или метиламина [31], а также синтеза третичных алкиламинов из CO , H_2 и диметиламина [32]. При температуре $168\text{--}175^\circ\text{C}$, давлении синтез-газа 10—14 МПа и соотношении $\text{H}_2:\text{CO}:\text{метил-амин}=1:1:1,25$ выход алкиламинов достигал $34\text{--}35\text{ г/м}^3$ превращенного синтез-газа при селективности по метил-*n*-алкиламинам 78% [31].

Следует отметить, что во всех случаях при использовании в качестве модифицирующих добавок аммиака или алкиламинов [24—32] наряду с алкиламинами образуются другие компоненты ФТ-продукта, в частности, алканола.

Таблица 1

Состав продуктов синтеза Фишера — Тропша (мас.%) с участием аммиака и диметиламина (ВЖППК $1\text{Al}_2\text{O}_3 + 1,5\text{BaO} + 0,4\text{SiO}_2$, 176°C , 12 МПа, $\text{H}_2:\text{CO}=4$)

Реакция	Алканы	Алкены	Алканола	Метилал- кикетоны	Алkil- амины	Неидентифици- руемые компо- ненты	Ссылки
$\text{CO} + \text{H}_2$	26,5	9	50	3,5	—	11	[33]
$\text{CO} + \text{H}_2 + (\text{CH}_3)_2\text{NH}$ (5%)	29	8,5	18	3,5	26*	15	[32]
$\text{CO} + \text{H}_2 + \text{NH}_3$ (12%)	32	11,5	6,5	2	37**	11	[33]

* Алкиламины $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{N}(\text{CH}_3)_2$, где $1 \leq n \leq 17$.

** Алкиламины $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_2$, в том числе 3,5% ди-*n*-алкиламинов.

³ Под компонентами ФТ-продукта здесь и далее понимают органические соединения одного класса (углеводороды, спирты и т. п.)

Таблица 2

Характеристики газофазного и жидкофазного процессов синтеза алкилароматических спиртов из CO , H_2 и $\text{PhC}\equiv\text{CH}$ (150°C , 10 МПа, $\text{CO}/\text{H}_2=1$, $v=10^3\text{ ч}^{-1}$) [44]

Процесс	Производительность, г/ч·л кат			Селективность, %			Потери, %	Конверсия, %
	$\Sigma\text{C}_\Phi+\text{A}_\Phi$	У_Φ	$\Sigma\text{C}, \text{A}, \text{У}$	$\Sigma\text{C}_\Phi+\text{A}_\Phi+\text{У}_\Phi$	$\text{ЭБ}+\text{СТ}$	Олигомеры		
Жидкофазный (р-р C_6H_6)	48	21	1—1,5	21	43	1	6	29
Газофазный	15	5	6—8	7	15	70	3	5

Обозначения: v — объемная скорость синтез-газа; $\Sigma\text{C}_\Phi+\text{A}_\Phi$ — суммарное содержание спиртов и альдегидов, включающих фрагмент $\text{Ph}(\text{CH}_2)_n$; У_Φ — углеводороды, содержащие фрагмент $\text{Ph}(\text{CH}_2)_n$; $\Sigma\text{C}, \text{A}, \text{У}$ — суммарное содержание алканолов, алканалей и алканов; $\text{ЭБ}+\text{СТ}$ — суммарное содержание этилбензола и стирола.

Производительность газофазного синтеза из CO и H_2 с добавкой 1,5% C_2H_2 при $170\text{—}190^\circ\text{C}$, $p_{\text{CO}}=11$ МПа, $p_{\text{H}_2}=3,5$ МПа на ВЖППК $2\text{Al}_2\text{O}_3+0,5\text{V}_2\text{O}_5+(0,5\div 1)\text{K}_2\text{O}$ в расчете на жидкий при 20°C продукт составила 60—65 г/ч·л кат [36, 37] против 40—45 г/ч·л кат в обычном ФТ-синтезе. Осуществление ФТ-синтеза, модифицированного ацетиленом, в жидкой фазе позволяет повысить производительность до 450 г/ч·л кат [38].

Исследование продуктов ФТ-синтеза из CO , H_2 и $\text{HC}\equiv\text{CH}$ показало, что молярная радиоактивность всех алканолов, начиная с n -пропанола постоянна и близка к молярной радиоактивности введенного ацетилена [39], т. е. ацетилен (или его радиоактивный фрагмент) однократно включается в растущую углеродную цепь. Этот факт позволяет предположить, что наблюдаемый рост производительности обусловлен иницирующей ролью ацетилена, который при взаимодействии с синтез-газом образует первичный комплекс C_3 [40, 41].

В [42—47] исследованы ФТ-синтезы, модифицированные соединениями общей формулы $\text{R}-\text{C}\equiv\text{CH}$, где $\text{R}=\text{Ph}$, CH_2OH , CH_2OCH_3 , $\text{CH}_2\text{OC}(\text{CH}_3)_3$. В присутствии ВЖППК $3\div 4$ ($\text{SiO}_2+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{V}_2\text{O}_5$) + $(0,5\div 1)\text{K}_2\text{O}$ при взаимодействии синтез-газа с фенилацетиленом получают в основном алкилароматические спирты и углеводороды состава $\text{Ph}(\text{CH}_2)_n\text{X}$, где $n=3\div 8$, $\text{X}=\text{OH}$, H . При этом большая часть добавляемого фенилацетилена гидрируется в стирол, этилбензол и образует олигомеры. Кроме компонентов, содержащих ароматическое кольцо, в продукте содержится до 25% n -алканов, алканолов и алканалей. Некоторые характеристики модифицированных фенилацетиленом ФТ-синтезов приведены в табл. 2.

В присутствии ВЖППК были осуществлены также синтезы бифункциональных соединений — α , ω -диолов и алкоксиспиртов — из CO , H_2 и замещенных ацетиленов [45—47]:



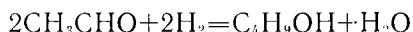
где $\text{R}=\text{CH}_3$, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$; $n=4\div 7$.

По реакционной способности в синтезе реагенты-инициаторы располагаются в ряд: $\text{HC}\equiv\text{CH} > \text{PhC}\equiv\text{CH} > (\text{CH}_3)_3\text{COCCH}_2\text{C}\equiv\text{CH} \sim \sim \text{CH}_2\text{OCH}_2\text{C}\equiv\text{CH} > \text{HOCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$.

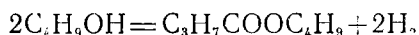
Показано [48], что октин-1, гексин-1, гексин-3, подобно ацетилену, принимают участие в росте углеродной цепи при их взаимодействии с синтез-газом. В то же время ацетонитрил, 1,4-бутиндиол, галогеналкины $\text{HC}\equiv\text{CCH}_2\text{X}$, где $\text{X}=\text{Cl}$, Br , не обладают свойствами реагентов-инициаторов в ФТ-синтезе.

IV. ПРЕВРАЩЕНИЯ СПИРТОВ, АЛЬДЕГИДОВ, ОЛЕФИНОВ В УСЛОВИЯХ СИНТЕЗА ФИШЕРА — ТРОПША

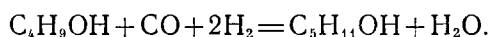
С целью выяснения возможного участия кислородсодержащих соединений в ФТ-синтезе на ВЖППК различного состава были изучены превращения метанола $^{14}\text{CH}_3\text{OH}$ [49—51]; этанолов $\text{CH}_3^{14}\text{CH}_2\text{OH}$, $^{14}\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{CH}_3^{14}\text{CD}_2\text{OH}$ и $\text{CD}_3^{14}\text{CH}_2\text{OH}$ [52—54], пропанолов $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{CH}_3\text{CH}_2^{14}\text{CH}_2\text{OH}$, $\text{CH}_3^{14}\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, $^{14}\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$ [49, 55, 56], бутанолов $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}$, $^{14}\text{CH}_3\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OH}$ и $\text{C}_3\text{H}_7^{14}\text{CH}_2\text{OH}$ [49, 51, 55], бензилового спирта [57], формальдегида H^{14}CHO [50], этаналей $\text{CD}_3^{14}\text{CHO}$ [58] и $\text{CH}_2\text{D}^{14}\text{CHO}$ [59], а также пропаналя [55, 56]. Как было установлено, основными реакциями алканалей в условиях ФТ-синтеза являются гидрирование их в соответствующий спирт, декарбонилирование до алканов, содержащих на один атом С меньше, и окисление в соответствующую кислоту [55, 58, 59]. В то же время ацетальдегид, добавленный к синтез-газу, частично расходуется по реакции [59]:



Спирты в условиях ФТ-синтеза подвергаются сложноэфирной конденсации [55, 59]:



и вступают в реакцию гомологизации [51]



Впервые алкилароматические спирты и углеводороды состава $\text{Ph}(\text{CH}_2)_n\text{X}$, где $\text{X}=\text{OH}$, H , $n=2\div 4$, получены в ФТ-синтезе с добавкой бензилового спирта. На ВЖППК $2\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,8\text{V}_2\text{O}_5 + 0,5\text{K}_2\text{O}$ конверсия PhCH_2OH достигает 90%. При этом основным продуктом превращения спирта является толуол, в небольших количествах образуются бензол и дибензил [57].

Большое значение для понимания механизма ФТ-синтеза и путей его интенсификации имеют работы по синтезу из CO и H_2 с добавкой алкенов $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ [60], $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ [56, 61, 62], $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ [63], $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}=\text{CH}_2$ [64]. Основной реакцией олефинов является их гидрирование (на 80—90%) в соответствующие алканы. В то же время на ВЖППК $2\text{Al}_2\text{O}_3$ бутен-1 частично превращается в n -пентан и пентен-1 [60].

Однако в условиях ФТ-синтеза на ВЖППК алкены способны в определенной степени вступать и в реакцию оксосинтеза [60, 62], причем с увеличением их концентрации возрастает выход спиртов (табл. 3).

Исследования превращений альдегидов, спиртов и олефинов в условиях ФТ-синтеза [49—65] показали, что на ВЖППК вклад реакций с участием этих соединений в образование ФТ-продукта, как правило, мал и составляет лишь несколько %.

Таблица 3

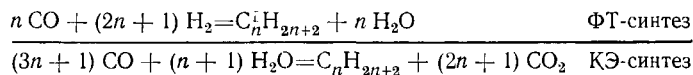
Влияние этилена на выход спиртов в синтезе из CO и H_2 на ВЖППК
 $2\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,5\text{V}_2\text{O}_5 + 0,5\text{K}_2\text{O}$ [62] (2—2,5 Мпа, $\text{H}_2:\text{CO}=3,8$)

Т, °С	Концентрация C_2H_4 , %	Относительный выход $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$ с n				
		1	2	3	4	5
204	7	0,4	1,0	1,0	0,3	0,2
204	15	0,3	1,0	1,3	0,4	0,3
230	50	0,3	1,0	13,0	0,6	0,5
230	0	0,3	1,0	0,4	0,2	0,1

Кроме синтеза из СО и Н₂ был осуществлен синтез из СО и Н₂О (синтез Кёльбея — Энгельгарда), в результате которого образуются продукты, близкие по составу к ФТ-продукту [66].

Впервые синтез из СО и Н₂О на ВЖППК был реализован на катализаторе синтеза аммиака при температуре 300°С, давлении 4 МПа и соотношении СО:Н₂О=2÷2,5. В этих условиях конверсия СО достигает 84%, а основными продуктами являются алканы и алкены [67]. Образование алканов в синтезе Кёльбея — Энгельгарда (КЭ-синтез) формально рассматривают как результат комбинации реакции водяного газа [4] и ФТ-синтеза.

$(2n + 1) \text{CO} + (2n + 1) \text{H}_2\text{O} = (2n + 1) \text{CO}_2 + (2n + 1) \text{H}_2$ реакция водяного газа



Аналогичные комбинации стехиометрических уравнений можно записать и для образования других компонентов КЭ-продукта — алкенов, алканолов, алканалей и др.

В [68] приведены результаты, полученные при осуществлении на ВЖППК синтеза из СО₂ и Н₂, в котором основным продуктом является этанол. При 335—370°С, 20—40 МПа, Н₂:СО₂=3, объемной скорости синтез-газа $(2 \div 3) \cdot 10^4 \text{ ч}^{-1}$ производительность процесса по этанолу составляет 30÷45 г/ч·л кат. Наряду с этанолом образуются значительные количества метанола, *n*-пропанола и уксусной кислоты.

Продуктами синтеза Фишера — Тропша с участием третьего компонента, синтеза Кёльбея — Энгельгарда и синтеза из СО₂ и Н₂ являются сложные смеси органических продуктов широкого фракционного состава. Спирты и амины могут быть выделены из указанных продуктов известными химическими способами (в виде боратов или солянокислых солей соответственно). После разделения их ректификацией на сравнительно узкие фракции они могут найти применение как сырье для получения пластификаторов, ПАВ и др. Оставшаяся часть продуктов может быть использована в качестве добавки к углеводородным топливам или как углеводородное сырье, пригодное для дальнейшей переработки традиционными способами. В настоящее время рассмотренные процессы не являются конкурентноспособными по отношению к известным методам получения функциональных производных углеводородов (спиртов, аминов). Однако в связи с возможностью их реализации на базе практически любого углеродного сырья, в том числе и возобновляемого, указанные синтезы по мере истощения запасов нефти будут становиться все более перспективными для практического использования. Именно поэтому интерес к изучению синтезов на базе оксидов углерода и водорода в последнее время непрерывно возрастает.

V. СИНТЕЗЫ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

1. Гидроаминирование кислородсодержащих соединений

а) Гидроксисоединения

Направленный поиск эффективных катализаторов реакции аминирования спиртов, который ведется и в настоящее время, привел в начале 60-х годов к разработке эффективного ВЖППК для синтеза алкиламинов из алканолов и аммиака в присутствии водорода [69]. Наилучшие, стабильные во времени, выходы аминов достигаются в присутствии ВЖППК состава 5V₂O₅ [70].

При взаимодействии ВЖППК со смесью спирта, аммиака и водорода существует возможность образования в ходе реакции аминирования

Аминирование октанола-1 на ВЖППК (210° С, 5 МПа, объемная скорость $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{OH}$ 1,2 ч⁻¹) [73]

Агрегатное состояние спирта	$\text{H}_2:\text{NH}_3:\text{ROH}$	Конверсия ROH , %	Состав аминов, %		
			$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{NH}_2$	$(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{NH}$	$(\text{C}_8\text{H}_{17})_3\text{N}$
Газ *	15:12:1	88	75	21	4
Газ	34:3:1	45	38	50	12
Жидкость	4:3:1	46	20	72	8

* 230° С, объемная скорость спирта 0,35 ч⁻¹.

на поверхности и в объеме катализатора нитридов, карбонитридов и оксидов железа, которые могут влиять на его активность и селективность. Эта проблема была частично рассмотрена на примере газофазной реакции бутанола-1 с аммиачно-водородной смесью ($\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}:\text{NH}_3:\text{H}_2=1:8:24$) при 120—170° С в присутствии трех модифицированных образцов ВЖППК $5\text{V}_2\text{O}_5$ [22]. Первый образец был обогащен ϵ -нитридом, второй — карбонитридом, третий — оксидами железа. На всех трех образцах выход бутиламинов были существенно ниже, чем на исходном ВЖППК после длительной эксплуатации. Это свидетельствует о том, что при контакте ВЖППК с реакционной смесью, содержащей более 70% H_2 , в катализаторе не происходит накопления нитридов, карбонитридов и оксидов железа, по крайней мере в количествах, которые можно было бы зафиксировать по изменению выхода аминов.

Из данных [22] вытекает важное для препаративного газофазного синтеза аминов следствие, заключающееся в том, что стабильную активность и селективность ВЖППК можно поддерживать, сохраняя высокую концентрацию H_2 в исходной газовой смеси.

По способности вступать в реакцию аминирования на ВЖППК $5\text{V}_2\text{O}_5$ алканолаы располагаются в ряд [70, 71]: октанол-1 \approx октанол-2 $>$ октанол-3 $>$ октанол-4 \approx 2-метилгептанол-4 \approx 2-этилгексанол-1.

В то же время при аминировании $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$, где $n=5\div 10$, конверсия и суммарная селективность по алкиламинам не зависят от n , хотя с увеличением n несколько возрастает селективность по вторичным алкиламинам [72].

Аминирование первичных спиртов на ВЖППК представляет собой последовательную реакцию, приводящую к получению первичных, вторичных и третичных аминов. В такой реакции всегда трудно бывает достичь высокой селективности по каждому из аминов в отдельности. С целью увеличения выхода вторичных алкиламинов из алканолов и аммиака предложен оригинальный прием, заключающийся в осуществлении реакции в пленке жидкого спирта [73]. При аминировании октанола-1 такой прием позволяет увеличить селективность по вторичным аминам с 21 до 72% (табл. 4).

Найдены оптимальные условия синтеза преимущественно первичных, вторичных либо третичных алкиламинов из первичных спиртов и аммиака под давлением водорода [74—77]. Путем аминирования n -алканолов $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$, где $n=6\div 12$, в присутствии ВЖППК $5\text{V}_2\text{O}_5$ при 260—295° С получены смеси алкиламинов, содержащие до 96% $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{NH}_2$, или до 60% $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_2\text{NH}$, или до 70% $(\text{C}_n\text{H}_{2n+1})_3\text{N}$. Во всех случаях образуются амины, содержащие алкильный фрагмент исходного спирта [78].

Алканолаы с разветвленным углеродным скелетом (2-этилгексанол-1, 2,2-диметилпропанол-1) также аминируются на ВЖППК с высокими выходами соответствующих первичных аминов [79, 80].

Получены важные результаты, касающиеся кинетических закономерностей и механизма аминирования алканолов аммиаком в присутствии ВЖППК [81—87]. Установлено, что зависимость скорости аминирования спирта от его парциального давления при постоянной скорости по-

дачи характеризуется наличием максимума в области $p_{\text{ROH}} = 0,02 \div 0,03$ МПа [83, 85]. Это позволило предположить, что кинетическое уравнение реакции имеет дробно-рациональную форму, причем показатель степени при p_{ROH} в знаменателе уравнения больше, чем в числителе [83—85]. Наличие кинетического изотопного эффекта при аминировании $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CD}_2\text{OH}$ и $\text{CH}_3\text{CD}_2\text{OH}$ [82, 84, 85] позволило высказать суждение о характере лимитирующей стадии процесса. В рамках кинетической модели Лэнгмюра—Хиншельвуда—Хоугэна—Вотсона предложена стадийная схема механизма аминирования, в которой лимитирующей стадией является дегидрирование исходного спирта до альдегида [84, 85]. Скорость аминирования первичных алканолов при среднем [84] и атмосферном [85] давлениях описывается уравнением:

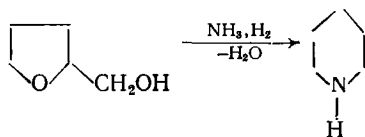
$$W = \frac{k \cdot b_{\text{ROH}} \cdot p_{\text{ROH}}}{(1 + b_{\text{ROH}} \cdot p_{\text{ROH}} + b_{\text{H}_2\text{O}} \cdot p_{\text{H}_2\text{O}})^2},$$

где k — константа скорости реакции аминирования; p_{ROH} , b_{ROH} — соответственно парциальное давление и адсорбционный коэффициент спирта; $p_{\text{H}_2\text{O}}$, $b_{\text{H}_2\text{O}}$ — соответственно парциальное давление и адсорбционный коэффициент H_2O . Оно удовлетворительно описывает все экспериментальные данные в интервалах температур $180\text{—}270^\circ\text{C}$ и конверсии спирта $11\text{—}96\%$.

Плавленные железные катализаторы проявляют активность и в реакции N-алкилирования диметил- и метиламинов [86—88]. Так, при взаимодействии октанола-1 с CH_3NH_2 на ВЖППК $1\text{V}_2\text{O}_5 + 0,85 \text{ BaO}$ при температуре $230\text{—}240^\circ\text{C}$, давлении 2 МПа, соотношении $\text{H}_2 : \text{CH}_3\text{NH}_2 : \text{C}_8\text{H}_{17}\text{OH} = 16 : 4 : 1$ и скорости подачи спирта $350\text{—}400$ г/ч·л кат конверсия спирта составляет 93% , а суммарная селективность по аминам 93% , из которых 70% приходится на метил-*n*-октиламин [88]. Кинетическое уравнение, предложенное для описания взаимодействия спиртов с аммиаком, применимо также к реакциям алканолов с $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ [86, 89].

Разработаны эффективные способы получения аминов из алициклических [90—92] и алкилароматических [93] спиртов и аммиака на ВЖППК. В оптимальных для синтеза первичных аминов условиях (315°C , $p_{\text{NH}_3} = 3,2$ МПа, $p_{\text{H}_2} = 1,8$ МПа, скорость подачи циклогексанола 36 моль/ч·л кат) конверсия спирта в амины достигает $88,5\%$ при селективности по циклогексиламину 95% .

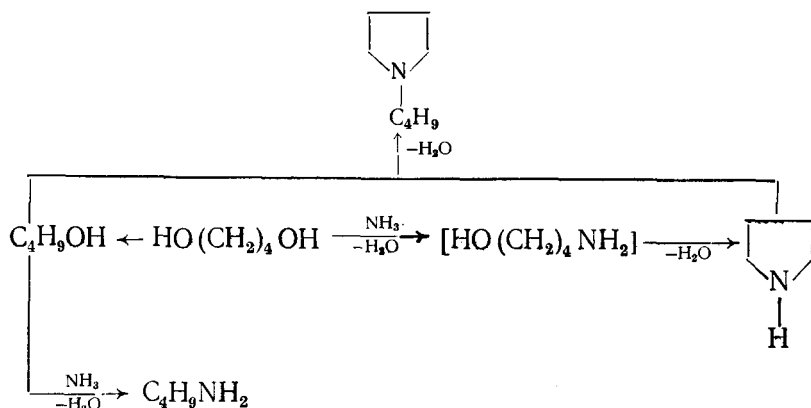
Выше было показано, что на ВЖППК селективно протекают реакции аминирования спиртов различного строения с образованием в основном соответствующих первичных аминов. В отличие от этого, при гидроаминировании тетрагидрофурфурилового спирта (ТГФС) основным продуктом реакции является не тетрагидрофурфуриламин, а пиперидин, выход которого достигает 51% [94—96]:



В силу доступности ТГФС, получаемого из возобновляемого природного сырья, такой синтез пиперидина может представлять интерес для практического использования.

Плавленные железные катализаторы применяют не только для меж-, но и для внутримолекулярного аминирования. Так, при взаимодействии бутандиола-1,4 (БД) с аммиачно-водородной смесью на ВЖППК образуются пирролидин и его производные [97]. В оптимальных условиях (260°C ; p_{NH_3} , p_{H_2} и $p_{\text{БД}}$ равны 2, 2,8 и 0,14 МПа соответственно; скорость подачи БД 560 г/ч·л кат) конверсия БД составляет 99% при селектив-

ности по пирролидину выше 70% [97]. Основные превращения БД на ВЖППК представлены на схеме:



Осуществлены также синтезы пиперазина из диэтанолamina, 1-алкил- и 1,4-диалкилпиперазинов из N-алкилдиэтанолamинов, а также морфолина из диэтиленгликоля [97—99].

б) Карбонильные соединения

Алифатические альдегиды могут гидроаминироваться в амины на ВЖППК [69].

Кинетика гидроаминирования карбонильных соединений была исследована на примере октанона-2 [100, 101]. Отмечен кинетический изотопный эффект в реакции гидроаминирования бутанона при замене в исходной смеси H_2 на D_2 и предложена отвечающая этому наблюдению стадийная схема процесса, в которой в качестве лимитирующей рассматривается стадия присоединения водорода к кетимину. Кинетическое уравнение имеет вид:

$$W = \frac{k \cdot p_{H_2}^{0.5}}{1 + b_{H_2O} p_{H_2O}},$$

где k — кажущаяся константа скорости гидроаминирования; p_{H_2} , p_{H_2O} — парциальные давления H_2 и H_2O соответственно; b_{H_2O} — адсорбционный коэффициент H_2O . С использованием этого уравнения были определены оптимальные условия синтеза первичных аминов из некоторых альдегидов и кетонов различного строения на ВЖППК $5V_2O_5$ [102] (см. табл. 5).

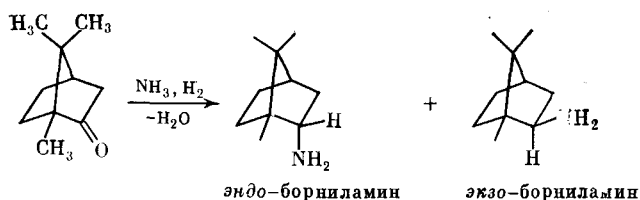
В некоторых случаях ВЖППК проявляет необычную для металлических гетерогенных катализаторов стереоселективность. Так, в реакции гидроаминирования *d,l*-камфоры [103—105] суммарное превращение ее в *эндо*- и *экзо*-борниламины достигает 92% при соотношении *эндо* : *экзо* = (1,4 ÷ 1,8) : 1.

Таблица 5

Гидроаминирование альдегидов и кетонов (230° С, p_{H_2} = 2,5 МПа, p_{NH_3} = 1,3 МПа, $p_{R'COR'}$ = 0,05 МПа, [102] $V_{R'COR'}$ = 20 моль/ч · кг кат)

Исходное карбонильное соединение	Образующийся амин	Конверсия, %	Селективность по амину, %
Гептанон-2	2-аминогептан	93	95
Гептанон-4	4-аминогептан	92	92
Октанон-2	2-аминооктан	92	95
Нонанон-2	2-аминононан	90	96
Октаналь	1-аминооктан	87	90
Циклогексанон	Циклогексиламин	98	98
1-Фенилпропанон-2	1-фенил-2-аминопропан	85	93
Ацетофенон *	1-фенил-1-аминоэтан	96	70

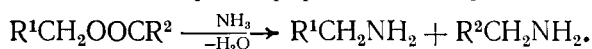
* Температура 210° С, скорость подачи ацетофенона 9 моль/ч · кг кат.



Такая стереоселективность подробно рассмотрена в [105], где показано, что наиболее вероятной ее причиной является «имин-енаминная» таутомерия на кислотно-основных центрах ВЖППК. Однако нельзя исключить также связь необычной стереоселективности с особенностями координации пространственно затрудненной молекулы камфоры на активных центрах ВЖППК.

в) Сложные и простые эфиры

При гидроаминировании алифатических сложных симметричных и несимметричных эфиров на ВЖППК $5\text{V}_2\text{O}_5$ в процессе замены сложн-ноэфирной группы на аминогруппу принимают участие как спиртовая, так и кислотная части молекулы эфира [106—108]:



При $280\text{—}300^\circ\text{C}$, давлениях p_{NH_3} , p_{H_2} и $p_{\text{R}^1\text{CH}_2\text{OOCR}^2}$, равных $1,5\div 2,3$, $2,6\div 3,5$ и $0,06\text{—}0,1$ МПа соответственно и удельной скорости подачи сложного эфира $200\text{—}500$ г/ч.л кат конверсия последнего достигает 86% при селективности 70—88% по первичным и 12—30% по вторичным алкиламинам.

В то же время простые эфиры — диэтиловый, метил-трет-бутиловый, тетрагидрофуран, 1,4-диоксан — на ВЖППК не аминируются [108].

2. Взаимодействие кислородсодержащих соединений с аммиаком

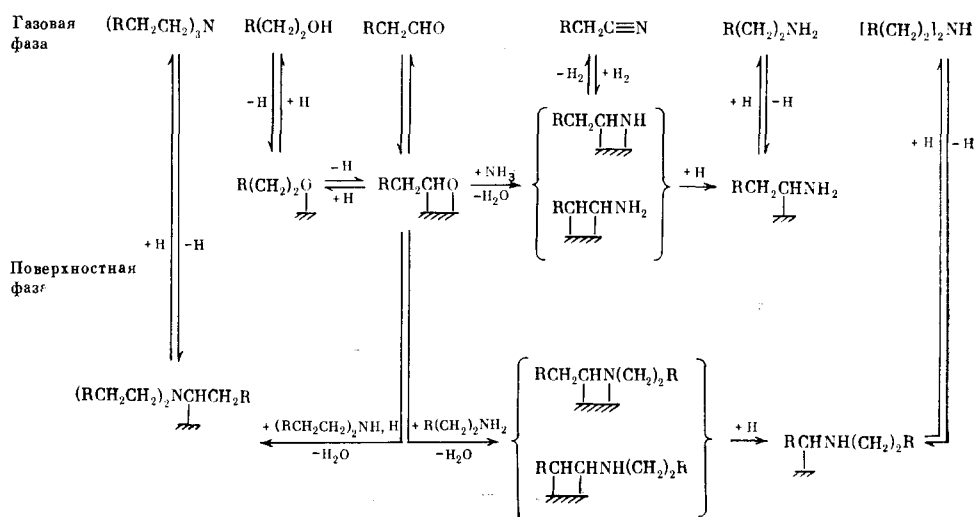
Выше показано, что из парогазовой смеси спирта, альдегида, кетона или сложного эфира, аммиака и водорода при контакте с ВЖППК образуются алкиламины. В [109, 110] изучено взаимодействие спиртов с аммиаком в отсутствие водорода на ВЖППК различного состава ($2\text{Al}_2\text{O}_3 + 5\text{Cr}_2\text{O}_3$; $2\text{Al}_2\text{O}_3 + 2,5\text{MnO}_2$; $2\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,5\text{V}_2\text{O}_5$; $5\text{Al}_2\text{O}_3 + 2,5\text{K}_2\text{O}$). При $300\text{—}320^\circ\text{C}$, соотношении алканол:аммиак = 1:1÷3, скорости подачи спирта 4—4,5 моль/ч.л кат из бутанола-1, гексанола-1 и нонанола-1 образуются соответственно $\text{C}_3\text{H}_7\text{C}\equiv\text{N}$, $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{C}\equiv\text{N}$ и $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{C}\equiv\text{N}$ с выходом 80—85%. Скорость цианирования алканолов в нитрилы не зависит от длины углеродной цепи [109, 110]. Данные по влиянию строения кислородсодержащей группы на превращение их в нитрилы приведены в табл. 6 [111]. Обобщенная схема превращений спиртов в амины и нитрилы представлена ниже.

Таблица 6

Взаимодействие кислородсодержащих соединений с NH_3 на ВЖППК $2\text{Al}_2\text{O}_3$ при 320°C [111]

Исходное соединение	Содержание нитрилов в реакционной смеси, %			Содержание аминов, %
	$\text{C}_3\text{H}_7\text{C}\equiv\text{N}$	$\text{C}_5\text{H}_{11}\text{C}\equiv\text{N}$	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{C}\equiv\text{N}$	
Бутанол-1	80	—	—	1-аминобутан, 4
2-Метилпропанол-1	73,5	1,5	0,2	2-метил-1-аминопропан, 3,6
Бутанол-2	—	3,9	2,0	—
трет-Бутанол	—	—	—	—
Бутанон	—	2,6	1,0	—
n-Бутаналь	69,7	0,4	0,2	1-аминобутан, 4,9
Этилацетат	—	—	51	—

Схема 1



В целом ВЖППК достаточно эффективны в синтезах алкиламинов, некоторых простых насыщенных гетероциклов и нитрилов из кислородсодержащих соединений. Анализ литературных данных свидетельствует о том, что эти процессы позволяют достичь более высокой производительности и протекают более стабильно, чем процессы получения указанных азотсодержащих соединений другими известными препаративными способами в присутствии других гетерогенных катализаторов (никелевых, медно-хромовых и др.). Реакционные смеси, получаемые в результате аминирования индивидуальных кислородсодержащих соединений на ВЖППК, достаточно просты по составу и, как правило, содержат целевые продукты в высокой концентрации, что позволяет выделить их с помощью обычной ректификации.

VI. РЕАКЦИИ ГИДРО- И ДЕГИДРОГЕНИЗАЦИИ, ИЗОТОПНОГО ОБМЕНА И ДРУГИЕ

1. Гидрирование альдегидов и кетонов в спирты

Спирты, особенно алифатические, являются важнейшими продуктами препаративного и промышленного органического синтеза. Получение высококачественных спиртов в большинстве случаев основано на использовании реакции гидрирования альдегидов и кетонов.

Принципиальная возможность образования спиртов при гидрировании алифатических альдегидов на ВЖППК показана в [112, 113]. Однако предложенный для этой цели ВЖППК ($1MoO_3$ или $2Al_2O_3$) требует применения давления водорода 10 МПа и выше.

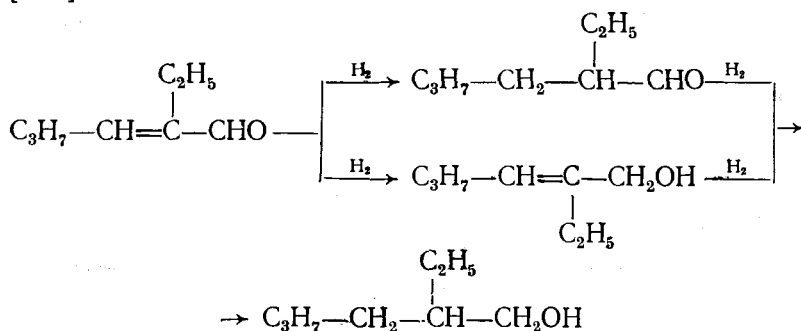
Таблица 7

Гидрирование альдегидов и кетонов на ВЖППК (объемная скорость $H_2 \cdot 2 \cdot 10^4 \text{ ч}^{-1}$) [114, 117]

Исходное карбонильное соединение	Получаемый спирт	$T, ^\circ C$	$p_{H_2}, \text{ МПа}$	Скорость подачи, ч^{-1}	Конверсия, %	Селективность по спирту, %
Бутаналь	Бутанол-1	180	1,5	2	99,5	99,5
Нонаналь	Нонанол-1	180	2,5	4,5	98	98,5
Октанон-2	Октанол-2	150	3,5	3	97,5	99,5
2-Этилгексен-2-аль-1	2-Этилгексанол-1	135	0,9	1,5	95	99
Циклопентанон	Циклопентанол	185	2,1	3,5	97	99
Циклогексанон	Циклогексанол	185	2,5	4,5	94	99,5

Совершенствование способа привело к разработке высокоэффективного ВЖППК $2 \div 5V_2O_5$, в присутствии которого карбонильные соединения превращались в соответствующие спирты при $p_{H_2} = 1 \div 3,5$ МПа [114—117] с высокой скоростью и селективностью (табл. 7).

Проведение гидрирования 2-этилгексен-2-ола-1 в присутствии воды приводит к увеличению выхода непредельного спирта 2-этилгексен-2-ола-1 [116]:



Данные по кинетике гидрирования алифатических и алициклических кетонов приведены в [117—121]. Кинетику гидрирования октанона-2 и циклогексанона изучали на ВЖППК $5V_2O_5$ в условиях, когда обратной реакцией дегидрирования образующихся спиртов можно было пренебречь. Скорость реакции увеличивается с повышением концентрации кетона и водорода и не зависит от концентрации спирта (продукта реакции). Обнаружен КИЭ при замене H_2 на D_2 в реакции гидрирования октанона-2 [121]. Предложена стадийная схема механизма реакции, в которой лимитирующей является стадия присоединения первого атома водорода к адсорбированной молекуле кетона. При малых степенях превращения кетонов в изотермических условиях начальная скорость реакции описывается кинетическим уравнением вида [117, 118].

$$W_0 = k \cdot p_{0(R^1COR^2)} \cdot p_{0(H_2)}^{0,5},$$

где k — кажущаяся константа скорости реакции; $p_{0(R^1COR^2)}$, $p_{0(H_2)}$ — начальные парциальные давления кетона и водорода. Уравнение удовлетворительно выполняется во всем изученном диапазоне температур и парциальных давлений кетона и водорода.

Кинетика неізотермического гидрирования кетонов в проточном трубчатом реакторе до конверсии 0,8 описывается уравнением [120]:

$$1/V = (1/A \cdot p_{0(R^1COR^2)} \cdot p_{0(H_2)}^{0,5}) \int_0^x \{ [1/(1-x)] \exp E/RT_0 (1 + \alpha x) \} dx,$$

где V — удельная скорость подачи кетона, T_0 — начальная температура реакции, E — кажущаяся энергия активации, A — предэкспоненциальный множитель, α — коэффициент, x — конверсия кетона.

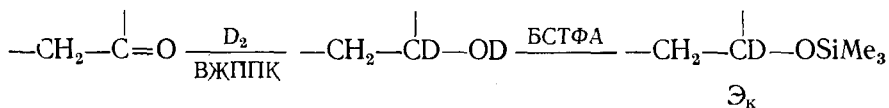
Механизм присоединения водорода к кетонам в процессе их гидрирования в спирты на ВЖППК был исследован комбинированным методом лазерной КР-спектроскопии *in situ* и ГЖХ [16, 17, 122], а также методом реакционной хромато-масс-спектрометрии (РХМС) [123, 124].

Спектр КР (рис. 4, а) поверхности ВЖППК $5V_2O_5$ в реакции гидрогенизации ацетофенона (АЦФ) водородом (конверсия АЦФ 6%, селективность по метилфенилкарбинолу ~70%, по этилбензолу ~30%) существенно отличается как от спектра исходного АЦФ (рис. 4, б), так и от спектров продуктов реакции (рис. 4, в, г). Интенсивные линии в области ~1624, ~1520, ~937 и ~884 см^{-1} (рис. 4, а) вероятно можно приписать интермедиатам, в которых имеются связи $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}-\text{C}$ и $\text{C}-\text{O}$, а сами интермедиаты можно интерпретировать как «кетон-» и «енольную» формы адсорбированного АЦФ.

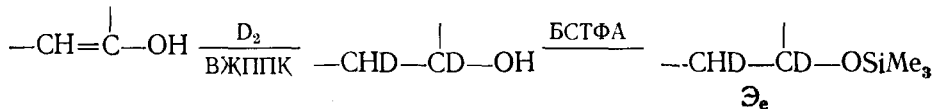
Вопрос о соотношении «кетонного» и «енольного» механизмов при гидрировании кетонов на ВЖППК был решен [123, 124] методом

РХМС с использованием дейтериевой метки путем анализа изотопного состава образующихся дейтероспиртов в виде их триметилсилиловых эфиров. Исходные кетоны могут претерпевать следующие превращения:

«кетонный» механизм



«енольный» механизм



БСТФА — N,O-бис-(триметилсилил) трифторацетамид.

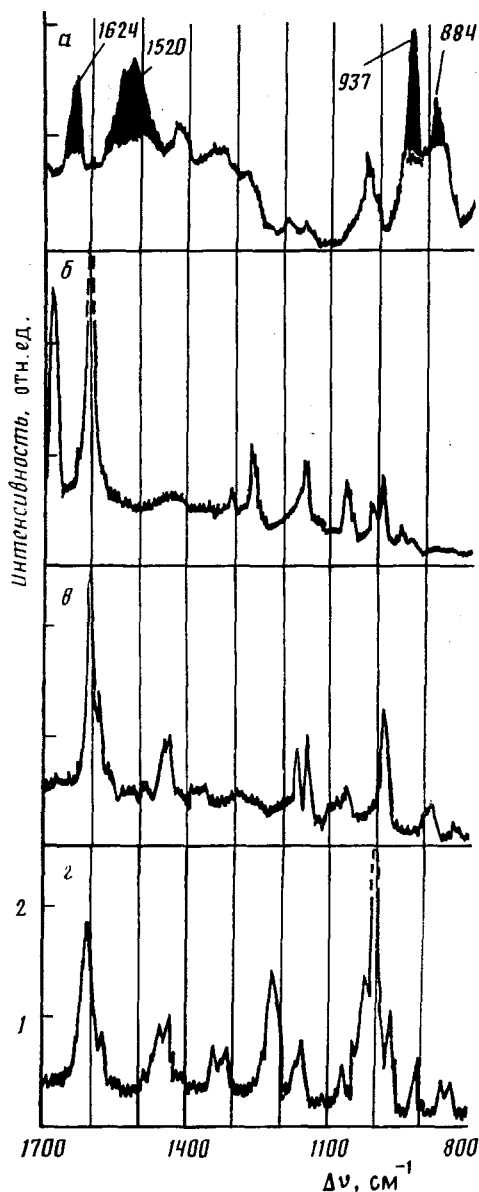


Рис. 4. Спектры КР: а) поверхности ВЖППК в реакции гидрогенизации ацетофенона *in situ* (177° С, $p_{\text{H}_2} = 0,2$ МПа, $p_{\text{PhCOCH}_3} = 4$ кПа); б) ацетофенона, в) метилфенилкарбинола, г) этилбензола [16, 122].

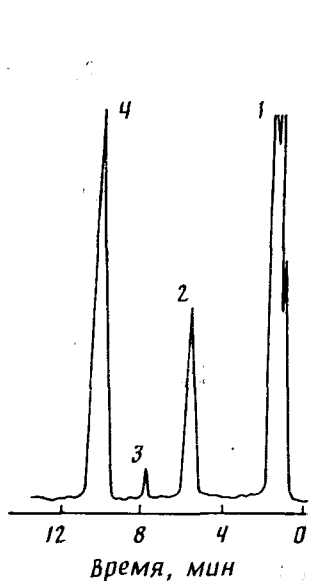


Рис. 5

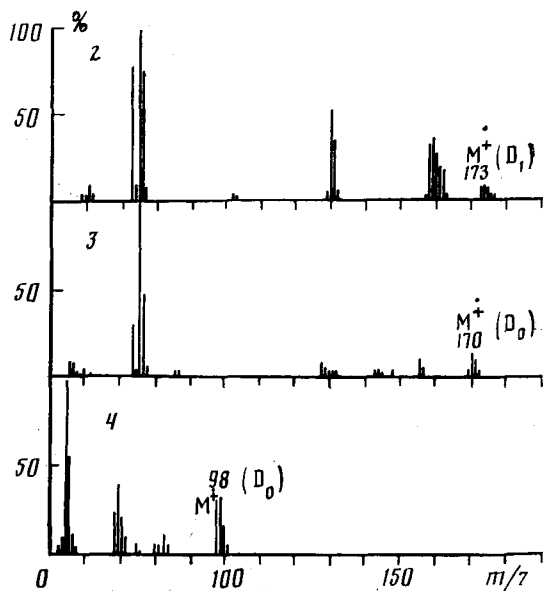


Рис. 6

Рис. 5. Хроматограмма реакционной смеси, полученной при дейтерировании циклогексана на ВЖППК [124]:

- 1 — БСТФА и продукты его гидролиза
2 — триметилсилиловый эфир дейтерированного циклогексанола
3 — триметилсилиловый эфир дейтерированного циклогексен-1-ола
4 — дейтерированный циклогексанон

Рис. 6. Масс-спектры хроматографических зон, приведенных на рис. 5 [123]

Из приведенной схемы видно, что в зависимости от механизма образуются триметилсилиловые эфиры Э_к и Э_е с различным числом атомов D, что легко можно определить масс-спектрометрически. Типичная хроматограмма, регистрируемая в опыте с циклогексаном, приведена на рис. 5, а масс-спектры продуктов его дейтерирования — на рис. 6. В результате расчета изотопного состава триметилсилиловых эфиров Э_к и Э_е с учетом изотопного состава непрореагировавшего циклогексанола и его H/D-обмена установлено, что гидрирование алициклических кетонов в спирты при 70—210°С протекает равновероятно как по «енольному», так и по «кетонному» механизмам.

2. Дегидрирование спиртов и аминов

Известно, что катализаторы 1MoO₃ или 2Al₂O₃+0,5V₂O₅+1K₂O гидрирования карбонильных соединений в спирты в соответствующих условиях могут быть использованы для проведения обратной реакции дегидрирования спиртов. На таких катализаторах проведено дегидрирование гептанола-1 и этанола соответственно в гепталь и ацетальдегид с выходом 30—40% [113, 125]. Кинетика и механизм дегидрирования спиртов на ВЖППК 5V₂O₅ исследованы также в [85, 125]. При газофазном дегидрировании CH₃CD₂OH, CD₃CH₂OH и CH₃CH₂OH [125] в гелии при 180°С скорости превращения этих этанолов находятся в следующих соотношениях:

$$W_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}}/W_{\text{CD}_3\text{CH}_2\text{OH}} \approx 1;$$

$$W_{\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}}/W_{\text{CH}_3\text{CD}_2\text{OH}} \approx 2,5 \pm 0,1.$$

Отсюда следует, что медленной стадией реакции является отрыв α-атома водорода от молекулы спирта. Кинетика дегидрирования этанола на ВЖППК 5V₂O₅ соответствует уравнению:

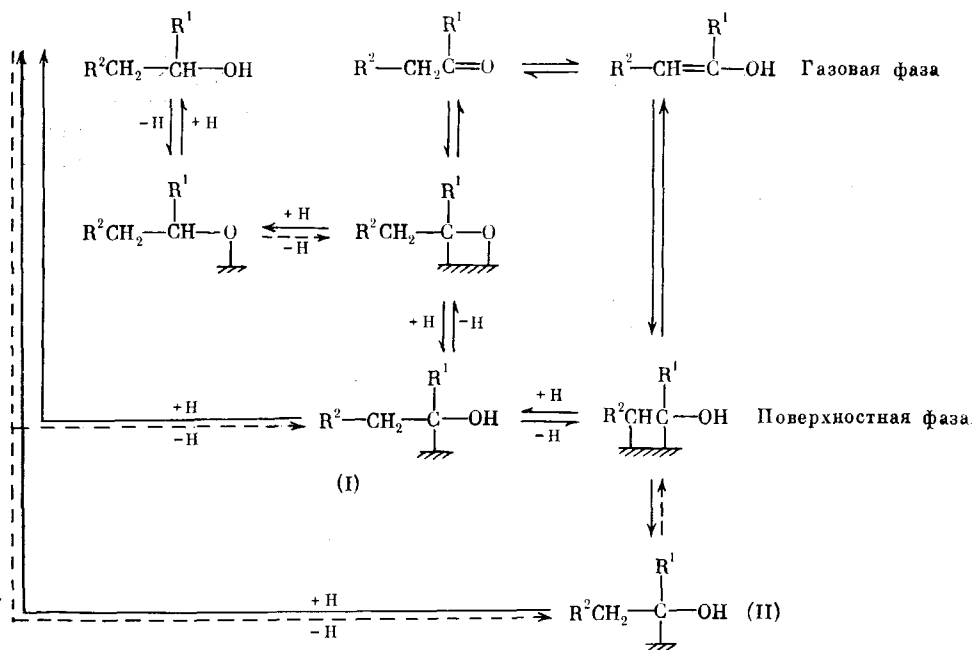
$$W = \frac{k \cdot b_{\text{ROH}} \cdot p_{\text{ROH}}}{(1 + b_{\text{ROH}} \cdot p_{\text{ROH}} + b_{\text{ACH}} \cdot p_{\text{ACH}})^2},$$

где k — константа скорости реакции; $p_{\text{РОН}}$, $b_{\text{РОН}}$ — парциальное давление и адсорбционный коэффициент спирта соответственно; $p_{\text{АСН}}$, $b_{\text{АСН}}$ — парциальное давление и адсорбционный коэффициент альдегида соответственно.

Рассматриваемые катализаторы способны проводить дегидрирование не только спиртов, но и аминов. Так, на ВЖППК $2\text{Al}_2\text{O}_3$ при $280\text{--}320^\circ\text{C}$ происходит дегидрирование *n*-бутиламина в бутиронитрил с выходом 78% [111].

Механизмы гидрирования карбонильных соединений в спирты и дегидрирования последних в альдегиды и кетоны на ВЖППК по данным [123—125] представлены ниже:

Схема 2



При дейтерировании изотопный состав (I) и (II) различен. Превращения, обозначенные пунктирной линией, реализуются только при дегидрировании спирта.

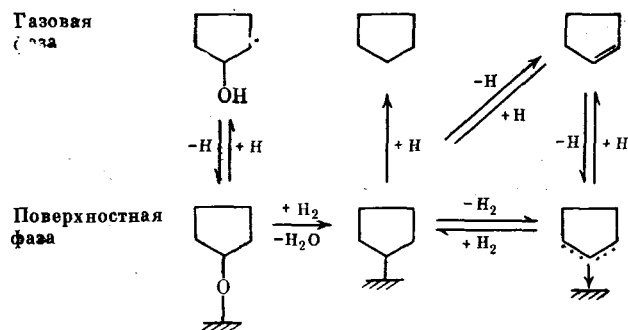
3. Гидродезоксигенирование спиртов, альдегидов и кетонов

Гидродезоксигенирование (ГДО) кислородсодержащих соединений до углеводов широко используется в препаративной и промышленной органической химии.

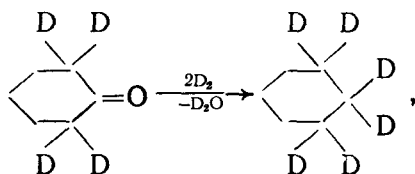
При 250—350°С, $p_{H_2} = 0,1 \div 0,3$ МПа ВЖППК $5V_2O_5$ количественно гидродеоксигенирует спирты, альдегиды и кетоны различного строения в насыщенные углеводороды с сохранением углеродного скелета исходного кислородсодержащего субстрата [126, 127].

Методом РХМС [128] исследовано распределение дейтерия в насыщенных углеводородах, образующихся при дейтеродезоксигенировании спиртов, альдегидов и кетонов [127].

Анализ показывает, что изотопные составы дейтероциклопентанов, полученных при взаимодействии с дейтерием цикlopентена и цикlopентанола (рис. 7) близки между собой [127]. Это позволяет предположить, что образование продуктов дейтерирования олефина и дейтеродезоксигенирования спирта протекает через интермедиаты, сходные по строению:



В то же время сопоставление изотопного состава дейтероциклогексанов, полученных в результате дейтеродезоксигенирования циклогексанона и 2,2,6,6-тетрадейтероциклогексанона (рис. 8), согласно которому около 70% из всех D_n -циклогексанов приходится на D_6 -циклогексан, дает основание считать, что эта реакция протекает по двум направлениям, основное из которых связано с прямым гидрогенолизом карбонильной группы:



а другое — с гидрированием сначала кетона в спирт, а затем спирта в углеводород.

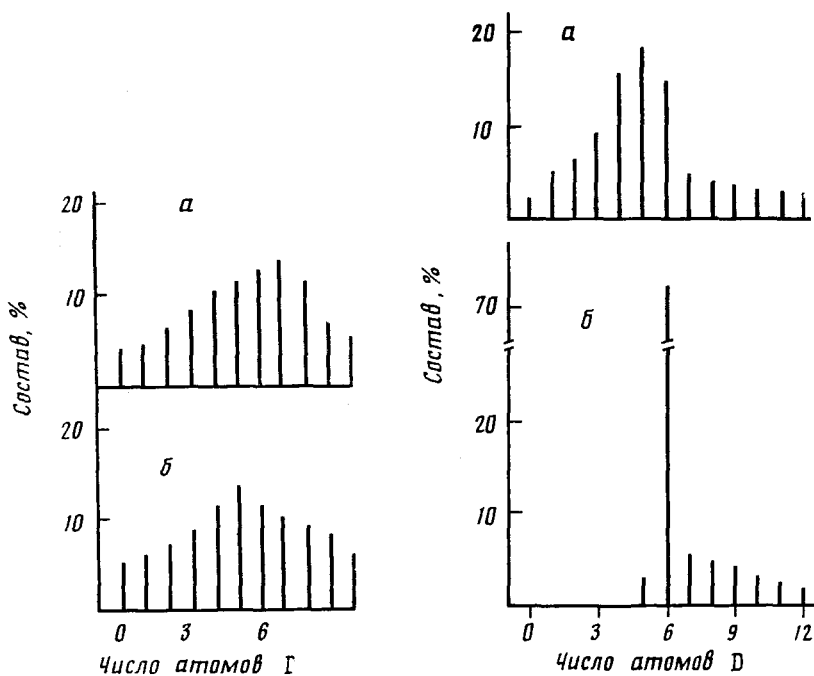


Рис. 7

Рис. 8

Рис. 7. Изотопный состав дейтероциклопентанов, полученных при реакции с D_2 (300° С, $p_{D_2} = 0,15$ МПа) цикlopентена (а) и цикlopентанола (б) [127]

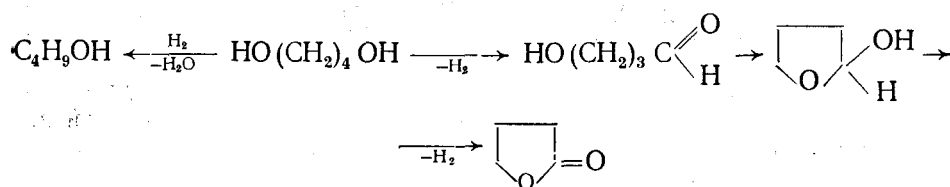
Рис. 8. Изотопный состав дейтероциклогексанов, полученных при реакции с D_2 циклогексанона (а) и 2,2,6,6- D_4 -циклогексанона (б) [127]

При проведении ГДО бензальдегида было неожиданно обнаружено, что наряду с толуолом образуется до 30% дибензила и *транс*-стильбена [129]. Предполагают, что одним из путей образования стильбена является метатезис бензальдегида по карбонильной группе.

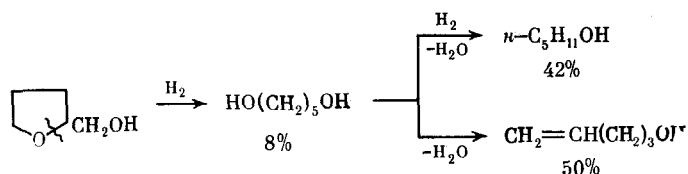
4. Гидрогенолиз сложных эфиров, диолов и других кислородсодержащих соединений

Газофазный гидрогенолиз сложных и простых эфиров на ВЖППК рассмотрен в [106—108]. При 200—250°С *n*-гептиловый эфир энантовой кислоты образует гептанол-1 и *n*-гептан с выходами 50 и 25% соответственно. В тех же условиях из ди-*n*-гептилового эфира получен только гептан с выходом 18%.

Бутандиол-1,4, взаимодействуя с H_2 на ВЖППК $4 \div 5V_2O_5 + 1(Al_2O_3 + SiO_2)$ при 280—300°С и $p_{H_2} = 2-3$ МПа, превращается в γ -бутиролактон и бутанол-1 с выходами 20—30% и 10—20% соответственно [130]:



При 250—300°С и $p_{H_2} = 1-2$ МПа конверсия тетрагидрофурфурилового спирта (ТГФС) составляет 60—65% [96]. Разрыв тетрагидрофурфурилового цикла происходит только по связи C—O, смежной с алкоксильным заместителем. Превращения ТГФС на ВЖППК отражены на следующей схеме:



Гидрогенолиз ТГФС в пентен-4-ол-1 представляет собой интересный случай превращения гетероциклического спирта в непредельный алифатический спирт.

5. Гидрирование связей C=C и C≡C

Специально вопросам гидрирования кратных углерод-углеродных связей в присутствии ВЖППК посвящено немного работ.

Имеется сообщение о возможности гидрирования гексена в гексан на катализаторе синтеза аммиака [131].

В микрореакторе с неподвижным слоем ВЖППК $5V_2O_5$ при импульсной подаче олефина в поток H_2 или D_2 при 250°С гептен-1 и циклопентен гидрируются количественно [127].

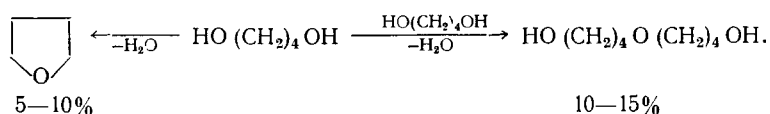
Имеются данные о гидрировании ацетилена при 70°С на ВЖППК $2Al_2O_3 + 0,5V_2O_5 + 1K_2O$. Изопрен на этом же катализаторе при 165—170° гидрируется в смесь изопентана и изопентена [64].

Бензол способен превращаться в циклогексан на ВЖППК, причем наиболее активным является катализатор состава $(5 \div 8)Al_2O_3$ [132, 133], в присутствии которого скорость гидрирования бензола лишь в несколько раз меньше, чем на никелевом катализаторе [133].

6. Реакции дегидратации и полимеризации

До недавнего времени ВЖППК рассматривали исключительно как металлический катализатор [134]. Промоторам отводили роль стабилизаторов дисперсной фазы металлического железа на поверхности, регуляторов размеров частиц и общей поверхности. Однако поверхность ВЖППК в основном состоит из неметаллической фазы (см. гл. II). Иначе говоря, приповерхностный слой ВЖППК имеет формальное сходство с традиционными бифункциональными катализаторами, в состав которых входят металлы VIII группы (1—10%) на Al_2O_3 , SiO_2 , цеолите и др. носителях [135, 136]. Отличие ВЖППК состоит прежде всего в том, что он, наоборот, включает 1—10% промоторов (Al_2O_3 , SiO_2 , V_2O_5 и др.) и 90—99% $\alpha\text{-Fe}^0$. Таким образом, ВЖППК можно рассматривать как обращенный бифункциональный катализатор. Для бифункциональных катализаторов характерно проявление как окислительно-восстановительной (процессы гидрирования — дегидрирования), так и кислотно-основной активности. В предыдущих разделах продемонстрирована эффективность ВЖППК в реакциях окисления — восстановления, однако, как будет показано ниже, некоторые из результатов, полученных на ВЖППК, можно трактовать с позиций кислотно-основного катализа.

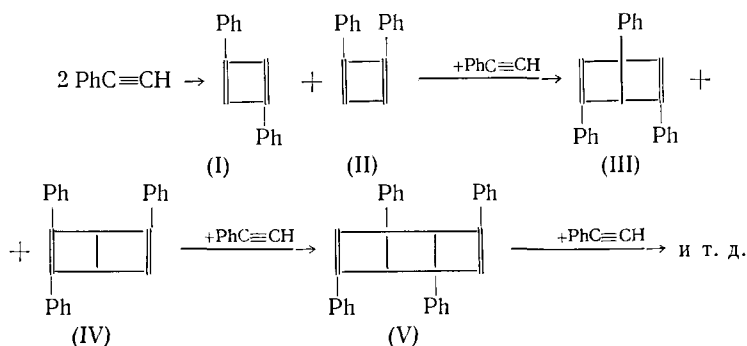
Типичной реакцией кислотно-основного катализа является дегидратация спиртов или диолов. Первой такой реакцией, осуществленной на ВЖППК $4 \div 5 \text{V}_2\text{O}_5 + 1 (\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2)$, была дегидратация бутандиола-1,4 [130]. В атмосфере H_2 при 280—300°С протекала как межмолекулярная, так и внутримолекулярная его дегидратация с образованием дибутиленгликоля и тетрагидрофурана соответственно:



Впоследствии были осуществлены реакции внутримолекулярной дегидратации этиленгликоля [137] и межмолекулярной дегидратации трет-бутилового эфира пропаргилового спирта [138] на ВЖППК.

Соединения с кратными связями $\text{C}=\text{C}$ и $\text{C}\equiv\text{C}$ в присутствии ВЖППК могут вступать в реакции полимеризации: изопрен при 220—230°С образует твердый каучукоподобный продукт, представляющий собой полиизопрен [64].

Развитие этого подхода привело к созданию способа олигомеризации фенилацетилена (ФА) [139, 140]. На ВЖППК $0,5 \div 1 \text{K}_2\text{O} + 3 \div 4 (\text{SiO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{V}_2\text{O}_5)$ при 150° в атмосфере азота ФА подвергается линейной олигомеризации с образованием ди-, три- и тетрамеров фенилацетилена, а также циклизации с образованием дифенилциклобутadiенов (I) и (II), трифенилзамещенных дьюаровских бензолов (III) и (IV) и лестничного олигомера (V):



Авторы [139, 140] не обсуждали механизм олигомеризации ФА. Одна-

ко принимая во внимание кислотно-основные свойства ВЖППК, можно предположить, что одним из возможных путей олигомеризации ФА является механизм, аналогичный катионной полимеризации.

7. Реакции изотопного обмена

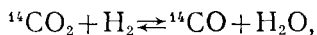
Часто для исследования механизмов гетерогенного органического катализа используют газообразный дейтерий или дейтериевую метку в молекуле [141—143]. Некоторые примеры использования газообразного дейтерия или дейтериевой метки, связанные с измерением кинетических изотопных эффектов в синтезах кислород- и азотсодержащих соединений на ВЖППК, были приведены выше. Рассмотрим более подробно ряд реакций изотопного обмена, протекающих на ВЖППК.

При взаимодействии CH_3OH с D_2 в стационарной системе на ВЖППК $2\text{K}_2\text{O}$ при 112°C , $p_{\text{CH}_3\text{OH}}=4,5$ гПа и $p_{\text{D}_2}=20$ гПа через 40 мин метанол приобретает изотопный состав (%): CH_3OH —80, CH_3OD —19, CH_2DOD —1, $\text{CHD}_2\text{OH}<0,1$ [144]. Отсюда видно, что в присутствии ВЖППК наиболее интенсивный H/D-обмен происходит в гидроксильной группе спирта.

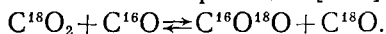
На ВЖППК $5\text{V}_2\text{O}_5$ был изучен обмен с D_2 *n*-гексана, циклогексана, циклогексанола, цикlopентанола, циклогексанона и cyclopentanона [123, 127]. В молекулах алициклических спиртов ($p_{\text{D}_2}=0,1\div0,3$ МПа), как и в молекулах CH_3OH , на дейтерий при 250°C замещается лишь H-атом гидроксильной группы. Насыщенные углеводороды в этих условиях практически не претерпевают H/D-обмена. В то же время в молекулах кетонов против интенсивно обменивается на дейтерий у атомов углерода, расположенных в α -положении относительно карбонильной группы.

При исследовании распределения дейтерия в продуктах синтеза из CO и H_2 с добавкой D_2O было установлено, что между образующимися углеводородами и D_2O обмен не происходит [145]. В то же время углеводороды содержали некоторое количество дейтерия, который, как полагают, переходит из D_2O в водород газовой фазы и далее вступает в реакцию с CO. Содержание дейтерия в спиртах, образующихся при ФТ-синтезе, выше, чем в углеводородах.

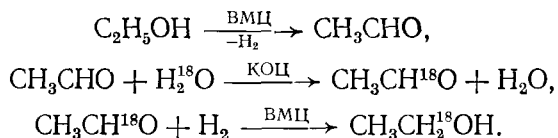
При добавке $^{14}\text{C}^{18}\text{O}_2$ к синтез-газу в присутствии ВЖППК передача углеродной метки от диоксида углерода к CO происходит в основном по реакции:



а передача кислородной метки — по реакции [146]:



Оригинальный одностадийный способ получения алифатических спиртов, меченных изотопом ^{18}O , заключается в парофазном взаимодействии алканолов с H_2^{18}O в присутствии водорода при $150\text{—}250^\circ\text{C}$ над ВЖППК [147, 148]. Так, при пропускании через слой катализатора смеси паров H_2^{18}O с этанолом образуется $\text{C}_2\text{H}_5^{18}\text{OH}$ с выходом 92% от равновесного. Обнаруженный изотопный обмен $^{16}\text{OH}/^{18}\text{OH}$ авторы [147, 148] объясняют протеканием обратимого дегидрирования алканолов в указанных условиях. Принимая во внимание кислотно-основные свойства ВЖППК, такой обмен кислорода можно описать следующей стадийной схемой, в которой ВМЦ — восстановленные металлические центры FeH, а КОЦ — кислотно-основные центры POH (P—V, Al, Si):



* * *

Таким образом, восстановленные промотированные плавленые железные катализаторы (ВЖППК) проявляют высокую (зачастую не-

ожиданную) эффективность в целом ряде гидрогенизационных синтезов. В некоторых случаях они превосходят известные каталитические системы по ряду важнейших технологических параметров, таких, как производительность, селективность, стабильность (синтезы Фишера—Тропша, модифицированные аммиаком или низшими аминами; гидроаминирование и гидрирование некоторых кислородсодержащих соединений и т. д.). В других случаях, несмотря на их более низкую эффективность, они все же могут оказаться предпочтительнее из-за доступности, низкой стоимости и простоты приготовления. Вероятно, столь необычно широкий спектр каталитического действия ВЖППК связан с его бифункциональностью, которая проявляется в синтезах органических соединений различных классов через сочетание окислительно-восстановительных (гидро—дегидрирующих) и кислотно—основных каталитических свойств. Легко варьируя в широких пределах химический состав ВЖППК, а следовательно и природу каталитически активной поверхности, на которой происходят разнообразные превращения исходных реагентов, можно целенаправленно достигать необходимого соотношения между этими свойствами. Именно поэтому широкий экспериментальный поиск в большинстве случаев позволяет подобрать ВЖППК в наибольшей степени соответствующий целям синтеза органических соединений. Последнее обстоятельство делает весьма вероятным появление в будущем новых примеров успешного использования ВЖППК в органическом синтезе.

Наконец, широкое применение ВЖППК и других универсальных катализаторов может оказаться полезной альтернативой преобладающему в настоящее время в химических исследованиях подходу, согласно которому для каждого конкретного синтеза органического соединения разрабатывается новый катализатор.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Nielsen A.* An Investigation on Promoted Iron Catalyst for the Synthesis of Ammonia. Copenhagen: Jul. Gjellerup's Forlag, 1968.
2. *Timm B.* //Proc. VIII Internat. Congress on Catalysis. Weinheim: Verlag Chemie, 1984. V. 1. P. 7.
3. *Сторч Г., Голабик Н., Андерсон Р.* //Синтез углеводов из окиси углерода и водорода. М.: Изд-во иностр. лит. 1954. С. 516.
4. *Anderson R. B.* //The Fischer-Tropsch Synthesis. Orlando: Acad. Press, 1984. P. 301.
5. *Кузнецов Л. Д., Дмитриенко Л. М., Рабина П. Д., Соколинский Ю. А.* //Синтез аммиака. М.: Химия, 1982. С. 295.
6. *Pattek-Janczyk A., Hryniewicz A. Z.* //Appl. Catal. 1983. V. 6. P. 27.
7. *Dwyer D. J., Hardenbergh J. H.* //Appl. Surf. Sci. 1984. V. 19. P. 14.
8. *Dwyer D. J.* //Catalyst Characterization Science Surface and Solid State Chemistry. ACS Symposium series 288./Eds M. L. Deviney et al. Washington, 1985. P. 124.
9. *Nielsen A.* //Catal. Rev.-Sci. Eng. 1970. V. 4. P. 1.
10. *Boudart M.* //Ibid. 1981. V. 23. P. 1.
11. *Dry M. E.* //Applied Industrial Catalysis. N. Y.: Acad. Press, 1983. V. 2. P. 161.
12. *Pattek-Janczyk A., Baranski A., Kotarba A. et al.* //Appl. Catal. 1988. V. 39. P. 169.
13. *Davis S. M.* //Catal. Lett. 1988. V. 1. N 4. P. 85.
14. *Сливинский Е. В., Розовский А. Я., Каган Ю. Б. и др.* //React. Kinet. Catal. Lett. 1975. V. 3. P. 455.
15. *Крылов О. В., Берман Л. Д.* //Успехи химии. 1986. Т. 55. С. 371.
16. *Бобров А. В., Глебов Л. С., Клигер Г. А. и др.* //IV Всесоюз. конф. по механизму каталитических реакций. М.: Изд-во АН СССР, 1986. Ч. II. С. 420.
17. *Bobrov A. V., Kimmel'feld Ya. M., Glebov L. S. et al.* //Chem. Phys. Lett. 1985. V. 118. P. 156.
18. *Zhang H. B., Schrader G. L.* //J. Catal. 1985. V. 95. P. 325.
19. *Глебов Л. С., Клигер Г. А., Шуйкин А. Н., Локтев С. М.* //Нефтехимия. 1988. Т. 28. С. 674.
20. *Локтев С. М., Макаренкова Л. И., Сливинский Е. В., Энтин С. Д.* //Кинетика и катализ. 1972. Т. 13. С. 1042.
21. *Локтев С. М., Башкиров А. Н., Сливинский Е. В. и др.* //Там же. 1973. Т. 14. С. 217.
22. *Фридман Р. А., Клигер Г. А., Боголепова Е. И. и др.* //Изв. АН СССР. Сер. хим. 1976. С. 744.
23. *Розовский А. Я.* //Катализатор и реакционная среда. М.: Наука, 1988. С. 303.
24. *Башкиров А. Н., Каган Ю. Б., Клигер Г. А.* //Докл. АН СССР. 1956. Т. 109. С. 774.
25. *Башкиров А. Н., Каган Ю. Б., Клигер Г. А.* А. с. 133890 СССР //Б. И. 1960. № 23.
26. *Башкиров А. Н., Каган Ю. Б., Клигер Г. А.* //Изв. АН СССР. Отд. хим. наук. 1958. С. 504.

27. Brown P. M., Maselli J. M. Пат. 3726926 США/С. А. 1973. V. 79. 18038.
28. Henrici-Olive G., Olive S.//J. Mol. Catal. 1978. V. 4. P. 379.
29. Глебов Л. С., Клигер Г. А., Локтев С. М. и др. А. с. 1187867 СССР/Б. И. 1985. № 40.
30. Каган Ю. Б., Башкиров А. Н., Клигер Г. А., Ермаков Ю. И.//Изв. АН СССР. Отд. хим. наук. 1959. С. 1345.
31. Каган Ю. Б., Башкиров А. Н., Клигер Г. А., Люй Гуан-Юй//Нефтехимия. 1964. Т. 4. С. 106.
32. Glebov L. S., Kliger G. A., Porova T. P. et al.//J. Mol. Catal. 1986. V. 35. P. 335.
33. Kliger G. A., Glebov L. S., Porova T. P. et al.//J. Catal. 1988. V. 111. P. 418.
34. Клигер Г. А., Глебов Л. С., Рыжиков В. П. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. С. 1875.
35. Глебов Л. С., Клигер Г. А., Рыжиков В. П., Локтев С. М.//Тез. докл. Всесоюз. конф. «Химические синтезы на основе одноуглеродных молекул». М.: Наука, 1987. С. 135.
36. Каган Ю. Б., Локтев С. М., Низов Г. А. и др. А. с. 386900 СССР/Б. И. 1973. № 27.
37. Локтев С. М., Башкиров А. Н., Каган Ю. Б. и др.//Докл. АН СССР. 1973. Т. 211. С. 1126.
38. Loktev S. M.//J. Mol. Catal. 1982. V. 17. P. 225.
39. Каган Ю. Б., Исагулянец Г. В., Жилин В. А. и др.//Кинетика и катализ. 1974. Т. 15. С. 1518.
40. Каган Ю. Б., Розовский А. Я., Локтев С. М., Башкиров А. Н.//Докл. АН СССР. 1980. Т. 250. С. 1151.
41. Сливинский Е. В., Локтев С. М., Войцеховский Ю. П., Румянцев В. Ю.//Там же. 1987. Т. 297. С. 620.
42. Каган Ю. Б., Сливинский Е. В., Локтев С. М. и др.//Кинетика и катализ. 1985. Т. 26. С. 1018.
43. Каган Ю. Б., Локтев С. М., Войцеховский Ю. П. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. С. 1839.
44. Каган Ю. Б., Сливинский Е. В., Войцеховский Ю. П. и др.//Нефтехимия. 1986. Т. 26. С. 533.
45. Локтев С. М., Каган Ю. Б., Сливинский Е. В. и др. А. с. 1097594 СССР/Б. И. 1984. № 22.
46. Сливинский Е. В., Румянцев В. Ю., Каган Ю. Б., Локтев С. М.//Нефтехимия. 1986. Т. 26. С. 642.
47. Каган Ю. Б., Румянцев В. Ю., Сливинский Е. В., Локтев С. М.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. С. 2141.
48. Румянцев В. Ю., Сливинский Е. В., Локтев С. М.//Там же. 1987. С. 2503.
49. Kummer J. T., Emmett P. H.//J. Amer. Chem. Soc. 1953. V. 75. P. 5177.
50. Hall W. K., Kokes R. J., Emmett P. H.//Ibid. 1957. V. 79. P. 2983.
51. Крюков Ю. Б., Башкиров А. Н., Бутюгин В. К. и др.//Докл. АН СССР. 1958. Т. 119. С. 1152.
52. Emmett P. H.//J. Amer. Chem. Soc. 1951. V. 73. P. 564.
53. Kokes R. J., Hall W. K., Emmett P. H.//Ibid. 1957. V. 79. P. 2989.
54. Крюков Ю. Б., Башкиров А. Н., Фридман Р. А. и др.//Нефтехимия. 1965. Т. 5. С. 62.
55. Каган Ю. Б., Крюков Ю. Б., Камзолкин В. В., Башкиров А. Н.//Изв. АН СССР. Отд. хим. наук. 1952. С. 649.
56. Hall W. K., Kokes R. J., Emmett P. H.//J. Amer. Chem. Soc. 1960. V. 82. P. 1027.
57. Крюков Ю. Б., Шуйкин А. Н., Шумаева З. Т., Башкиров А. Н.//Нефтехимия. 1970. Т. 10. С. 83.
58. Крюков Ю. Б., Симоньянц Е. Г., Либеров Л. Г., Башкиров А. Н.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1966. С. 1871.
59. Крюков Ю. Б., Башкиров А. Н., Симоньянц Е. Г. и др.//Кинетика и катализ. 1969. Т. 10. С. 135.
60. Крюков Ю. Б., Башкиров А. Н., Либеров Л. Г. и др.//Там же. 1961. Т. 2. С. 780.
61. Крюков Ю. Б., Башкиров А. Н., Бутюгин В. К. и др.//Изв. АН СССР. Отд. хим. наук. 1958. С. 642.
62. Башкиров А. Н., Крюков Ю. Б., Симоньянц Е. Г., Либеров Л. Г.//Докл. АН СССР. 1966. Т. 171. С. 609.
63. Satterfield C. N., Huff G. A., Summerhayes R.//J. Catal. 1983. V. 80. P. 486.
64. Локтев С. М., Сократова Н. Б., Башкиров А. Н., Каган Ю. Б.//Журн. Всесоюз. хим. о-ва. им. Д. И. Менделеева. 1972. Т. 17. С. 465.
65. Tau L. M., Robinson R., Ross R. D., Davis B. H.//J. Catal. 1987. V. 105. P. 335.
66. Kölbel H., Engelhardt F.//Angew. Chem. 1952. V. 64. S. 54.
67. Богданов И. Ф., Лавров Н. В., Гребенщиков Г. В.//Гр. Ин-та горючих ископаемых АН СССР. 1962. Т. 18. С. 94.
68. Башкиров А. Н., Камзолкин В. В.//Докл. АН СССР. 1958. Т. 118. С. 293.
69. Башкиров А. Н., Каган Ю. Б., Клигер Г. А. А. с. 133889 СССР/Б. И. 1960. № 23.
70. Каган Ю. Б., Башкиров А. Н., Клигер Г. А.//Изв. АН СССР. Отд. хим. наук. 1961. С. 469.
71. Каган Ю. Б., Башкиров А. Н., Клигер Г. А. и др.//Нефтехимия. 1961. Т. 1. С. 403.
72. Каган Ю. Б., Башкиров А. Н., Клигер Г. А. и др.//Там же. 1961. Т. 1. С. 555.
73. Каган Ю. Б., Клигер Г. А., Башкиров А. Н. и др.//Там же. 1967. Т. 7. С. 619.
74. Клигер Г. А., Башкиров А. Н., Полак Л. С. и др.//Там же. 1980. Т. 10. С. 907.
75. Клигер Г. А., Башкиров А. Н., Лесик О. А., Марчевская Э. В.//Там же. 1971. Т. 11. С. 80.
76. Клигер Г. А., Башкиров А. Н., Полак Л. С. и др.//Там же. 1973. Т. 13. С. 116.

77. Клигер Г. А., Башкиров А. Н., Полак Л. С. и др.//Там же. 1973. Т. 13. С. 265.
78. Клигер Г. А., Башкиров А. Н., Лесик О. А. и др.//Там же. 1975. Т. 15. С. 441.
79. Клигер Г. А., Башкиров А. Н., Полак Л. С. и др.//Там же. 1969. Т. 9. С. 433.
80. Клигер Г. А., Башкиров А. Н., Марчевская Э. В. и др.//Кинетика и катализ. 1980. Т. 21. С. 1086.
81. Клигер Г. А., Башкиров А. Н., Шнейдер П. и др.//Нефтехимия. 1968. Т. 8. С. 283.
82. Фридман Р. А., Боголепова Е. И., Смирнова Р. М. и др.//Там же. 1972. Т. 12. С. 91.
83. Клигер Г. А., Лазутина Л. Ф., Фридман Р. А. и др.//Кинетика и катализ. 1975. Т. 16. С. 660.
84. Клигер Г. А., Лазутина Л. Ф., Фридман Р. А. и др.//Там же. 1975. Т. 16. С. 665.
85. Фридман Р. А., Боголепова Е. И., Крюков Ю. Б., Башкиров А. Н.//Нефтехимия. 1975. Т. 15. С. 426.
86. Рыжиков В. П., Клигер Г. А., Глебов Л. С. и др.//Там же. 1986. Т. 26. С. 609.
87. Клигер Г. А., Башкиров А. Н., Люй Гуан-Юй, Каган Ю. Б.//Там же. 1962. Т. 2. С. 384.
88. Каган Ю. Б., Башкиров А. Н., Клигер Г. А., Люй Гуан-Юй.//Там же. 1962. Т. 2. С. 391.
89. Baiker A., Kijenski J.//Catal. Rev. Sci. Eng. 1985. V. 27. P. 653.
90. Башкиров А. Н., Клигер Г. А., Лесик О. А., Каган Ю. Б. А. с. 165172 СССР//Б. И. 1964. № 18.
91. Клигер Г. А., Башкиров А. Н., Лесик О. А., Каган Ю. Б.//Нефтехимия. 1965. Т. 5. С. 569.
92. Клигер Г. А., Башкиров А. Н., Полак Л. С. и др.//Там же. 1973. Т. 13. С. 723.
93. Клигер Г. А., Башкиров А. Н., Лесик О. А. и др.//Там же. 1966. Т. 6. С. 769.
94. Башкиров А. Н., Клигер Г. А., Марчевская Э. В. и др.//А. с. 715576//Б. И. 1980. № 6.
95. Башкиров А. Н., Клигер Г. А., Лесик О. А. и др.//Кинетика и катализ. 1983. Т. 24. С. 392.
96. Клигер Г. А., Лесик О. А., Рыжиков В. П. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1987. С. 2847.
97. Клигер Г. А., Лесик О. А., Марчевская Э. В. и др.//Химия гетероцикл. соединений. 1987. № 2. С. 195.
98. Клигер Г. А., Фидлер Х., Лесик О. А. и др.//IV Всесоюз. симпозиум. «Гетерогенный катализ в химии гетероциклических соединений». Рига, 1987. С. 80.
99. Клигер Г. А., Фидлер Х., Лесик О. А. и др.//Нефтехимия. 1988. Т. 28. С. 684.
100. Клигер Г. А., Глебов Л. С., Фридман Р. А. и др.//Кинетика и катализ. 1978. Т. 19. С. 615.
101. Клигер Г. А., Глебов Л. С., Фридман Р. А. и др.//Там же. 1978. Т. 19. С. 619.
102. Клигер Г. А., Глебов Л. С., Башкиров А. Н.//Нефтехимия. 1977. Т. 17. С. 599.
103. Башкиров А. Н., Клигер Г. А., Кренцель Б. А. и др. А. с. 810671 СССР//Б. И. 1981. № 9.
104. Башкиров А. Н., Клигер Г. А., Кренцель Б. А. и др. А. с. 956004 СССР//Б. И. 1980. № 33.
105. Глебов Л. С., Клигер Г. А., Оппенгейм В. Д. и др.//Нефтехимия. 1988. Т. 28. С. 800.
106. Башкиров А. Н., Клигер Г. А., Марчевская Э. В., Лесик О. А. А. с. 522173 СССР//Б. И. 1976. № 27.
107. Клигер Г. А., Башкиров А. Н., Марчевская Э. В. и др.//Нефтехимия. 1978. Т. 18. С. 433.
108. Клигер Г. А., Лесик О. А., Марчевская Э. В. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. С. 2598.
109. Крюков Ю. Б., Башкиров А. Н., Закиров Н. С., Новак Ф. И.//Докл. АН СССР. 1966. Т. 170. С. 852.
110. Новак Ф. И., Закиров Н. С., Крюков Ю. Б., Башкиров А. Н.//Нефтехимия. 1966. Т. 6. С. 297.
111. Крюков Ю. Б., Закиров Н. С., Новак Ф. И. и др.//Там же. 1967. Т. 7. С. 124.
112. Башкиров А. Н., Локтев С. М., Сабирова Г. В.//Химия и технол. топлив и масел. 1958. № 7. С. 39.
113. Башкиров А. Н., Локтев С. М., Каган Ю. Б., Сабирова Г. В.//Тр. Ин-та нефти АН СССР. 1959. Т. 13. С. 180.
114. Башкиров А. Н., Клигер Г. А., Глебов Л. С. и др. А. с. 789477 СССР//Б. И. 1980. № 47.
115. Башкиров А. Н., Глебов Л. С., Клигер Г. А. и др.//Хим. пром-сть. 1979. № 7. С. 393.
116. Глебов Л. С., Клигер Г. А., Корнеева Г. А., Башкиров А. Н.//Нефтехимия. 1982. Т. 22. С. 34.
117. Глебов Л. С., Клигер Г. А., Башкиров А. Н.//Там же. 1978. Т. 18. С. 803.
118. Глебов Л. С., Клигер Г. А., Башкиров А. Н. и др.//Кинетика и катализ. 1978. Т. 19. С. 1339.
119. Клигер Г. А., Глебов Л. С., Розовский А. Я. и др.//Там же. 1982. Т. 23. С. 1014.
120. Колбановский Ю. А., Глебов Л. С., Клигер Г. А. и др.//Там же. 1983. Т. 24. С. 1010.
121. Глебов Л. С., Клигер Г. А., Левицкий А. А., Локтев С. М.//Нефтехимия. 1985. Т. 25. С. 750.
122. Бобров А. В., Глебов Л. С., Кимельфельд Я. М. и др.//Докл. АН СССР. 1985. Т. 284. С. 1158.
123. Glebov L. S., Mikaia A. I., Smetanin V. I. et al.//J. Catal. 1985. V. 93. P. 75.
124. Микая А. И., Яценко А. Е., Глебов Л. С. и др.//IV Всесоюз. конф. по механизму каталитических реакций. Москва, 1986. Ч. 1. С. 333.

125. Крюков Ю. Б., Башкиров А. Н., Фридман Р. А. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1971. С. 563.
126. Glebov L. S., Mikaya A. I., Yatsenko A. E. et al.//Tetrahedron Lett. 1985. V. 26. P. 3373.
127. Глебов Л. С., Микая А. И., Заикин В. Г. и др.//Нефтехимия. 1987. Т. 27. С. 423.
128. Микая А. И., Заикин В. Г.//Успехи химии. 1986. Т. 55. С. 1390.
129. Глебов Л. С., Шуйкин А. Н., Микая А. И. и др.//Изв. АН СССР. 1988. С. 1343.
130. Глебов Л. С., Клизгер Г. А., Яценко А. Е. и др.//Докл. АН СССР. 1986. Т. 290. С. 1140.
131. Башкиров А. Н., Камзолкин В. В., Лодзик С. А.//Тр. Ин-та нефти АН СССР, 1955. Т. 6. С. 142.
132. Badilla-Ohlbaum R., Neuburg H. J., Graydon W. F., Phillips M. J.//J. Catal. 1977. V. 47. P. 273.
133. Phillips M. J., Emmett P. H.//Ibid. 1986. V. 101. P. 268.
134. Андерсон Дж. Структура металлических катализаторов. М.: Мир, 1978. 482 с.
135. Weiz P.//Adv. Catal. 1962. V. 13. P. 137.
136. Ионе К. Г.//Полифункциональный катализ на цеолитах. Новосибирск: Наука, 1982. С. 268.
137. Каган Ю. Б., Сливинский Е. В., Румянцев В. Ю. и др.//Кинетика и катализ. 1986. Т. 27. С. 1017.
138. Румянцев В. Ю., Сливинский Е. В., Локтев С. М.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. С. 1208.
139. Сливинский Е. В., Войцеховский Ю. П., Звездкина Л. И. и др.//Нефтехимия. 1985. Т. 25. С. 199.
140. Voicechovsky Y. P., Slivinsky E. V., Fichte B. B., Loktev S. M.//J. Polym. Sci. 1985. V. 23. P. 1641.
141. Одзаки А.//Изотопные исследования гетерогенного катализа. М.: Атомиздат, 1976. С. 232.
142. Tanaka K.//Studies in Surface Science and Catalysis. Amsterdam: Elsevier, 1986. V. 27. P. 79.
143. Гудков Б. С.//Успехи химии. 1986. Т. 55. С. 517.
144. Anderson J. R., Kemball C.//Trans. Faraday Soc. 1955. V. 51. P. 966.
145. Крюков Ю. Б., Башкиров А. Н., Фридман Р. А. и др.//Нефтехимия. 1965. Т. 5. С. 226.
146. Крюков Ю. Б., Башкиров А. Н., Либеров Л. Г. и др.//Кинетика и катализ. 1970. Т. 11. С. 1069.
147. Башкиров А. Н., Крюков Ю. Б., Смирнова Р. М., Фридман Р. А. А. с. 315423 СССР//Б. И. 1971. № 36.
148. Смирнова Р. М., Фридман Р. А., Крюков Ю. Б., Башкиров А. Н.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1971. С. 662.

Институт нефтехимического
синтеза им. А. В. Топчиева
Академии наук СССР