

Окислительный катализ на высокотемпературных ионных расплавах

Ю.С.Чекрышкин, Т.А.Роздяловская, А.А.Федоров, Г.В.Лисичкин

Институт технической химии Уральского отделения Российской академии наук

614990 Пермь, ул. Ленина, 13а, факс (3422)37–8262

Московский государственный университет им. М.В.Ломоносова, Химический факультет

119992 Москва, Ленинские горы, факс (495)236–0533

Представлены результаты исследований каталитического окисления органических веществ в присутствии расплавленных солей и оксидов переходных металлов. Особое внимание уделено реакциям глубокого окисления галогенсодержащих соединений.

Библиография — 197 ссылок.

Оглавление

I. Введение	169
II. Экспериментальная техника для работы с расплавленными катализаторами	170
III. Особенности протекания реакций на расплавах	171
IV. Взаимосвязь каталитических реакций, протекающих на твердых и расплавленных катализаторах	172
V. Электрохимическое регулирование активности и селективности расплавленных катализаторов	174
VI. Окисление органических соединений	175
VII. Заключение	182

I. Введение

Расплавленные соли — галогениды, карбонаты, сульфаты, молибдаты, вольфраматы и ванадаты щелочных, щелочно-земельных и редкоземельных металлов — отличаются термической и радиационной стойкостью, низкой летучестью, малой вязкостью, высокой электро- и теплопроводностью в

широком интервале температур. Благодаря этим свойствам они представляют интерес как высокотемпературные электролиты,^{1,2} аккумуляторы энергии и теплоносители,^{1–5} а также как газо- и пылеулавливающие жидкости.^{6–8} Расплавленные электролиты (оксиды и соли металлов) используются для покрытия металлических поверхностей,^{9,10} в тепловых и электрохимических аккумуляторах, топливных элементах.^{1,2,9,11–13} Настоящий обзор посвящен применению расплавов солей и оксидов металлов в качестве катализаторов реакций окисления некоторых органических и неорганических соединений, а также сред для их проведения.

В последнее десятилетие большое внимание уделяется так называемым ионным жидкостям — жидким при нормальных условиях солям, образованным кватернизованными азотсодержащими гетероциклами (или аминами) и кислотами Льюиса. В работах^{14–25} описано применение таких соединений в качестве катализаторов скелетной изомеризации алканов, реакций метатезиса, алкилирования, диспропорционирования и олигомеризации олефинов. Авторы цитируемых работ отмечают высокую каталитическую активность ионных жидкостей, которая объясняется их высокой полярностью и сильной кислотностью. Реакции изомеризации алканов в их присутствии можно осуществлять при 30–70°C.

Расплавы солей, рассматриваемые в настоящем обзоре, также являются ионными жидкостями.[†] Такие высокотемпературные расплавы используют для осуществления реакций, термодинамически разрешенных лишь при повы-

Ю.С.Чекрышкин. Доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией окислительного катализа в расплавленных электролитах ИТХ УрО РАН. Телефон: (3422)37–8288, e-mail: cheminst@mpm.ru

Область научных интересов: окислительный гетерогенный катализ, расплавленные катализаторы, синтез гетероциклических соединений.

Т.А.Роздяловская. Кандидат химических наук, научный сотрудник той же лаборатории. Телефон: (3422)37–8253.

Область научных интересов: окислительный гетерогенный катализ органических веществ на расплавах.

А.А.Федоров. Доктор химических наук, профессор, главный научный сотрудник того же института. Телефон: (3422)37–8291, e-mail: cheminst@mpm.ru

Область научных интересов: гетерогенный катализ, структура и свойства расплавов, химическая динамика, реакционная способность и химическая кинетика.

Г.В.Лисичкин. Доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией органического катализа химического факультета МГУ. Телефон: (495)939–4638, e-mail: lisich@petrol.chem.msu.ru
Область научных интересов: химия поверхности, гетерогенный катализ.

Дата поступления 19 июня 2006 г.

[†] В частности, изомеризация алканов на расплаве смеси солей $\text{AlCl}_3\text{—SbCl}_3\text{—KCl}$ также протекает при температуре 30–70°C.^{26,27}

шенных температурах (крекинг, дегидрирование). Кроме того, благодаря своей высокой теплопроводности расплавы солей целесообразно применять в процессах, сопровождающихся сильными экзо- или эндотермическими эффектами, — при пиролизе, парциальном (частичном) и глубоком (полном) окислении органических соединений, газификации угля и др.

Расплавленные катализаторы (РК) обладают следующими специфическими особенностями, которые делают эти системы уникальными.

1. В отличие от традиционных гетерогенных катализаторов, РК характеризуются высокой стабильностью действия, поскольку поверхность раздела «жидкость–паровая (или газовая) фаза» в процессе катализа постоянно обновляется.^{28–30}

2. Высокая теплопроводность ионных расплавов позволяет легко решать проблему подвода или отвода тепла при проведении сильно эндо(или экзо)термических реакций. Существенно понижается характерная для традиционных катализаторов опасность локального перегрева, приводящая к деградации активных центров.

3. Важное достоинство РК — простота их приготовления. Обычно их получают одновременным или последовательным сплавлением компонентов. При этом не нужно заботиться об оптимизации текстуры поверхности и ее величине, о механической прочности и гранулометрическом составе катализатора и т.п.

4. Высокая электропроводность ионных расплавов позволяет применять электрохимические методы для контроля и регулирования состава РК в течение процесса.

5. Реакции на РК протекают в отсутствие воды и водных растворов, что очень важно в плане охраны окружающей среды (отсутствие промывных вод).

Однако расплавленные катализаторы имеют и недостатки, к которым относятся прежде всего их относительно высокая коррозионная активность и необходимость использования специальных реакторов для проведения процессов с их участием.

Несмотря на то что первые работы по изучению реакций органических соединений на расплавах были выполнены более ста лет назад,³¹ в промышленности такие катализаторы пока не нашли широкого применения. Кроме высокой коррозионной активности расплавов, этот факт объясняется малой изученностью их каталитических свойств. В настоящее время в промышленном масштабе расплавы применяются лишь при получении изоалканов,^{26, 27, 32–34} при хлорировании углеводородов^{3, 12, 35–41} и в опытно-промышленном масштабе — при газификации угля.^{11, 12, 42–44}

Целью данной работы является обобщение литературного материала по закономерностям процессов, протекающих на расплавленных катализаторах.

II. Экспериментальная техника для работы с расплавленными катализаторами

Осуществление каталитических процессов на расплавленных солях и оксидах металлов требует применения специальных аппаратуры и методик. В настоящее время предложены различные варианты аппаратного оформления технологического процесса с участием расплавленных катализаторов. Основной способ проведения реакций на РК состоит в барботировании паров сырья в присутствии или в отсутствие газаносителя через слой расплава.^{35, 43, 44} Для этой цели используют реакторы барботажного типа,^{45–47} а время контакта реакционной смеси с катализатором регулируют путем изменения высоты слоя расплава.^{47, 48}

При барботировании парогазовой смеси через расплав площадь поверхности соприкосновения фаз газ–жидкость, а

следовательно, конверсия исходного сырья, зависит от степени диспергирования газового потока. В идеальном случае пузырек газа имеет диаметр меньше 1 мм, т.е. представляет собой микрореактор с большим соотношением поверхность:объем. Благодаря этому в таких системах легко контролировать процессы, которые принимают взрывной характер при проведении их в реакторах обычного размера.⁴⁹

При изучении термических свойств расплавленной системы $KPO_3-V_2O_5$ было обнаружено,^{50, 51} что кислород выделяется из расплава дискретными порциями. Данное явление авторы объяснили образованием в расплаве микропузырьков кислорода, которые не успевают объединиться в крупные частицы. Рассчитанный минимальный объем выделяющегося пузырька равен $5 \cdot 10^{-5} \text{ см}^3$. Каждый пузырек представляет собой микрореактор, на стенках которого происходит «гашение» свободных радикалов, поэтому цепные реакции не могут протекать во взрывном режиме. По-видимому, этим объясняется и возможность осуществления глубокого окисления отходов производств фталевого ангидрида и нитробензола на расплаве $K_2O-V_2O_5$,^{52, 53} в то время как сжигание их в открытом пламени сопровождается взрывом.

В работах^{54, 55} *o*-ксилол окисляли в газовой фазе под действием кислорода, который барботировали через эвтектический (эвт.) расплав $K_2SO_4-V_2O_5$ (39 мас.%) и расплав $K_2S_2O_7-V_2O_5$ (14 мас.%). При обработке экспериментальных данных для определения скорости барботирования (U) использовали уравнение:

$$U = \frac{H}{(H-h)(\pi R^2/Q)} = -\frac{1}{h\pi R^2} \frac{dQ}{d(1/H)},$$

где H — эффективная высота расплава; h — высота расплава при нулевой скорости газа; Q — объемная скорость газового потока при температуре расплава; R — радиус реактора. По этой скорости определяли время пребывания смеси в реакционной зоне.

В интервале температур 509–570°C для $Q = 40 \text{ см}^3 \cdot \text{с}^{-1}$ величина U изменялась от 9 до 18 $\text{см} \cdot \text{с}^{-1}$. При 500°C степень превращения *o*-ксилола в смеси с кислородом достигала 35–42%. (Отметим, что окисление в тех же условиях смеси *o*-ксилола с азотом происходит с низкой степенью конверсии углеводорода — 2.5–4.5%). Время пребывания парогазовых пузырьков в зоне расплава составляло ~2 с. Авторы работ^{54, 55} считают, что селективность реакции на расплаве по сравнению с реакцией в присутствии аналогичного по составу твердофазного катализатора повышается за счет изотермичности процесса — вследствие снижения выходов продуктов глубокого окисления.

Для изучения кинетики реакций на РК обычно используют трубчатый реактор, на внутреннюю поверхность которого наносят слой расплава.⁵⁶ Время контакта регулируют изменением скорости подачи реакционной смеси или длины реактора. Реактор может работать в непрерывном или импульсном режиме.^{56, 57} Обработка экспериментальных результатов, полученных при работе с реактором импульсного типа, детально описана в статье⁵⁸. Для реакторов, работающих в режиме вытеснения, авторы вывели зависимости степени превращения субстрата от времени исходя из разных видов кинетических уравнений.

Если нужно увеличить удельную поверхность расплавленного катализатора, его наносят на поверхность сорбента.^{59, 60} В этом случае используют обычные для традиционного гетерогенного катализа реакторы. Применение нанесенных РК часто позволяет увеличить выходы целевых продуктов по сравнению с выходами продуктов, образующихся при барботажном режиме.

Наиболее удачным следует признать совмещенный реактор-регенератор, в котором стадии восстановления и повторного окисления (реокисления) катализатора разделены. Окислительный аммонолиз *m*-ксилола с применением такой схемы описан в статье⁶¹. Реакционная смесь с большой скоростью поступает через специально сконструированную форсунку и распыляет расплав. Реакция протекает в объеме, заполненном мелкодисперсными каплями расплава. Частично восстановленный расплав стекает в сборник, откуда с помощью воздушного лифта[‡] опять перемещается в реактор с одновременным окислением. Непрореагировавшие углеводороды и аммиак отделяют от продуктов реакции и снова возвращают в каталитический цикл.

Необходимость разделения зон реактора, в которых происходят взаимодействие реагентов и регенерация катализатора, возникает довольно часто. Так, окислительное дегидрирование этилбензола и алифатических спиртов на расплаве $K_2O-V_2O_5$ протекает легче, чем взаимодействие ванадия(IV) с кислородом (регенерация катализатора),^{46, 62} поэтому целесообразно окисление ванадия(IV) кислородом проводить при более высоких температурах ($> 640^\circ C$), а окисление органических веществ осуществлять при $500^\circ C$ в другой зоне реактора.

Процесс регенерации катализатора (насыщение его кислородом в случае реакций окисления) можно проводить во время транспортировки расплава газлифтом.⁶³ Расплав сначала насыщают кислородом, после чего в зоне сепарации избыток кислорода удаляют до достижения определенного парциального давления. Для повышения селективности окисления органических соединений⁶⁴ и предотвращения образования взрывоопасных смесей необходимо исключить контакт углеводородного сырья и продуктов реакции с кислородом. Данные реакционные аппараты позволяют проводить одновременно два различных по знаку теплового эффекта процесса (в одной зоне эндотермический, а в другой — экзотермический) и таким образом балансировать тепловые потоки. Например, такой реактор был использован при получении синтез-газа окислением низших алканов (C_1-C_4) в потоке расплавленных оксидов металлов.⁶⁵ В одной зоне реактора проводили собственно окисление, а в другой продукты окисления подвергали риформингу. При таком эндотермическом процессе образуется синтез-газ, практически не содержащий азот. Частично восстановленный расплав направляли в зону регенерации — окисления кислородом воздуха.

Разработан специальный реактор для переработки твердых бытовых отходов путем плавки в расплаве шлака, через который барботируют воздух. В этом реакторе частицы твердых отходов разного размера захватываются каплями расплава, попадают в высокотемпературную область ($1250^\circ C$) и сгорают. Данная технология уничтожения бытовых отходов уже испытана в полупромышленном масштабе.^{66–68}

При обработке массивных несыпучих материалов используют ванны, заполненные расплавом-катализатором.^{69, 70} Показана возможность применения расплавленных катализаторов для глубокого окисления органических полимеров на металлическом корде с последующим извлечением металла из отходов, образующихся в процессах производства и использования различных изделий из армированных полимеров и резины.⁷¹

III. Особенности протекания реакций на расплавах

Благодаря высокой теплопроводности неорганических расплавов при работе с РК упрощаются процессы подвода тепла в реактор в случае эндотермических реакций (пиролиза, крекинга углеводородов) и отвод тепла из зоны реакции при проведении реакций окисления (особенно глубокого) органических соединений. Это дает возможность интенсифицировать данные процессы.

Образующиеся при проведении высокотемпературных реакций побочные продукты (смолы и кокс) или собираются на поверхности расплава (и поэтому легко могут быть удалены из реакционной зоны механическим путем), или распределяются по всему объему расплава без образования сплошной корки^{30, 72} (что облегчает их удаление барботированием кислорода — выжиганием³⁰). Равномерному распределению кокса в расплаве способствуют добавки стеклообразующих оксидов металлов (оксида бора²⁹ или оксидов металлов, повышающих смачиваемость кокса⁷³). Хорошей смачиваемостью сажи в присутствии расплава V_2O_5 авторы статьи⁷⁴ объясняют высокую скорость ее окисления.

Возможность существования оксидов металлов и неорганических солей в виде расплавов в широком интервале температур и их высокая теплопроводность позволяют быстро изменять и четко регулировать температуру в реакторе, что важно при проведении каталитических реакций в нестационарном режиме.⁷⁵ Вносимые в гетерогенно-каталитическую систему возмущения (изменения концентрации реагентов, температуры, потенциала электрода) проще контролировать при проведении реакции на расплавах, а не на твердофазных катализаторах, строение поверхности которых трудно воспроизводимо.

Высокие коэффициенты диффузии кислорода в расплавах — $10^{-7} - 10^{-5} \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ (см.^{75, 76}) — определяют высокую скорость структурных релаксаций и позволяют исследовать быстротекущие стадии гетерогенного каталитического процесса. Структурные изменения в расплавленном катализаторе можно вызвать и зафиксировать различными способами, в том числе и электрохимическими. В последнем случае одновременно регистрируют продукты реакции, что важно для получения информации о механизме процесса.^{77, 78} Впервые эта возможность была успешно продемонстрирована при изучении механизма окисления SO_2 в нестационарных условиях на расплаве $K_2S_2O_7-V_2O_5$.^{75, 76}

Относительно высокие температуры окисления органических соединений на РК не препятствуют исследованию кинетических эффектов — изотопного (КИЭ) и компенсационного. Так, при проведении окислительного дегидрирования *para*-замещенных и дейтерированных этилбензолов на эвтектическом расплаве $KVO_3-V_2O_5$ авторы наблюдали^{56, 79} первичный КИЭ и обратный вторичный КИЭ, а также установили зависимость $\lg k - \sigma_R^0$. На основании полученных данных они сделали вывод о том, что окислительное дегидрирование производных этилбензола является многостадийным процессом. При температуре до $550^\circ C$ окисление этилбензола протекает с участием сорбированного кислорода по ассоциативному (синхронному) механизму, который при более высоких температурах переходит в механизм поэтапного окисления — восстановления. На первой стадии происходит взаимодействие V_2O_5 , входящего в состав РК, с ароматической системой бензольного кольца. По мнению авторов, реакция облегчается при замещении атомов водорода в бензольном кольце на дейтерий. В результате растет равновесная концентрация первоначально образующегося π -комплекса, который затем превращается в стирол, и увеличивается скорость реакции дегидрирования (обратный вто-

‡ Воздушным лифтом (газлифтом) называют устройство для подъема жидкости за счет энергии, содержащейся в смешиваемом с ней сжатом газе.

ричный КИЭ). Замена атомов водорода при α -атоме углерода в этилбензоле на дейтерий приводит к снижению константы скорости дегидрирования этилбензола в 2 раза (или на 25% в расчете на каждый атом дейтерия). Найденное относительно высокое (если учесть, что константы скорости реакции определяли при температурах 540–600°C) значение первичного КИЭ свидетельствует о значительном удалении атома водорода от атома углерода в переходном состоянии.

Это предположение подтверждается зависимостью констант скоростей реакции окислительного дегидрирования *пара*-замещенных этилбензолов от констант Гаммета заместителей R — σ_R^0 (см.⁵⁶). Уравнение данной зависимости при температуре 600°C имеет вид:

$$\lg k = -0.187 \pm 0.016 + (1.345 \pm 0.120) \sigma_R^0$$

($r = 0.9907$, $s = 0.0173$),

где r , s — корреляционные параметры.

Зависимость $\lg k$ от σ_R^0 показывает, что в переходном состоянии наблюдается резонансное взаимодействие заместителя с ароматической системой. Полярность переходного состояния подтверждается также высокими значениями реакционной константы ($\rho = 1.345$ при 600°C), что позволяет предположить радикальный характер процесса. На основании результатов элементного и рентгенофазового анализов отверженных проб катализатора, взятых до и после проведения реакции, сделано заключение о ступенчатом (стадийном) механизме, который при температуре ниже 550°C переходит в синхронный.⁸⁰

При изучении кинетики окисления этанола на К–V–Мо-оксидных катализаторах, содержащих оксиды различных металлов (около 300 составов), в широком интервале температур (573–873 К, ниже и выше температур плавления систем) был обнаружен^{81,82} кинетический компенсационный эффект — симбатное изменение значений энергий активации (E_a) и предэкспоненциальных множителей (A) в уравнении Аррениуса. Этот эффект выражается зависимостью

$$\lg A = cE_a + d = E_a/2.3RT_s + \lg k_s,$$

где c , d — константы, T_s и k_s — изокинетические параметры.

Различные зависимости $\lg A$ от E_a для реакций окислительного дегидрирования этанола в ацетальдегид, глубокого окисления этанола до CO_2 и дегидратации этанола в этилен свидетельствуют о том, что эти процессы протекают на различных активных центрах катализатора.^{82,83} При этом агрегатное состояние оксидной композиции не влияет на вид изокинетической зависимости.

IV. Взаимосвязь каталитических реакций, протекающих на твердых и расплавленных катализаторах

Расплавленные катализаторы можно применять в качестве моделей для поиска новых каталитических систем, для установления различных корреляций между составом катализаторов и проявляемой ими активностью, а также для изучения механизма каталитических реакций. Расплавы характеризуются более однородным составом поверхности, чем твердофазные катализаторы, которые имеют поверхностные дефекты, структурные и химические неоднородности.^{51,84,85}

Закономерности, полученные при изучении свойств и действия РК, можно использовать при приготовлении твердофазных катализаторов. Однако необходимо учитывать соответствие условий применения расплавленных и твердофазных катализаторов, например совпадение температурного интервала. Следует отметить, что имеется большой ряд солевых и оксидных систем с температурами плавления

от комнатной до 900°C.⁸⁶ Это позволяет подбирать составы расплавов с температурами плавления ниже, чем температуры осуществления большинства процессов нефтепереработки и нефтехимии, таких как пиролиз, крекинг углеводородов нефти, окисление спиртов и алкилароматических углеводородов, производство мономеров.

Анализ литературных данных показывает, что принципы подбора химического состава расплавленных и твердофазных катализаторов близки. Например, обнаружена корреляция между химическим составом (в частности, содержанием ванадия в степени окисления 4+ в расплаве $\text{KVO}_3\text{--V}_2\text{O}_5$), удельной десорбцией кислорода из расплава и проявляемой им каталитической активностью в реакции окисления этанола.^{85,87} Следует отметить, что зависимость между природой добавляемого в расплав $\text{K}_3\text{V}_5\text{O}_{14}$ оксида металла переменной валентности и активностью катализатора в реакции окисления этанола (рис. 1) аналогична зависимости, полученной в работе⁸⁸ для твердофазных катализаторов.

В более сложных по химическому составу оксидных катализаторах зависимость каталитической активности от состава усложняется. Так, для реакции окисления этанола кривая зависимости активности расплава $\text{K}_3\text{V}_5\text{O}_{14}\text{--MoO}_3$ от содержания MoO_3 имеет три максимума при концентрациях MoO_3 , равных 13.3; 20.5 и 34 мол.% (т.е. при мольных соотношениях $\text{K}_3\text{V}_5\text{O}_{14}:\text{MoO}_3 = 2:1$, $1:1$ и $1:2$ соответственно).^{85,87} В то же время для твердофазных катализаторов более простого состава $\text{V}_2\text{O}_5\text{--MoO}_3$ на аналогичной кривой отмечен лишь один максимум при содержании MoO_3 около 30 мол.%. Отсутствие других максимумов на кривой каталитической активности можно объяснить образованием на поверхности зерен катализатора соединения одного и того же состава (независимо от количества MoO_3), которое термодинамически более устойчиво в данных условиях.

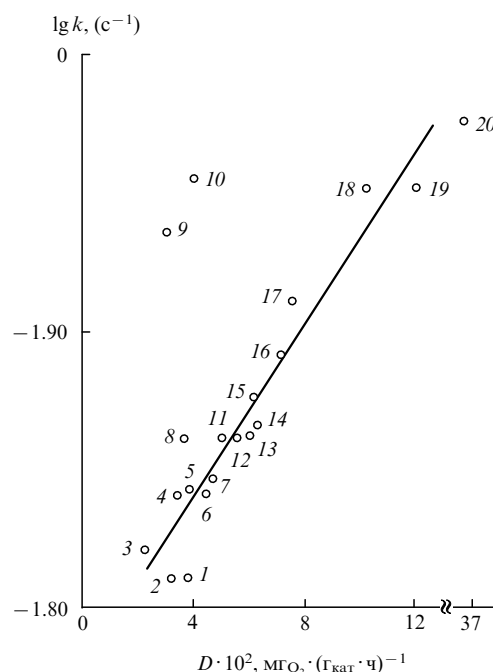


Рис. 1. Корреляция между каталитической активностью расплава $\text{K}_3\text{V}_5\text{Mo}_{0.33}\text{O}_{14}$ в реакции окисления этанола при 500°C и удельной десорбцией из них кислорода (при 600°C).

М: 1 — Ni; 2 — Ba; 3 — Cr; 4 — Co; 5 — Al; 6 — отсутствует; 7 — Ti; 8 — Zn; 9 — Fe; 10 — Fe (V:Fe = 7); 11 — Pb; 12 — Sn; 13 — Sb; 14 — Bi; 15 — Ag; 16 — W; 17 — B; 18 — Mo; 19 — Mn; 20 — Cu.

Отмечена четкая корреляция между каталитической активностью расплавов на основе оксидов ванадия и количеством содержащегося в них ванадия в степени окисления 4+ в реакциях окислительного дегидрирования этилбензола.⁸⁰ Установлено, что скорость превращения этилбензола в стирол на расплаве $K_2O-V_2O_5-V_2O_4$ снижается при уменьшении концентрации V_2O_5 . Экстраполяция к нулевой скорости показывает отсутствие активности катализатора, имеющего состав: 6 мас.% V_2O_4 , 69 мас.% V_2O_5 и 25 мас.% K_2O . На фазовой диаграмме системы $K_2O-V_2O_5-V_2O_4$ такому составу соответствует бронза формулы $K_{(2+2x)}V_2O_{16}$ ($x = 0.35-0.45$),⁸⁹ присутствие которой в отвержденных пробах образцов расплава доказано с помощью рентгенофазового анализа.⁸⁰ Для твердофазных катализаторов было установлено,⁹⁰ что фаза Ψ системы $K_2O-V_2O_5-V_2O_4$, содержащая от 3 до 8 мол.% V_2O_4 , проявляет самую низкую активность при окислении *o*-ксилола по сравнению с другими составами указанной системы. В реакции окисления спиртов активность расплавленного катализатора $K_2O-V_2O_5$ определяется концентрацией $KV_{4(10.5-x)}$.^{81,85} Активность твердофазного катализатора этого состава при окислении нафталина также оказалась выше, чем активность других ванадатов калия.⁹¹

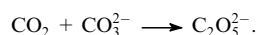
Аналогичность действия каталитической системы в твердом и расплавленном состояниях может быть выявлена путем сравнения скоростей исследуемой реакции при температурах выше и ниже температуры плавления катализатора. Полученные данные помогают решить вопрос о роли химического состава и твердой поверхности в ходе катализа.

Сравнение кинетических параметров для каталитических реакций, протекающих в расплавах и на твердой фазе, проводилось многими исследователями (см., например,^{75,85,92-94}). В частности, определены значения энергии активации некоторых окислительных реакций при температурах выше и ниже точки плавления катализатора.^{75,85,92} Авторы полагали, что неизменность величины энергии активации процесса при переходе через точку плавления служит доказательством преимущественного влияния на скорость реакции химического состава катализатора, а не характера его поверхности. Однако наблюдаемое в ряде случаев уменьшение значения энергии активации при плавлении может объясняться тем, что процесс протекает не только на поверхности, но и в объеме расплавленного катализатора. Например, окисление SO_2 в SO_3 на расплаве $K_2S_2O_7-V_2O_5$ в зависимости от условий происходит как на поверхности, так и в объеме расплава, что установлено при изучении толщины «работающей» пленки катализатора.^{76,92,95} Это приводит к снижению E_a реакции на расплавах более чем в 2 раза по сравнению со значением для реакции на поверхности твердого катализатора.⁶² Энергия активации возрастает и при частичной кристаллизации расплава.⁷⁶ Авторами работ^{75,76} был доказан также факт высокой растворимости диоксида серы в расплаве $K_2S_2O_7-V_2O_5$.

Уменьшение энергии активации при переходе катализатора через точку плавления не является общим для всех исследованных реакций. Так, энергия активации отщепления HCl от алкилхлоридов одинакова при катализе как на твердой фазе, так и на расплаве $ZnCl_2$,⁹³ что объясняется реализацией процесса только на поверхности расплава. Аналогичные данные получены при окислительном дегидрировании этилбензола на катализаторе $KVO_3-V_2O_5$, нанесенном на гранулы оксида алюминия,⁹⁶ а также при окислении бензола на ванадий-оксидных катализаторах.⁹⁴

Аналогичная зависимость величины энергии активации от агрегатного состояния катализатора обнаружена в реакции окисления хлороводорода на расплаве $CuCl_2$.^{38,97} При отверждении расплавленного катализатора значение энергии активации этой реакции резко возрастает.

В работе⁹⁷ исследовано окисление нафталина на расплаве $K_2SO_4-V_2O_5$. Оказалось, что энергия активации реакции на расплаве на 36 кДж·моль⁻¹ меньше, чем на твердофазном катализаторе того же состава. В литературе нет сведений о растворимости нафталина в расплаве исследуемого состава, однако расчеты показывают, что молекулы с размерами, превышающими размер молекулы бензола (около 0.6 нм), малорастворимы в таких системах. Так, в расплаве хлорида калия вычисленная растворимость нафталина равна 10^{-12} г·моль·(см³·Па)⁻¹ при 400°C (см.⁹⁸). Экспериментально найденное значение растворимости для CO_2 (размер молекулы ~0.3 нм) в эвтектическом расплаве $Li_2CO_3-Na_2CO_3-K_2CO_3$ при 700°C составляет $9.5 \cdot 10^{-7}$ г·моль·(см³·Па)⁻¹ (см.⁹⁹). Повышенную растворимость CO_2 в расплаве карбонатов щелочных металлов авторы работы⁹⁹ объясняют образованием дикарбоната-иона:



При окислении нафталина на калий-ванадий-сульфатном расплаве скорости расходования нафталина и адсорбции кислорода пропорциональны площади поверхности расплава и не зависят от его объема.⁹⁷ Поэтому уменьшение значения E_a реакции окисления нафталина при переходе катализатора из твердого состояния в расплавленное трудно объяснить ее протеканием в объеме расплава.

Приведенные выше немногочисленные кинетические данные получены для процессов, различающихся природой субстрата, составом катализатора и условиями проведения реакции. В статье⁸⁵ определены значения E_a реакции образования ацетальдегида из этанола на ряде расплавленных и твердых катализаторов, содержащих V_2O_5 и добавки оксидов других металлов переменной валентности (табл. 1). Эти данные получены в одинаковых условиях для близких по составу катализаторов, поэтому их сопоставление более наглядно, чем сравнение результатов работ разных авторов. Энергия активации реакции остается неизменной или увеличивается при переходе от катализа реакции на расплаве к катализу на твердой фазе. Факт разного влияния перехода катализатора через точку плавления на величину E_a реакции трудно объяснить каталитическим действием всего объема расплава. Маловероятно, что добавки 4–7 мас.% NiO , SnO_2 и Sb_2O_5 резко повышают растворимость этанола в расплаве $K_2O-V_2O_5$, а такое же количество оксидов молибдена, серебра и марганца не влияет на его растворимость. Сомнительно также и предположение об изменении механизма окисления этанола при переходе от высоких температур к низким (от 650 до 570 К) на некоторых системах, учитывая, что на других системах он сохраняется.

Следует отметить, что характер зависимости активности катализатора $K_3V_5O_{14}-MoO_3$ от содержания MoO_3 (от 0 до 60 мол.%) в реакции окисления этанола одинаков при 823 (расплав) и при 673 К (твердая фаза). Можно предположить,

Таблица 1. Энергия активации образования ацетальдегида из этанола на расплавленных и твердофазных катализаторах.⁸⁵

Состав катализатора, мол.%			$T_{пл}, K$	$E_a, \text{кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	
K_2O	V_2O_5	M_xO_y		$T < T_{пл}$	$T > T_{пл}$
30.7	48.8	20.5 (MoO_3)	698	76	76
37.0	59.1	3.9 (NiO)	673	113	58
37.0	59.1	3.9 (Ag_2O)	673	91	94
35.6	56.8	7.6 (SnO_2)	683	118	85
37.0	59.1	3.9 (Sb_2O_5)	673	140	79
37.0	59.1	3.9 (Mn_2O_3)	668	80	80

что при отверждении расплава структура каталитических активных центров существенно не меняется.

Приведенные в табл. 1 результаты получены для катализаторов в твердом и расплавленном состояниях. В этом случае не исключена возможность отверждения расплава с образованием стекол. Структуры расплавленного и стеклообразного катализаторов близки, поэтому каталитическая активность их одинакова. Например, в работе¹⁰⁰ на основании данных КР- и ИК-спектроскопии показано, что локальная упорядоченность сохраняется как в стеклообразном, так и в расплавленном $ZnCl_2$, но отличается от таковой в кристаллическом хлориде цинка. Подобие структуры стекол и расплавов для систем $K_2SiO_5-KAlSi_3O_8$ установлено в статье¹⁰¹ на основании данных спектров КР. Вывод о тождестве структурных единиц расплавов и «закаленных» стекол сделан также при изучении ИК-спектров метафосфата натрия.¹⁰²

На основании результатов дифракционных исследований высокотемпературных расплавов авторы работы¹⁰³ делают вывод, что повышение температуры на 400–700°C выше $T_{пл}$ мало меняет значения параметров ближнего порядка взаимного расположения атомов.

В том случае, когда охлаждение сопровождается кристаллизацией исследуемой системы, окружение активных центров и расстояния между ними могут резко измениться по сравнению с таковыми для жидкого состояния. Возможно, этим обусловлено различие активностей катализаторов одного и того же состава, находящихся в твердом и расплавленном состояниях. Например, в оксиде ванадия(V) в кристаллическом состоянии, по данным Фурье-анализа спектра дальней тонкой структуры края рентгеновского поглощения, длины связей V–O равны 0.16 и 0.19 нм, после плавления наблюдается выравнивание длин связей до 0.18 нм.¹⁰⁴ Другими авторами методом рассеяния рентгеновских лучей показано,¹⁰⁵ что аморфный V_2O_5 , полученный путем сверхбыстрого охлаждения расплава оксида ванадия(V), имеет тетраэдрическую координацию с расстоянием V–O 0.18 нм. От скорости охлаждения расплава зависит, образуется аморфное состояние или кристаллическая структура. Критическая для аморфизации расплавов скорость охлаждения, а также продолжительность и температура выдержки определяются различием ионных радиусов компонентов и их теплопроводностью.¹⁰⁶

С этим явлением связано повышение активности кристаллических силикатных катализаторов после «термического удара». Для повышения активности катализатор сначала нагревают со скоростью 0.5–560 град·с^{–1} до температуры 1200°C, выдерживают от 0.1 до 1200 с, а затем быстро охлаждают до 500°C.^{107, 108} Кратковременную термообработку композиций оксидных сверхпроводников до температуры 1000°C (выше $T_{пл}$) со скоростью ~2000 град·мин^{–1} с последующим охлаждением со скоростью 100 град·мин^{–1} предлагают и авторы работы¹⁰⁹.

Справедливость предположений об определяющем влиянии структуры активных центров и расстояний между ними на активность катализатора можно проверить исследованием перехода катализатора из твердого состояния в расплавленное: для всех однотипных катализаторов при таком переходе энергия активации одной и той же реакции должна уменьшаться. Кроме того, представленная в табл. 1 зависимость E_a реакции от агрегатного состояния системы, возможно, изменится в случае окисления других органических соединений на данных катализаторах. К сожалению, фактов, подтверждающих или опровергающих эти предположения, пока нет.

Таким образом, при работе с расплавленными катализаторами можно быстро и надежно установить корреляции между структурой соединений, входящих в состав катализа-

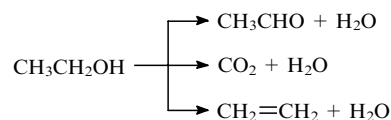
тора, и проявляемой им активностью, более точно воспроизвести определенные соотношения компонентов катализатора, что важно для поиска условий селективного образования целевых продуктов.

V. Электрохимическое регулирование активности и селективности расплавленных катализаторов

Высокая электропроводность расплавленных оксидов и солей металлов позволяет проводить каталитические процессы в условиях электролиза.^{110–113} Электрохимическое воздействие особенно актуально в случае каталитического окисления органических соединений, при котором изменяется степень окисления переходных металлов в составе катализатора. Например, V_2O_5 , широко используемый в качестве компонента катализаторов окисления, в условиях каталитической реакции восстанавливается до ванадия(IV).^{85, 110, 114–118} Регенерация ванадия(V) ($V^{4+} \rightarrow V^{5+}$) происходит под действием кислорода, находящегося в реакционной смеси, причем данная стадия, как правило, лимитирует весь процесс каталитического окисления органических соединений.^{80, 92, 110, 119} В работе⁸⁰ было показано, что при окислении этилбензола концентрация ванадия(IV) в расплавленном катализаторе $KVO_3-V_2O_5$ зависит от соотношения парциальных давлений кислорода и углеводорода. Окислительно-восстановительные реакции в расплавах, содержащих оксиды ванадия, протекают и в условиях электролиза, при изменении параметров которого можно получать определенные фазы оксидных ванадиевых бронз.¹²⁰ Варьируя окислительно-восстановительный потенциал среды, регулируют каталитическую активность расплавов на основе оксидов ванадия в реакциях окисления различных органических соединений.¹²¹

Изменения равновесного потенциала расплавов $K_2O-V_2O_5-M_xO_y$ зависят от количества выделяющегося из расплавов кислорода,^{83, 122, 123} которое, в свою очередь, связано с константой скорости окисления этанола на данных катализаторах (рис. 2). Регулирование активности катализатора электрохимическим способом сводится к изменению окислительно-восстановительного потенциала среды и смещению кислотно-основных равновесий в системе. Результаты электрохимических исследований дают основания для прогнозирования каталитической активности расплавленных оксидно-солевых систем в реакциях окисления.

Изучено влияние окислительно-восстановительного потенциала расплава $KVO_3-V_2O_5$ на ход реакции окисления этанола.^{111–113} По соотношению образующихся продуктов можно судить об изменениях окислительно-восстановительных (для ацетальдегида и CO_2) или кислотно-основных (для этилена) свойств расплава.



В действительности все три направления реакции реализуются одновременно, причем образуются и побочные продукты — C_2H_6 , CO , CH_4 , CH_3COOH .

Степень конверсии и соотношение продуктов окисления этанола на расплавах, содержащих 100, 90 и 72 мас.% KVO_3 (при 823 К, мольном отношении кислород:этанол = 1.5, времени контакта 0.5 с), зависят от потенциала электрода.

Зависимость состава продуктов окисления этанола от величины и знака потенциала рабочего электрода указывает на то, что в изучаемых условиях окисление спирта протекает на расплаве-катализаторе, а регенерация катализатора про-

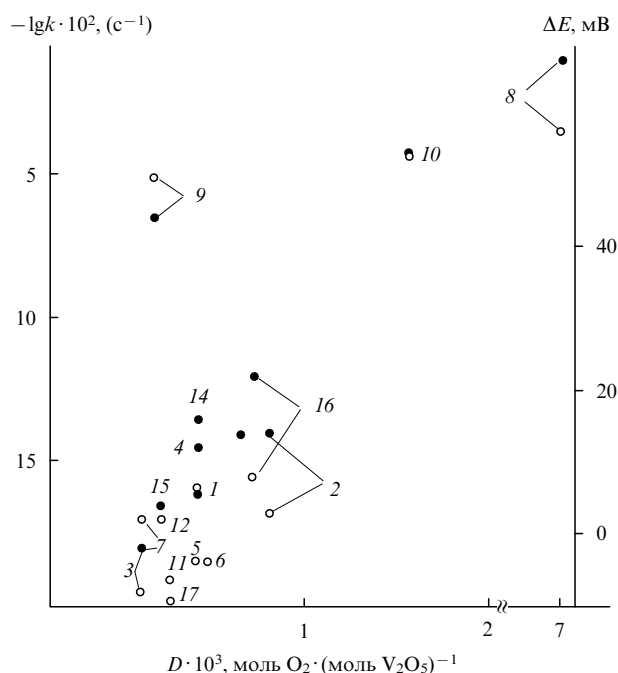


Рис. 2. Зависимости э.д.с. (ΔE) гальванического элемента $\text{Pt}, \text{O}_2 | \text{K}_3\text{V}_5\text{O}_{14} || \text{K}_3\text{V}_5\text{O}_{14} + \text{M}_x\text{O}_y | \text{Pt}, \text{O}_2$ (светлые кружки) и константы скорости (при 500°C) окисления этанола (темные кружки) от удельной десорбции (D) кислорода из расплава для разных по химическому составу систем $\text{K}_3\text{V}_5\text{O}_{14} + \text{M}_x\text{O}_y$, при $\text{M}:\text{V} = 1:15$.

Добавка (M): 1 — Al, 2 — B, 3 — Ba, 4 — Bi, 5 — Ca, 6 — Co, 7 — Cr, 8 — Cu, 9 — Fe, 10 — Mn, 11 — Ni, 12 — Pb, 13 — Sb, 14 — Sn, 15 — Ti, 16 — W, 17 — Zn.

исходит в результате электрохимических реакций на электродах. Таким образом, в результате электрохимических процессов образуются медиаторы (катализаторы-переносчики электронов), которые изменяют каталитические характеристики расплава: скорость, селективность и направление реакции.¹²⁴

Закономерности превращения этанола на расплавах $\text{K}_3\text{V}_5\text{O}_{14}$, NaOH и их растворов в расплаве LiCl–KCl определяются природой входящих в состав расплава компонентов, кислотно-основными свойствами и величиной окислительно-восстановительного потенциала.^{112, 113, 115} Во всем изученном диапазоне потенциалов (от +1 до –1 В) степень превращения этанола и выход ацетальдегида в условиях электролиза оказались выше, чем в случае, когда расплав не подвергался электролизу.

VI. Окисление органических соединений

1. Парциальное окисление

а. Алканы и алкены

При каталитическом окислении метана образуются этилен (окислительная димеризация метана) и жидкие углеводороды (олигомеризация этилена). Этот процесс важен в практическом плане,^{125–127} поскольку его использование в промышленных масштабах позволит превращать природный газ в мономеры и жидкое моторное топливо. Однако, несмотря на большое число исследований по оптимизации этого процесса, конверсия метана в данной реакции составляет лишь 3–20%, селективность по жидким углеводородам

изменяется от 40 до 70%, а выход углеводородов C_2 не превышает 25%.¹²⁵

Имеются патенты^{125, 128, 129}, в которых предлагается использовать расплавы в качестве катализаторов окислительной димеризации метана. Расплавленные катализаторы состоят из смесей оксидов металлов, карбонатов или сульфатов щелочных металлов и способны к восстановлению оксида металла переменной валентности (Mn, Sn, Sb, Pb, Bi и др.). Оксиды металлов переменной валентности, нерастворимые в расплаве и не плавящиеся при температуре реакции, целесообразно закреплять на носителе, который образует суспензию в расплаве солей. Для улучшения диспергирования исходной газообразной смеси можно дополнительно вводить инертные к расплаву частицы (так называемую затопленную насадку). При использовании расплавов конверсию метана проводят при $500\text{--}1000^\circ\text{C}$ и давлении 0.01–3 МПа. Объемное отношение метана и кислорода в исходной смеси меняется от 1 до 50. Превращение метана достигает 24%, а селективность по высшим углеводородам, равная 57%, повышается при снижении конверсии метана, так как реализуется параллельно-последовательный механизм процесса.¹²⁵

В качестве катализатора окислительной димеризации метана использовали расплав карбоната лития.¹³⁰ Эксперименты проводили в кварцевом реакторе барботажного типа. Для того чтобы литий всегда находился в форме карбоната, к исходной смеси добавляли CO_2 . Показано, что на расплаве $\text{Li}_2\text{CO}_3\text{--MgO}$ (оксид магния в виде порошка) при повышении температуры селективность по углеводородам значительно возрастала, а выход CO уменьшался при постоянном количестве CO_2 . Авторы отмечают, что в реакторе барботажного типа не происходит дезактивации катализатора, характерной для реакторов с неподвижным слоем.

Изучена окислительная димеризация метана на расплаве $\text{Ba}(\text{OH})_2$ при температуре 800°C и соотношении $\text{CH}_4:\text{O}_2 = 3:1$.¹³¹ Конверсия метана при этом достигает 20%, а селективность образования продуктов C_2 составляет 33–38%. Авторы статьи¹³¹ предполагают участие в процессе пероксидных структур типа супероксид-иона O_2^{2-} , которые стабилизируются при повышении основности среды вследствие дегидратации $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Повышение основности приводит также к увеличению конверсии метана и выхода углеводородов C_2 .

Окисление метана с образованием формальдегида на расплаве нитрата калия изучено в работах^{132, 133}. Катализатором в этом процессе служат, скорее всего, частицы NO, образующиеся в результате разложения нитрата калия.

При окислении метана на расплавах на основе метафосфата натрия, содержащих соединения переходных металлов, наблюдалось восстановление Cr(VI), V(V) и Co(III) до более низких степеней окисления.¹³³ Были проведены исследования методом масс-спектрометрии соотношения концентраций изотопов кислорода ^{18}O и ^{16}O в расплаве при барботировании воздуха или смеси воздуха и метана. Полученные результаты позволили авторам сделать вывод, что на расплаве Na_3PO_3 , содержащем ионы d-металлов, в процессе окисления метана участвует как обратимо растворенный молекулярный кислород (глубокое окисление метана), так и кислород, связанный в окисгенированный металлокомплекс (парциальное окисление метана).

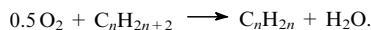
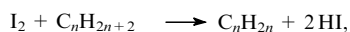
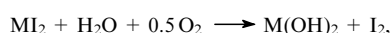
В работе¹³⁴ метан окисляли кислородом на расплаве Na_2MoO_4 , содержащем добавки V_2O_5 и $\text{K}_4\text{B}_2\text{O}_7$. Несмотря на изменения температуры, состава катализатора, объемной скорости подачи реакционной смеси и соотношения метан:кислород, достичь высокого выхода формальдегида не удалось. Аналогичные результаты получены на расплаве HPO_3 с добавками оксидов железа.³² Следует отметить, что на твер-

дофазных катализаторах конверсия метана и селективность образования продуктов мягкого окисления также низкие.¹³⁵

Реакции окисления алканов и алкенов в расплавленных средах широко изучаются с целью разработки методов получения важных для народного хозяйства мономеров бута-1,4-диена (дивинила) и 2-метилбута-1,3-диена (изопрена). В качестве акцепторов атомов водорода в реакциях окислительного дегидрирования используют кислород и его смеси с сероводородом, аммиаком и диоксидом серы. Расплавленными катализаторами служат эвтектические смеси хлоридов лития и калия, натрия и калия, магния и кальция, в которые добавляют до 20 мас. % промоторов — хлоридов металлов II, IV и VII групп Периодической системы.¹³⁶ Применение расплавов, по мнению авторов статьи¹³³, позволяет легко решать проблему отвода тепла из реакционной зоны за счет высокой теплопроводности и циркуляции расплава. Изотермичность процесса приводит к повышению избирательности образования продуктов окислительного дегидрирования. Например, при барботировании смеси бутана, сероводорода, воздуха и аммиака, взятых в молярном соотношении 1:4:2:8, через расплав хлоридов лития, калия и марганца при 650°C образуется дивинил с выходом 52 мас.%, а суммарный выход дивинила и бутенов составляет 70%.

Зависимости степени конверсии *n*-бутана и селективности образования олефинов C₄ от природы расплава изучены в работе²⁸. Относительно высокий выход олефинов наблюдается на расплавах хлоридов натрия, калия и кадмия (39.9 мас.% Cd) и хлоридов лития и калия (37.2 мас.% K). Было изучено влияние на процесс окислительного дегидрирования бутана добавок хлоридов некоторых металлов. Оказалось, что добавки хлоридов бария и марганца снижают конверсию *n*-бутана, но увеличивают выход олефинов. Степень превращения бутана возрастает с увеличением концентрации сероводорода в смеси. Максимальная селективность по олефинам C₄ достигается при объемном отношении сероводорода к бутану, равном четырем, и понижается при дальнейшем увеличении количества H₂S вследствие глубокого окисления углеводородов и образования серосодержащих соединений (в основном тиофена) и элементарной серы.

Авторы работы¹³⁷ предлагают осуществлять реакции окислительного дегидрирования алканов и алкилбензолов на расплавленных иодидах лития и свинца при 500–650°C в присутствии иода в качестве окислителя углеводородов в двухкамерном реакторе. Процесс описывают следующими реакциями (для двухвалентного металла):



Молекулярный иод генерируется *in situ* при окислении иодидов металлов. Насыщенные углеводороды взаимодействуют с иодом, образуя целевые продукты и HI, который поглощается расплавом. Реокисление иодидов металлов, содержащихся в расплаве, осуществляют под действием кислорода в другом аппарате. Это позволяет избежать непосредственного контакта углеводорода с кислородом, который является более жестким окислителем, чем I₂, и уменьшить образование продуктов полного окисления. Результаты изучения реакционной способности углеводородов свидетельствуют о свободнорадикальном механизме окислительного дегидрирования алканов в присутствии иода.¹³⁷ Несмотря на высокие значения конверсии углеводородов и селективности образования олефинов (для этана эти

величины составляют ~80% и >90% соответственно), промышленной реализации данного способа препятствуют высокая стоимость иода, его летучесть и коррозионная активность.

На расплаве CuCl–KCl, предварительно насыщенном воздухом, из этана получен¹³⁸ ацетальдегид с выходом ~75%. При барботировании воздуха в расплаве происходит окисление CuCl до CuO·CuCl₂. Помимо ацетальдегида в этой реакции образуется хлористый винил.

Результаты изучения кинетики и механизма окислительного дегидрирования пропана на расплаве LiOH–LiI приведены авторами статьи¹³⁹. При 600°C и соотношении пропан:воздух = 1:2 селективность образования пропилена составляет ~75%, а бензола — 7–14%. Реакция протекает по радикальному механизму; выход пропилена в основном определяется соотношением концентраций радикалов (Prⁿ)[•] и (Pr¹)[•].

В патенте¹⁴⁰ описан процесс получения ацетальдегида из углеводородов C₂ (этана с примесью этилена) на расплавах хлоридов переходных металлов (Mn, Ni, Fe, Cu, Co, Cr) в потоке воздуха в интервале температур 370–540°C, при давлении 0.1–1.5 МПа и времени контакта от 1 до 60 с. При степени превращения этана <12% селективность по ацетальдегиду достигает 50–80%.

Окисление пропилена кислородом при барботировании реакционной смеси через расплав KVO₃ в интервале температур 500–650°C изучено в работе¹⁴¹. Поскольку оптимальная температура процесса была ниже температуры плавления катализатора, с повышением температуры выход альдегидов уменьшался.

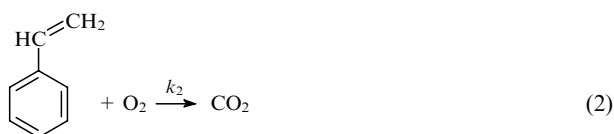
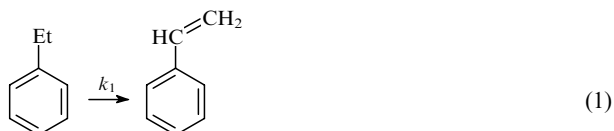
Исследовано¹⁴² парциальное окисление пропана на расплавах, представляющих собой сложные смеси оксидов калия, натрия, вольфрама, молибдена, ванадия, а также В₂O₃, K₂Cr₂O₇ и NaOH. Найдено, что на некоторых расплавах в проточном барботажном реакторе при 580–600°C конверсия пропана достигает 70–90% при довольно высоких выходах карбонильных соединений. Расплавы K₂Cr₂O₇, NaOH и В₂O₃ оказались непригодными для этой реакции по причине необратимых изменений катализатора — восстановления, превращения в карбонаты и возгонки соответственно.

6. Ароматические углеводороды

Окислительное дегидрирование. Алкилбензолы, например этил- и изопропилбензолы, на расплавах LiI и PbI₂ в присутствии иода легко превращаются в соответствующие алкениларены. При высокой конверсии исходного углеводорода (до 99%) селективность реакции достигает 95%.¹³⁷ Пропилбензол превращается в смесь аллил-, *цис*- и *транс*-пропенилбензолов. С удлинением боковой цепи углеводорода увеличивается доля продуктов крекинга. Так, этан и стирол образуются в почти равных количествах при дегидрировании *n*-бутилбензола, в то время как основным продуктом этой реакции является нафталин — продукт дегидроциклизации (выход 72%).¹³⁷

Наиболее подробно исследовано окислительное дегидрирование этилбензола под действием кислорода на расплавленном катализаторе KVO₃–V₂O₅.^{46, 56, 79, 80, 96} В частности, сопоставлены активности катализатора, находящегося в расплавленном состоянии, и его твердофазного аналога, изучен механизм процесса и его отдельных стадий.^{56, 80, 96}

Кинетику окислительного дегидрирования этилбензола на расплаве KVO₃–V₂O₅ (22 мол.%), нанесенном на оксид алюминия, изучали на проточной установке с вращающимся катализатором, что исключало влияние массопереноса на скорость процесса.⁹⁶ В результате этой реакции были получены стирол (St) и CO₂.



В интервалах температур 450–550°C, парциальных давлений этилбензола $3.7 \cdot 10^{-3}$ – $6.7 \cdot 10^{-3}$ МПа и кислорода $3.3 \cdot 10^{-3}$ – $6.25 \cdot 10^{-3}$ МПа данный процесс описывается следующими кинетическими уравнениями:

$$V_{\text{EtPh}} = k_1[\text{EtPh}]^{1.12}[\text{O}_2]^{0.68},$$

$$V_{\text{St}} = k_1[\text{EtPh}]^{1.12}[\text{O}_2]^{0.68} - k_2[\text{St}]^{0.53}[\text{O}_2]^{0.53},$$

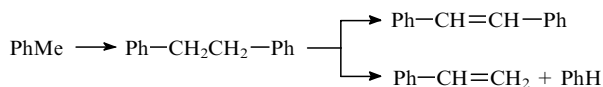
$$V_{\text{CO}_2} = k_2[\text{St}]^{0.53}[\text{O}_2]^{0.53},$$

где V_{EtPh} , V_{St} , V_{CO_2} — скорости расходования этилбензола и образования стирола и диоксида углерода соответственно, k_1 и k_2 — константы скорости реакций (1) и (2).

Было найдено,⁸⁰ что по мере накопления в расплаве V_2O_4 происходит образование неактивного в реакции окислительного дегидрирования этилбензола комплекса, состав которого соответствует бронзе χ . Из температурной зависимости констант скорости сорбции кислорода в расплаве $\text{KVO}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$ установлено, что кислород сорбируется расплавом в двух формах, различающихся энергиями активации: 170.8 кДж·моль⁻¹ при 500–550°C и 327.3 кДж·моль⁻¹ при 550–600°C. В температурном интервале 500–550°C удаление кислорода из расплава приводит к повышению активности катализатора в реакции окислительного дегидрирования этилбензола.

На расплавленных катализаторах можно не только проводить окисление органических соединений, но и осуществлять синтез сложных молекул, содержащих большее число атомов углерода, чем исходное вещество. Алкилзамещенные ароматические углеводороды (например, толуол и ксилолы) и гетероароматические соединения (например, пикколины (метилпиридины)) на расплавах гидроксидов щелочных металлов образуют продукты димеризации.^{143–145} Эти реакции окислительной дегидродимеризации в настоящее время интенсивно изучаются, поскольку по механизму они близки к процессу получения из метана жидких углеводородов.

Установлено,¹⁴⁴ что превращение толуола на расплавах гидроксидов щелочных металлов протекает по схеме:

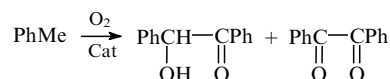


Стадия образования дибензила очень чувствительна к природе расплава. Расплавы, имеющие высокую основность, эффективно катализируют реакцию димеризации толуола. Так, на расплавах NaOH, KOH и их смесей конверсия толуола существенно выше, чем на расплаве, состоящем из смеси хлоридов натрия и калия. Степень превращения толуола возрастает, если в расплавы гидроксидов щелочных металлов добавить до 10 мас.% оксидов ванадия(V) или фосфора(V).¹⁴⁴

Изучение превращения *o*-, *m*- и *n*-ксилолов на расплаве гидроксида натрия показало, что кроме продуктов их димеризации в реакционной смеси присутствуют соответствующие метилстиролы.¹²² При этом практически не наблюдается различий в реакционной способности *мета*- и *пара*-изомеров; селективность образования из них соответственно *m*- и

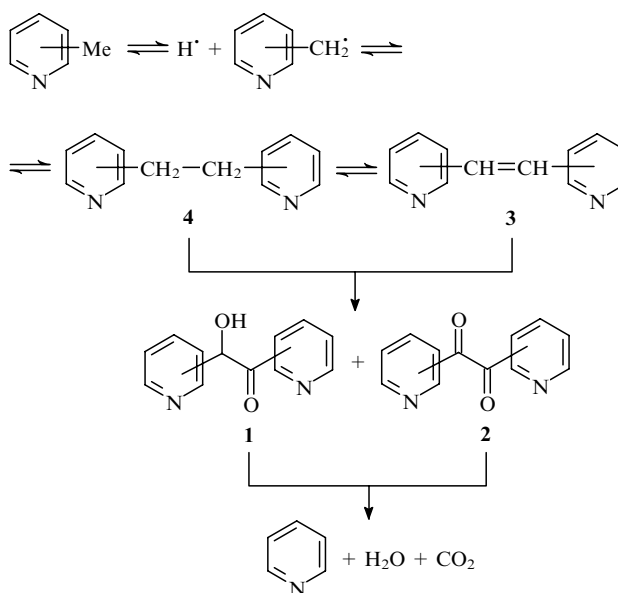
n-метилстиролов также одинакова. Селективность образования *o*-метилстирола почти в 4 раза ниже вследствие влияния стерического фактора при образовании димера. Это согласуется с предположением о том, что промежуточными продуктами превращения метилбензолов (в частности, толуола и ксилолов) являются бензильные радикалы. Так, энтальпии образования *мета*- и *пара*-метилзамещенных бензильных радикалов составляют 124 кДж·моль⁻¹ (см.¹⁴⁶), а энтальпия образования незамещенного бензильного радикала равна 188 кДж·моль⁻¹. По этой причине наблюдаемая конверсия толуола существенно ниже, чем степень превращения ксилолов.

Увеличение кислотности катализатора снижает выход димеров, при этом увеличивается выход продуктов более глубокого окисления углеводородов. На катализаторе кислотного типа — расплаве $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{K}_2\text{SO}_4$, нанесенном на SiO_2 , — в присутствии кислорода воздуха при температуре 400–450°C из толуола образуются кислородсодержащие продукты — бензоин (2-гидрокси-1,2-дифенилэтанон) и бензил (дифенилэтандион).¹⁴⁴ Стильбен и дибензил среди продуктов реакции не обнаружены.



В аналогичном эксперименте из 2-метилпиридина получены 2-пиридоин (1) и 2,2'-пиридил (2). Авторами предложен механизм реакции через образование гетероциклического радикала типа бензильного (схема 1).

Схема 1



На эвтектическом расплаве $\text{KVO}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$, содержащем 12 мас.% MoO_3 , из толуола образуется бензальдегид и бензойная кислота, а из метилпиридинов — пиридин. На катализаторах K_2CO_3 , KOH, KCl, KNO_3 , нанесенных на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, метилпиридины превращаются в пиридин, CO_2 и воду. Продукты димеризации метилпиридинов не обнаружены. Повышение температуры, содержания воздуха в реакционной смеси и увеличение времени контакта приводят к увеличению выхода 1,2-дипиридилэтиленов 3. Следует отметить, что конверсия 3-метилпиридина ниже, чем конверсия 4-метилпиридина.¹⁴⁵

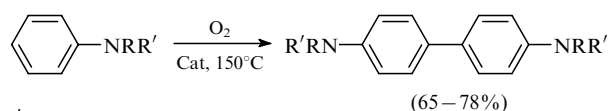
Как уже отмечалось, механизмы дегидродимеризации метилбензолов и метилпиридинов на катализаторах основного типа аналогичны механизму реакции окислительной димеризации метана. Согласно последнему, образование

радикалов и их димеризация происходят на поверхности катализатора, а затем продукты димеризации переходят в газовую фазу. Можно предположить, что кислородсодержащие продукты образуются из производных этана **4** и этилена **3** (см. схему 1), которые были обнаружены среди продуктов реакции. Однако при окислении толуола на катализаторе $V_2O_5-K_2SO_4/SiO_2$ продукты димеризации толуола — дибензил и стилибен — не зафиксированы.

Отличие состава продуктов, получаемых на катализаторах основного и кислотного типов, объясняется различием теплот адсорбции органических молекул на разных поверхностях. Более высокие теплоты адсорбции ароматических и гетероароматических молекул на кислотных катализаторах и, как следствие этого, увеличение времени контакта молекул с катализатором являются причиной более глубокого окисления продуктов димеризации метилпиридинов на катализаторе $V_2O_5-K_2SO_4/SiO_2$.

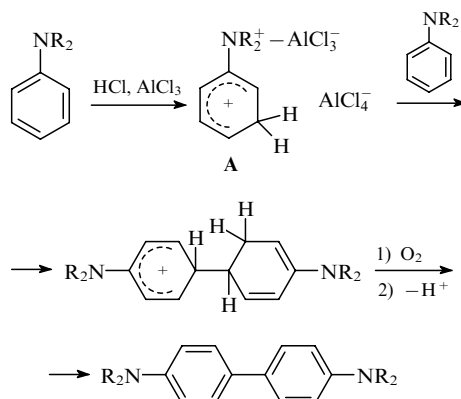
Вероятно, на катализаторах основного типа реакция толуола или пиколинов с катализатором происходит с участием метильных групп (как в случае окислительной димеризации метана), а на катализаторах кислотного типа адсорбция субстрата осуществляется в результате взаимодействия катализатора с π -системой ароматических колец.

Димеризация ароматических аминов $PhNRR'$ ($R, R' = H, Me$) в смеси расплавленных солей $NaCl-KCl$, содержащих кислоты Льюиса ($AlCl_3$ или $ZnCl_2$), с образованием бензидинов была изучена в условиях варьирования температуры, времени реакции, соотношения реагентов, состава солей и газовой фазы.¹⁴⁷



$R, R' = H, Me$.

При 150–200°C в присутствии кислорода получен максимальный выход бензидинов. Если использовать амин в виде основания, то образуется небольшое количество хлорбензидинов, в то время как при использовании гидрохлоридов анилина хлорированные производные становятся основными продуктами (>50%). Хлорирующим реагентом является молекулярный хлор, образующийся *in situ* при окислении HCl . На реакцию димеризации аминов большое влияние оказывает природа кислоты Льюиса: более слабые кислоты — $ZnCl_2$ и $SnCl_4$ — неэффективны в этой реакции. При введении в реакцию двух разных аминов образуется смесь двух симметричных и одного несимметричного бензидинов. Отмечена высокая региоспецифичность димеризации анилинов: реакция проходит исключительно по *para*-положению к аминогруппе наиболее стабильного σ -комплекса **A**, образующегося при взаимодействии анилина с кислотой Льюиса.



Окислительный аммонолиз. Одностадийный синтез нитрилов, амидов, аминов и других азотсодержащих соединений путем сопряженного окисления органического вещества и аммиака молекулярным кислородом в газовой фазе на расплавах оксидов переходных металлов описан в некоторых патентах США.^{61, 148–152}

Так, при окислительном аммонолизе пропана на расплавах хлоридов и оксихлоридов Mn, Co, Cr, Cu образуется акрилонитрил.¹⁴⁹ При аммонолизе реакционной смеси, состоящей из пропана, аммиака, воздуха и кислорода, на расплаве хлоридов меди и калия при времени контакта 4.8 с конверсия пропана составляет 21%, а содержание акрилонитрила в продуктах — 52.8%.

В качестве РК для осуществления аммонолиза предложено использовать эвтектическую смесь $K_2O-V_2O_5$.^{61, 150–152} В этом случае процесс можно проводить в отсутствие кислорода в реакционной смеси.¹⁵⁰ Например, из смеси *m*-ксилола и аммиака (мольное отношение ~0.3) получена смесь (в мол.%) бензонитрила (9.49), толунитрила (58.05) и изофталонитрила (4.02). Конверсия *m*-ксилола составила 15.23%.¹⁵⁰ Для организации непрерывного процесса предусмотрена одновременная регенерация расплава под действием кислорода воздуха.⁶¹

Получение бензальдегида и фталевого ангидрида. Окисление соответствующих алкилароматических углеводородов или нафталина с образованием бензальдегида или фталевого ангидрида сопровождается выделением большого количества тепла, что вызывает резкое повышение температуры в зоне реакции и приводит к термическому распаду целевых продуктов. Чтобы отводить выделяющееся при окислении толуола тепло, Волынкин¹⁵³ предложил помещать суспендированный или плавающий катализатор — оксид молибдена, нанесенный на зерна феррохрома, или дробленый MoO_3 — в расплавленные металлы или их сплавы. Выход бензальдегида при этом возрастал до 20–30% (в пересчете на прореагировавший толуол). Состав продуктов зависел от природы расплавленного металла. В частности, выход бензальдегида оказался более высоким при суспендировании MoO_3 в алюминиевом сплаве. Расплавленный же свинец в условиях реакции превращался в оксид свинца, который катализировал дальнейшее окисление бензальдегида.

Изучено окисление толуола до бензальдегида на серии расплавленных катализаторов, состоящих из оксидов ванадия, молибдена или их смесей с добавками оксидов натрия, калия, меди, серебра и олова.¹⁵⁴ При снижении температуры жидкого катализатора с 670 до 550°C наблюдалось резкое снижение выхода бензальдегида, как и на твердых катализаторах. На тех же системах Волынкиным исследовано окисление бензола и фенола в малеиновый ангидрид. Было найдено, что наибольшей активностью обладают катализаторы, электропроводность которых сильно не меняется при затвердевании расплава.

Окисление *o*-ксилола на расплаве $K_2S_2O_7-K_2SO_4-V_2O_5$ с применением электрохимических методов показало, что сульфат калия не только служит растворителем для V_2O_5 , но и является реагентом — участником процесса окисления.¹¹⁰ Регенерация осуществляется с использованием окислительно-восстановительной системы V^{5+}/V^{4+} , которая служит «реле» между электрохимическими парами S^{6+}/S^{4+} и O^0/O^{2-} . Стадии восстановления сульфата углеводородом и окисления ванадия(IV) молекулярным кислородом могут быть лимитирующими. Порядки реакции для суммарного процесса окисления по *o*-ксилолу и кислороду равны 0.5 и 1.2 соответственно. Величина энергии активации процесса составляет 79 кДж·моль⁻¹, что практически совпадает со значением энергии активации окисления *o*-ксилола на твердофазных ванадиевых катализаторах, приведенным в обзоре¹⁵⁵.

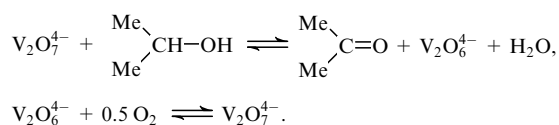
Основными продуктами окисления нафталина в расплаве эвтектической смеси K_2SO_4 и $K_2S_2O_7$ в присутствии V_2O_5 являются фталевый, малеиновый ангидриды и нафтохинон, причем последний является интермедиатом синтеза ангидридов.^{156, 157} При постоянном объемном отношении воздуха к нафталину выходы получаемых продуктов больше всего зависят от концентрации V_2O_5 .

в. Кислородсодержащие органические соединения

Парофазное окисление алифатических спиртов C_1-C_4 на гетерогенных катализаторах — один из промышленных способов получения карбонильных соединений. В работах^{45, 158–162} изучено окисление этилового и пропиловых спиртов на расплавах $K_2O-V_2O_5$ (5–24 мас. %) проточным барботажным методом. В процессе работы катализатора по мере накопления в расплаве ванадия в степени окисления 4+ наблюдается некоторое повышение выхода альдегидов. При достижении равновесия между процессами окисления и восстановления ванадия степень превращения спирта становится постоянной.

Проведенные исследования превращения спиртов в атмосфере кислорода и азота показали,¹⁵⁹ что качественный состав продуктов этих реакций одинаков. На этом основании был сделан вывод о том, что процесс идет по окислительно-восстановительному механизму за счет атомов кислорода, содержащихся в соединениях расплава. Присутствие молекулярного кислорода в реакционной смеси способствует окислительному дегидрированию, а его отсутствие — дегидратации спирта.

Окисление изопропилового спирта на эвтектическом расплаве $KVO_3-V_2O_5$ в проточном режиме изучено в работах^{132, 163}. На основании данных ИК-спектроскопии, методов ЯМР¹H и ЭПР высказано предположение, что сначала происходит окисление спирта соединениями ванадия, а затем реокисление восстановленных форм ванадия молекулярным кислородом.¹⁶³



В работе⁴⁷ импульсно-хроматографическим методом изучены кинетические зависимости окисления *n*-бутилового спирта, *n*-бутанала и *n*-бутил-*n*-бутирата ($Pr^uCO_2Bu^u$) химически связанным (решеточным) кислородом расплава эмпирической формулы $K_{21}V_{35}O_{107}$. Исследования проводили в интервале температур 430–550°C в реакторе барботажного типа при изменении высоты барботирования расплава от 2 до 16 см. Качественный состав продуктов окисления всех трех соединений оказался одинаковым, однако их соотношения значительно различались.⁴⁷ В условиях эксперимента степень превращения (*x*) исходных соединений достигала 80–90%, и с течением времени реакция замедлялась. Из уменьшения скорости процесса с увеличением *x* следует, что кинетические зависимости описываются уравнением Фроста:

$$k = \frac{1}{\tau} \lg \frac{1}{1-x} - \frac{\beta x}{\tau}, \quad (3)$$

где параметр β (коэффициент торможения) — угловой коэффициент прямой в координатах $(1/\tau) \lg [1/(1-x)]$ и x/τ (τ — время).¹⁶⁴ Сравнение рассчитанных по уравнению (3) значений *k* и величин E_a показало, что по устойчивости к окислению изученные соединения можно расположить в следующий ряд: бутилбутират > бутаналь > бутиловый спирт.

Авторами работ^{165–168} исследовано окисление диметилового эфира до формальдегида. Реакцию осуществляли под действием кислорода проточным методом в барботажном режиме при атмосферном давлении в интервале температур 400–500°C. В качестве катализаторов использовали расплавы, состоящие из оксидов Li, K, Na, Mo, V, P (>60 составов). На состоящих из оксидов ванадия и молибдена расплавах, промотированных оксидами щелочных металлов и небольшими добавками других оксидов, при оптимальной температуре 420–440°C конверсия диметилового эфира составляла 45–54%, а селективность по целевому продукту (формальдегиду) — 90–99%. Последняя величина значительно превышает селективность (70–80%), получаемую на твердофазных оксидных катализаторах. Предложен¹⁶⁵ механизм процесса, согласно которому эфир взаимодействует с молибденом(VI), который образуется в результате окисления Mo(V) пентаоксидом ванадия за счет передачи электронов молекулярному кислороду. Степень превращения диметилового эфира возрастает с увеличением числа восстановленных ионов Mo и V.

2. Глубокое окисление органических соединений

Глубокое каталитическое окисление и деструкция органических соединений на расплавленных катализаторах представляют интерес прежде всего как экологически безопасные методы утилизации разнообразных отходов. Другие направления применения таких реакций — их осуществление для получения тепла¹⁶⁹ и образования синтез-газа путем конверсии углистых остатков (смолы, кокса) с водяным паром.⁶⁵

Изучено¹⁷⁰ окисление формальдегида кислородом воздуха в расплавах эвтектических смесей KVO_3-KBr (20 мол. %) ($T_{пл} = 491^\circ C$) и $LiCl-KCl$ (47 мол. %) ($T_{пл} = 352^\circ C$) в проточном барботажном реакторе в интервалах температур 550–800°C и 400–800°C соответственно. При 500°C степень конверсии формальдегида в расплаве хлоридов лития и калия составляет >32%, тогда как в газовой фазе (при термораспаде) она достигает 98%. Окисление в расплавах солей протекает более мягко, о чем свидетельствует высокое содержание CO в продуктах, а в газофазных условиях альдегид окисляется до CO_2 .

Полное и быстрое окисление органических отходов до диоксида углерода и паров воды часто проводят на РК, содержащих пентаоксид ванадия.⁵² В отличие от известных способов сжигания органических соединений в среде расплавленных металлов, стекол и шлаков¹⁷¹ окисление в присутствии расплава на основе V_2O_5 может осуществляться не только под действием кислорода воздуха, но и за счет кислорода оксида ванадия(V). Это позволяет подавать органическое сырье и кислород в реактор отдельно или проводить процессы окисления органических соединений пентаоксидом ванадия в одной зоне реактора, а образующегося ванадия(IV) — в другой, и тем самым избежать образования взрывоопасных смесей.⁶³

Процесс сжигания органических отходов на расплавленных катализаторах протекает на поверхности раздела фаз. Цепные реакции окисления не могут распространяться сразу на всю массу подаваемых в реактор веществ, поэтому процесс происходит спокойно, в изотермическом режиме, а выделяющееся в процессе горения тепло поглощается расплавленным катализатором, который обладает большой теплоемкостью и высокой теплопроводностью. Так, на расплаве $K_2O_5-V_2O_5$ (содержание V_2O_5 от 40 до 83 мас. %) были окислены отходы от производства фталевого ангидрида (смола)⁵² и нитробензола,^{52, 53} горение которых в обычных топках сопровождается взрывом. По этой причине такие отходы перед сжиганием обычно разбавляют водой, что

снижает эффективность использования получаемого тепла и требует совместного сжигания топлива.

Расплавленные смеси неорганических солей, оксидов щелочных металлов и металлов переменной валентности используются также как катализаторы окисления монооксида углерода.¹⁷²

Возможность обезвреживания смешанных органических отходов, содержащих радионуклиды, с использованием каталитически активных расплавов изучена в работах^{172–174}. В зависимости от природы и концентрации ионы радиоактивных металлов могут сохраняться в расплаве или выпадать в осадок, что приводит к необходимости регенерации расплава.¹⁷³ Изучено окисление модельных экстрагентов, содержащих уран и плутоний, в расплавах на основе карбонатов щелочных металлов. Анализ отработанных газов и состава расплава после окончания экспериментов показал высокую эффективность окисления органических компонентов радиоактивных отходов и полное поглощение фосфора и радионуклидов расплавом.¹⁷³

Предложен способ переработки твердых бытовых отходов путем плавки в барботируемом расплаве шлака.^{66–68, 175, 176} Благодаря созданию реакторов специальной конструкции, в которых реализуются особые гидроаэродинамические условия, частицы твердых бытовых отходов различных размеров захватываются каплями расплава, попадают в высокотемпературную область и переходят в жидкое (расплавленное) состояние. Быстрый нагрев до температуры выше 1250°C в атмосфере воздуха способствует полному окислению органических соединений, а предусмотренное технологической схемой быстрое охлаждение газообразных продуктов препятствует превращению компонентов исходного сырья в диоксины.¹⁷⁷ Эта технология уже прошла полупромышленные испытания.⁶⁸

а. Окисление галогенорганических соединений

Рассмотрим более подробно процессы глубокого окисления галогенорганических соединений и утилизации полимерных материалов.

На расплавленных катализаторах можно осуществлять глубокое окисление галогенсодержащих органических соединений,^{122, 178–180} окисление которых на твердофазных катализаторах осложняется взаимодействием образующихся Cl_2 и HCl с компонентами, входящими в состав катализатора. Необходимость разработки эффективного катализатора окисления галогенпроизводных объясняется тем, что количество таких отходов только в России достигает $1,5 \cdot 10^6$ т в год.¹⁸¹ Кроме того, в настоящее время очень актуальной становится задача обезвреживания фторсодержащих соединений, которые входят в состав компонентов химического оружия. Для этих целей применяют и глубокое окисление на расплавленных электролитах. Так, метод исчерпывающего окисления зарина и зомана в расплавах солей щелочных металлов рекомендован в США для крупномасштабного уничтожения запасов отравляющих веществ.^{182, 183} В работе¹⁸⁴ в качестве одного из способов уничтожения компонентов химического оружия рассматривается процесс их каталитической деструкции расплавами металлов при высоких температурах.

Исследована возможность глубокого окисления полихлорбифенилов на расплавленном катализаторе $\text{KVO}_3 - \text{V}_2\text{O}_5$ (60 мас. %), нанесенном на оксид алюминия, в трубчатом реакторе проточного типа при 600–750°C.¹⁸⁵ Определены кинетические и энергетические параметры процесса. Показано, что в данных условиях основными продуктами являются оксиды углерода и HCl .

Хлордиоксины, содержащиеся в отходах, обезвреживают взаимодействием с расплавом солей¹⁷³ или сжиганием после предварительной обработки расплавленным металлическим

натрием.¹⁸⁶ Проведенные в течение длительного времени испытания пилотной установки показали эффективность окисления на расплавах токсичных органических веществ, таких как полихлорбифенилы и тетрахлорэтилен.¹⁷³

Фирма ATG Inc. (США) разработала технологический процесс, обеспечивающий деструкцию галогенсодержащих отходов, который основан на инжектировании очищаемого материала в расплав карбоната натрия или других аналогичных солей.¹⁸⁷ При 650–700°C происходит деструкция галогенорганических компонентов с образованием нетоксичных солей (например, хлорида натрия). Авторы работы¹⁸⁷ отмечают, что данная технология на 30–40% дешевле традиционного способа уничтожения отходов сжиганием с последующей скрубберной очисткой газов.

Корпорацией Molten Metal Technology Inc. (США) предложено¹⁸⁸ использовать для обезвреживания токсичных хлорсодержащих отходов реактор с расплавленным металлом, который играет роль катализатора. В результате отходы превращаются в пригодные для дальнейшего использования продукты — CO , HCl , керамику, металлические сплавы, — а отходящие из реактора газы не содержат диоксинов и хлордифенофуранов.

Галогенорганические соединения окисляют также обработкой в ванне с расплавленной солью, через которую пропускают содержащую кислород газовую смесь.¹⁸⁹ Расплавленная соль содержит щелочноземельный металл и галогенид щелочноземельного металла. Образующийся при глубоком окислении отходов галоген реагирует с металлом, в результате в расплаве накапливается галогенид щелочноземельного металла. Предложенный способ достаточно дорог вследствие высокой стоимости щелочноземельного металла, однако его использование для обезвреживания высокотоксичных веществ, вероятно, экономически оправдано.

Разработан¹⁹⁰ и подготовлен для коммерческого использования метод очистки отходящих газов из агрегатов-сжигателей опасных отходов — хлорированных органических соединений. Протекающая при 700–800°C окислительная реакция на расплаве эвтектической смеси карбонатов Na , Li и K не требует использования дорогостоящих конструкционных материалов. В газах, выходящих из реактора, содержится <0.01% исходных органических веществ.

В работах^{122, 179} представлены результаты изучения глубокого окисления галогенсодержащих соединений — CHCl_3 , CCl_4 , фторуглеродной жидкости М-1 — на расплавленных катализаторах I–X (табл. 2) в зависимости от температуры, скорости подачи воздуха и природы окисляемого субстрата. Показано, что в результате глубокого окисления CCl_4 и CHCl_3 на катализаторе I образуются CO_2 , Cl_2 или HCl . Однако эти вещества отсутствуют в отходящих газах, так как поглощаются расплавом. При окислении CCl_4 и CHCl_3 на катализаторе II диоксид углерода появляется в отходящих

Таблица 2. Состав расплавленных катализаторов глубокого окисления галогенсодержащих соединений.^{124, 174}

Катализатор	Основной расплав	Добавки (мас. %)
I	$\text{NaOH} - \text{KOH}$ (эвт.)	—
II	$\text{NaOH} - \text{KOH}$ (эвт.)	V_2O_5 (10)
III	$\text{NaOH} - \text{KOH}$ (эвт.)	CuO (10)
IV	$\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3$ (эвт.)	—
V	$\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3$ (эвт.)	V_2O_5 (10)
VI	$\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{K}_2\text{CO}_3$ (эвт.)	V_2O_5 (15)
VII	$\text{LiCl} - \text{KCl}$ (эвт.)	—
VIII	$\text{LiCl} - \text{NaCl} - \text{KCl}$ (эвт.)	—
IX	$\text{LiCl} - \text{NaCl} - \text{KCl}$ (эвт.)	V_2O_5 (10)
X	$\text{LiCl} - \text{NaCl} - \text{KCl}$ (эвт.)	V_2O_5 (15)

газах в самом начале эксперимента, и его концентрация постепенно увеличивается. Степени превращения CCl_4 и CHCl_3 повышаются от $\sim 99.0\%$ при 350°C (соотношение воздух: субстрат = 1.8) до 100.0% при 400°C . Конверсия хлоруглеводородов достигает максимального значения при уменьшении нагрузки на катализатор. Хлор в выходящих из реактора газах сначала отсутствует (он реагирует с гидроксидами натрия и калия), но при длительном проведении эксперимента появляется. В отработанных катализаторах обнаружены анионы хлора. Наличие в образцах катализаторов хлоридов натрия и калия подтверждено данными рентгенофазового анализа. На катализаторе IV ($T_{\text{пл}} = 710^\circ\text{C}$) даже при температуре 720°C полного окисления галогенуглеводородов не наблюдается, а в продуктах реакции содержится CO .

При барботаже воздуха через расплав IV, содержащий добавки V_2O_5 (10 мас. %), в выходящих из реактора газах присутствует CO_2 , образующийся в результате термокаталитического разложения карбонатов. Таким образом, в процессе подготовки катализатора к работе в результате взаимодействия карбонатов натрия и калия с V_2O_5 и кислородом из него удаляется CO_2 . Однако образующийся в процессе пропускания через расплав паров CCl_4 и CHCl_3 и их окисления CO_2 поглощается расплавом. В результате в начальный период работы катализатора концентрация CO_2 в продуктах реакции оказывается ниже рассчитанной, а при 650°C приближается к теоретически рассчитанной.

Результаты исследования процесса окисления фторуглеводородной жидкости М-1 на расплавах составов I, IV, VI–X приведены в работах^{122, 179}. При насыщении этих расплавов кислородом воздуха (без подачи фторуглеводородного сырья) был отмечен факт выделения хлора из катализаторов IX и X. Окисление хлорид-ионов до молекулярного хлора под действием V_2O_5 и кислорода воздуха свидетельствует о возможности регенерации расплава.

Показано, что фтор и фтороводород, образующиеся при разложении жидкости М-1, поглощаются расплавом. Оптимальные свойства в процессе глубокого окисления проявляет расплав карбонатов натрия и калия эвтектического состава с добавкой 15 мас. % пентаоксида ванадия. Однако более устойчивым к действию фторид-ионов и молекулярного фтора оказался хлоридный расплав X, содержащий 15 мас. % V_2O_5 . Направления превращений фторированной жидкости М-1 существенно зависят от природы расплава. На расплавах IV и VIII наблюдается термическое разложение жидкости М-1 и окисление продуктов пиролиза кислородом воздуха. В случае добавок в расплавы хлоридов или карбонатов щелочных металлов пентаоксида ванадия, который взаимодействует с ионами щелочных металлов и катализирует реакции образования CO_2 из карбонатов и молекулярного хлора из хлорид-ионов, фторированная жидкость М-1 подвергается каталитическому окислению.

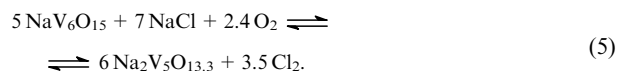
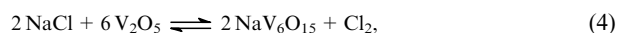
Методами дифференциально-термического, элементного и рентгенофазового анализов установлено,¹⁷⁹ что в процессе окисления галогенуглеводородов на расплавленных катализаторах состава $\text{NaOH}-\text{KOH}$ (эвт.), $\text{Na}_2\text{CO}_3-\text{K}_2\text{CO}_3$ (эвт.) или $\text{LiCl}-\text{NaCl}-\text{KCl}$ (эвт.), содержащих V_2O_5 , образуется равновесная смесь, содержащая гидроксиды, карбонаты, галогениды и ванадаты щелочных металлов, а также оксидные ванадиевые бронзы, соотношение которых в смеси зависит от парциальных давлений галогена, CO_2 , паров воды и кислорода. Эти исследования позволили предложить устойчивый к действию галогенов катализатор глубокого окисления галогенсодержащих веществ — смесь $\text{LiCl}-\text{NaCl}-\text{KCl}$ (эвт.) и 15 мас. % V_2O_5 .

В работах^{122, 191} описан процесс выделения газообразного хлора из расплавов. В них представлены результаты изучения систем $\text{NaCl}-\text{V}_2\text{O}_5$ (5, 10, 20 мас. %) и $\text{NaCl}-\text{NaVO}_3$

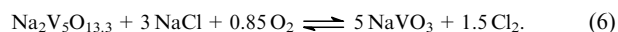
(13.4 мас. %) в инертной атмосфере и в присутствии кислорода воздуха при 820 и 880°C в качестве расплавленных катализаторов глубокого окисления галогенорганических соединений. На дериватограммах образцов, полученных сплавлением NaCl и 10 мас. % V_2O_5 на воздухе или при его непрерывной подаче в расплав со скоростью $2.5 \text{ л} \cdot \text{ч}^{-1}$, имеются эндотермические эффекты, соответствующие температурам плавления NaCl (780°C), эвтектики $\text{NaVO}_3-\text{Na}_2\text{V}_5\text{O}_{13.3}$ (525°C) и метаванадата натрия (630°C). На дериватограмме образца $\text{NaCl}-\text{V}_2\text{O}_5$ (10 мас. %), расплавленного на воздухе, наблюдается эндотермический эффект, свидетельствующий о наличии бронзы $\text{NaV}_6\text{O}_{15}$ (670°C). Дериватограмма образца расплава NaVO_3 после барботирования через него CCl_4 (в виде жидкости со скоростью $2 \text{ мл} \cdot \text{ч}^{-1}$) в течение 3 ч и воздуха ($2.5 \text{ л} \cdot \text{ч}^{-1}$) содержит минимумы, соответствующие температурам плавления NaVO_3 (630°C) и NaCl (800°C). Эндотермический эффект при 525°C связан с плавлением эвтектики $\text{NaVO}_3-\text{Na}_2\text{V}_5\text{O}_{13.3}$. Бронза $\text{Na}_2\text{V}_5\text{O}_{13.3}$ получается в результате взаимодействия метаванадата натрия и хлора, образующегося при окислении CCl_4 . Масса образцов катализатора в изученном диапазоне температур не изменяется.

При барботировании воздуха через расплав NaCl при 820°C молекулярный хлор не выделяется. Возможно, что имеет место окисление хлорид-ионов кислородом с образованием оксидов, пероксидов и супероксидов, но константы равновесия этих реакций малы.¹⁹² При добавлении V_2O_5 к расплаву NaCl молекулярный хлор образуется, причем его количество возрастает при увеличении концентрации V_2O_5 и повышении температуры.

Начальными продуктами взаимодействий в системе $\text{NaCl}-\text{V}_2\text{O}_5$ являются оксидные бронзы состава $\text{NaV}_6\text{O}_{15}$ β -типа и $\text{Na}_2\text{V}_5\text{O}_{13.3}$ κ -типа:^{193, 194}



Далее бронза $\text{Na}_2\text{V}_5\text{O}_{13.3}$ превращается в NaVO_3 :



Окисление хлорид-ионов в инертной атмосфере протекает вследствие окислительно-восстановительной реакции, сопровождающейся частичным восстановлением ванадия(V) до ванадия(IV) с образованием бронзы $\text{NaV}_6\text{O}_{15}$ β -типа (реакция (4)).

Авторы работы¹⁹¹ обнаружили, что количество выделившегося хлора при барботировании расплава $\text{NaCl}-\text{V}_2\text{O}_5$ (10 мас. %) азотом или диоксидом углерода одинаково и намного меньше, чем в случае пропускания через расплав кислорода воздуха (начальные участки кривых на рис. 3). Если через определенный момент времени заменить барботируемый в расплав газ на воздух, то количество выделяющегося хлора резко возрастет (см. рис 3).

Изучена¹²² динамика образования хлора в расплаве $\text{NaCl}-\text{NaVO}_3$ (13.4 мас. %) при пропускании воздуха (объемная скорость $2.5 \text{ л} \cdot \text{ч}^{-1}$). Концентрации метаванадата натрия, образовавшегося в этой смеси и в системе $\text{NaCl}-\text{V}_2\text{O}_5$ (10 мас. %) в присутствии воздуха, в случае полного превращения V_2O_5 одинаковы (табл. 3). Реакция протекает с образованием диванадата натрия. Количество выделяющегося в данном случае хлора мало, а константа скорости взаимодействия NaVO_3 с NaCl приблизительно на 2 порядка ниже константы скорости образования хлора в системе хлорид $\text{NaCl}-\text{V}_2\text{O}_5$. В инертной атмосфере (барботирование чистого CO_2) хлор практически не выделяется.

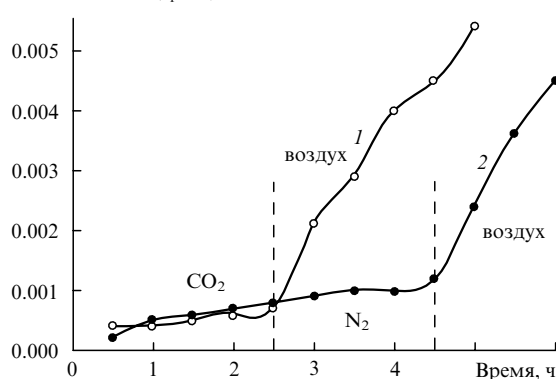
Количество Cl_2 , г·(г_{распл})⁻¹

Рис. 3. Кинетика выделения хлора из расплава $\text{NaCl} + 10$ мас.% V_2O_5 в зависимости от природы барботируемого газа при 820°C : 1 — CO_2 , затем воздух; 2 — N_2 , затем воздух. Скорость подачи газа $2.5 \text{ л} \cdot \text{ч}^{-1}$.¹¹⁷

Авторы предположили, что в таких условиях V_2O_5 превращается сначала в нестехиометрические соединения, соответствующие по составу оксидным ванадиевым бронзам, а затем в более стабильный NaVO_3 . Следовательно, одинаковые значения констант скорости окисления Cl^- при пропускании воздуха через системы $\text{NaCl}-\text{V}_2\text{O}_5$ позволяют предположить одновременное существование и быстрое взаимное превращение ванадийсодержащих соединений.

Реакционная способность соединений ванадия в реакции окисления Cl^- снижается в ряду $\text{V}_2\text{O}_5 \gg \text{NaV}_6\text{O}_{15} \gg \text{Na}_2\text{V}_5\text{O}_{13.3} \gg \text{NaVO}_3$. Скорость перехода одной формы в другую при повышении температуры, парциальных давлений кислорода и хлора становится больше, чем скорость окисления хлорид-иона. Поэтому при использовании системы $\text{NaCl}-\text{V}_2\text{O}_5$ в качестве катализатора глубокого окисления хлорсодержащих органических веществ можно регулировать ее активность путем изменения условий проведения процесса и состава исходной смеси.

Определено значение кажущейся энергии активации окисления Cl^- в системе $\text{NaCl}-\text{NaV}_6\text{O}_{15}-\text{O}_2$. Относительно высокое значение этого параметра ($109 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$) свидетельствует о незначительном влиянии диффузии на процесс выделения хлора.

Методами дифференциально-термического, рентгенофазового и элементного анализов исследовано взаимодействие в системах $\text{NaCl}-\text{M}_x\text{O}_y$ (где $\text{M} = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{Sb}$) и $\text{NaCl}-\text{CuCl}$ в атмосфере воздуха или азота. Установлено, что активность изученных катализаторов в реакции окисления хлорид-ионов зависит от природы оксида металла и снижается в ряду:¹⁹⁵ $\text{CrO}_3 > \text{V}_2\text{O}_5 > \text{V}_2\text{O}_5 + \text{Sb}_2\text{O}_5 > \text{MoO}_3 > \text{Sb}_2\text{O}_5 > \text{Cr}_2\text{O}_3 > \text{Co}_3\text{O}_4 > \text{CuCl}$.

В отсутствие кислорода окисление хлорид-ионов осуществляется в результате взаимодействия хлорида натрия с оксидами ванадия, хрома(VI), молибдена. При наличии в реакционной среде кислорода оксиды металлов выполняют

роль катализаторов окисления ионов хлора кислородом, в результате чего наблюдается равномерное выделение хлора.

Результаты изучения окисления хлорид-ионов с образованием хлора свидетельствуют о возможности подбора систем $\text{NaCl}-\text{M}_x\text{O}_y$, содержащих смеси оксидов переходных металлов, при использовании которых скорость образования и выделения хлора из расплава соизмерима со скоростью поступления хлора в результате глубокого окисления галогенуглеводородов. Следовательно, такие катализаторы можно будет использовать и в последнем случае.

6. Утилизация полимеров

В работе⁷¹ предложено очищать металлический корд и арматуру от полимерных материалов путем глубокого окисления последних (сжигание при $350-600^\circ\text{C}$) в расплавленном катализаторе, через который барботируют воздух. В качестве катализатора используют расплав $\text{NaOH}-\text{KOH}$ с добавками 5–10 мас.% оксидов переходных металлов. Сравнительно низкая температура процесса исключает образование оксидов азота, а каталитическое окисление резины не сопровождается выделением газообразных органических веществ и сажи. Металлическую проволоку извлекают из отработанных отходов армированных шлангов, в состав композиционных полимеров которых входят смесь каучуков, полиэтилен высокого давления, пластификаторы (дibuтилфталат, парафин, канифоль и т.д.), а также из обломков корда, полученных из отработанных автомобильных шин методом прессования,¹⁹⁶ на которых содержалось различное количество резины.

Скорость глубокого окисления резины и полимерных материалов зависит от количества и природы добавок оксидов переходных металлов. Образующийся при окислении полимеров диоксид углерода частично поглощается расплавом, так же как и оксиды серы(IV и VI), выделяемые при окислении резины. В результате получается смесь солей. В присутствии кислорода воздуха и паров воды карбонаты щелочных металлов, входящих в состав расплава, частично разлагаются с выделением диоксида углерода, поэтому отработанный катализатор представляет собой смесь карбонатов, сульфитов и сульфатов, а также солей переходных металлов, в результате чего температура плавления смеси повышается.

VII. Заключение

Анализ свойств и возможных путей применения РК показывает, что расплавы металлов, их оксидов и солей могут успешно использоваться в качестве сред и катализаторов различных процессов. В зависимости от состава расплава и природы органического соединения, вступающего с ним во взаимодействие, расплав может выполнять роль растворителя, химического реагента, гетерогенного или гомогенного катализатора. Высокая скорость гетерообмена компонентов расплава, содержащего оксиды переходных металлов, с кислородом газовой фазы, высокая теплопроводность и электропроводность таких систем, простота и воспроизводимость результатов на стадии приготовления катализаторов и изучения их активности позволяют использовать расплавы оксидов и солей с целью изучения механизма каталитических реакций, установления зависимости состав–каталитическая активность. Физико-химические свойства свидетельствуют о преимуществе расплавленных катализаторов по сравнению с другими катализаторами, особенно в реакциях окисления органических веществ, сопровождающихся выделением большого количества тепла, коксообразованием, получением взрывоопасных смесей.

Таблица 3. Константы скорости окисления хлорид-ионов по реакции (4) для системы $\text{NaCl}-\text{V}_2\text{O}_5$.¹²²

Режим пропускания воздуха	Содержание V_2O_5 , мас. %	T , $^\circ\text{C}$	$k_1 \cdot 10^4$, с^{-1}
Барботирование	5	820	0.59 ± 0.03
Барботирование	10	820	0.79 ± 0.02
	10	880	1.31 ± 0.13
Поверхностное	10	820	0.69 ± 0.03

Электропроводность расплавов оксидов и солей дает возможность использовать для увеличения каталитической активности электрохимические методы, что повышает надежность работы реакторов в случае нарушения соотношения органическое вещество : кислород.

Перспективно использование расплавленных электролитов для очистки отходящих газов, уничтожения отходов химических производств. Варьирование физико-химических свойств этих систем в широких пределах позволяет разнообразить аппаратное оформление процессов очистки, разделять и утилизировать сложные по химическому составу и агрегатному состоянию вещества, входящие в состав отходов.

Расплавленные соли и оксиды обладают большой устойчивостью и емкостью (работает весь объем расплава, а не только поверхность, как это имеет место в случае твердофазных катализаторов) по отношению к примесям, которые часто даже в небольших концентрациях являются ядами для твердофазных катализаторов. Это обстоятельство позволяет использовать исходные соединения без их предварительной очистки или подвергать превращению на расплавах сложные смеси.

Для глубокого окисления хлорсодержащих органических веществ представляется перспективным применение расплавов на основе хлоридов щелочных металлов с добавками оксидов переходных металлов, особенно V_2O_5 . Оксид ванадия(V) повышает каталитическую активность и длительность работы расплава, улучшает гетерообмен катализатора с кислородом, что позволяет разделить зону насыщения расплава кислородом (регенерация катализатора) и зону, где происходит окисление органических веществ. Кроме того, добавка V_2O_5 повышает срок службы катализатора, так как способствует выделению CO_2 и Cl_2 из расплава, в результате чего в реакторе образуется равновесная смесь ионов K, Na, OH, CO_3 , Cl, V. Наличие V_2O_5 в расплавленном катализаторе способствует окислению ароматических углеводородов.

Расплавленные катализаторы могут выполнять роль реагента по отношению к галогену, выделяющемуся при глубоком окислении органических веществ, в результате чего исключаются стадии улавливания токсичных продуктов адсорбентами. По данным авторов работы¹⁷³, захоронение образующихся в процессе дезактивации галогенорганических веществ экономически более целесообразно, чем поглощение отходящих газов в абсорберах с последующей их нейтрализацией.

Ввиду специфичности катализаторов и дороговизны реакторов для осуществления каталитического окисления на расплавах целесообразно использовать их для сжигания особо токсичных отходов или отходов, содержащих в своем составе металлы и галогены. В связи с этим нужно создавать установки небольшой производительности, при необходимости комбинируя их в блоки. Для уничтожения высокотоксичных отходов установки для сжигания можно помещать в боксы и обеспечивать дополнительную очистку образующихся газообразных продуктов.

Расплавленные катализаторы — перспективные системы для эффективной утилизации твердых полимерных и металлополимерных отходов.

Таким образом, перспективы развития данной области связаны с практической реализацией процессов глубокого окисления и деструкции самых разнообразных отходов.

В заключение следует упомянуть еще об одном, пока не реализованном применении расплавленных каталитических систем — возможности их использования в качестве растворителей металлокомплексных катализаторов высокотемпературных процессов, например дегидрирования.¹⁹⁷

Литература

1. Ю.К.Делимарский. В кн. *Ионные расплавы*. Вып. 3. Наукова думка, Киев, 1975. С. 3
2. С.В.Волков. *Теорет. эксперим. химия*, **18**, 3 (1982)
3. C.N.Kenney. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **11**, 197 (1975)
4. J.F.Knifton. In *Aspects of Homogeneous Catalysis*. Vol. 6. (Ed.R.Ugo). Reidel, Dordrecht, 1988. P. 1
5. D.H.Kerridge. *Pure Appl. Chem.*, **41**, 355 (1975)
6. М.В.Смирнов, В.А.Хохлов, В.П.Степанов, В.П.Рычков, Г.Н.Горнова. *Расплавы*, (3), 84 (1989)
7. Г.Н.Горнова, В.А.Хохлов, В.П.Степанов, М.В.Смирнов, В.П.Рычков, В.А.Самарина. *Расплавы*, (3), 87 (1989)
8. В.П.Степанов, М.В.Смирнов, В.А.Хохлов, В.П.Рычков, В.П.Обросов, Г.Н.Горнова. *Расплавы*, (3), 89 (1989)
9. Ю.К.Делимарский, Л.П.Барчук. *Прикладная химия ионных расплавов*. Наукова думка, Киев, 1988
10. Я.Б.Чернов, А.И.Анфиногенов, Н.И.Шуров. *Борирование сталей в ионных расплавах*. Изд-во УрО РАН, Екатеринбург, 2001
11. Е.А.Фейгин, Э.А.Пауд. *Применение расплавленных сред в процессах нефтепереработки и нефтехимии*. ЦНИИТЭ-НЕФТЕХИМ, Москва, 1983
12. B.W.Hatt, D.H.Kerridge. *Chem. Br.*, **15** (2), 78 (1979)
13. E.Arato, B.Bosio, P.Costa, F.Parodi. *J. Power Sources*, **102**, 74 (2001)
14. G.P.Smith, R.M.Pagni. In *Molten Salt Chemistry: Introduction and Selected Applications*. (Proceedings of NATO Advanced Study Institute on Molten Salt Chemistry. Camerino, Italy, 1986). (Eds G.Mamantov, R.Marassi). Reidel, Dordrecht, 1987. P. 383
15. *Advances in Molten Salt Chemistry*. Vol. 6. (Eds G.Mamantov, C.B.Mamantov, J.Braunstein). Elsevier, Amsterdam, 1987
16. K.R.Seddon. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **68**, 351 (1997)
17. K.R.Seddon. In *Molten Salt Chemistry and Technology 5*. Vol. 5–6. (Proceedings of the 5th International Symposium on Molten Salt Chemistry and Technology). Trans. Tech. Publ., Uetikon-Zuerich, 1998. P. 53
18. В.А.Ксенофонтов, А.Н.Пряхин, Л.М.Кустов, В.В.Лунин. *Катализ в промышленности*, (5), 29 (2003)
19. В.А.Ксенофонтов, А.Н.Пряхин, Л.М.Кустов, В.В.Лунин. *Катализ в промышленности*, (6), 23 (2003)
20. Я.С.Выгодский, Е.И.Лозинская, А.С.Шаплов. *Докл. АН*, **381**, 634 (2001)
21. R.C.Buijsman, E.van Vuuren, J.G.Sterreburg. *Org. Lett.*, **3**, 3785 (2001)
22. D.Semeril, H.Olivier-Bourbigou, C.Runeau, P.H.Dixneuf. *Chem. Commun.*, 146 (2002)
23. N.Audic, H.Clavier, M.Mauduit, J.C.Guillemain. *J. Am. Chem. Soc.*, **125**, 9248 (2003)
24. Q.Yao, Y.Zhang. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **42**, 3395 (2003)
25. А.В.Васнев, А.А.Грейш, Н.Б.Беспалова, Л.М.Кустов, О.В.Шувалова. *Нефтехимия*, **45**, 25 (2005)
26. А.с. 1162480 СССР; *РЖХим.*, 1Л204П (1986)
27. В.Г.Рябов, А.Б.Соломонов, А.Н.Кетов, А.М.Бугайчук. *Химия и технология топлив и масел*, 6 (1979)
28. N.J.Gaspar, J.S.Pasternak, M.Vadecar. *Can. J. Chem. Eng.*, **52**, 793 (1974)
29. Пат. 3876527 США; *РЖХим.*, 5П137 (1976)
30. М.П.Фазлеев, О.С.Чехов, Е.А.Ермаков. *Журн. прикл. химии*, **57**, 1872 (1984)
31. А.Ф.Добрянский. *Крекинг с хлористым алюминием*. Химтеорет, Ленинград, 1938
32. И.М.Колесов, В.Я.Павлов, Л.Я.Перевозчиков, Г.П.Давыдов. В кн. *Гетерогенные химические реакции*. Вып. 6. (Тр. Пермск. гос. фарм. ин-та). ПГФИ, Пермь, 1974. С. 131
33. W.M.J.Ruedisulj, H.D.Evans, E.B.Fountain. *Hydrocarbon Process. Petrol. Refin.*, **42** (7), 125 (1963)
34. А.с. 488800 СССР; *РЖХим.*, 22P521 (1976)
35. S.Kikkawa, T.Hayashi, M.Nomura, N.Otsu. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **48**, 90 (1975)
36. В.А.Миреев, В.В.Сафонов. *Расплавы*, (5), 67 (1992)

37. S.Kikkawa, M.Nomura. *J. Synth. Org. Chem. Jpn.*, **33**, 593 (1975)
38. F.P.V.Holroyd, C.N.Kenney. *Chem. Eng. Sci.*, **26**, 1971 (1971)
39. W.Verbeek, W.Sundermeyer. *Angew. Chem.*, **78**, 307 (1966)
40. Y.Tamai, Y.Ohtsuka. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **46**, 1996 (1973)
41. А.с. 423493 СССР; *Бюл. изобрет.*, (14), (1974)
42. R.T.Struck, C.W.Zielke. *Fuel*, **60**, 795 (1981)
43. Y.Ogino. *Catal. Rev. Sci. Eng.*, **23**, 505 (1981)
44. Н.С.Печуро, О.Ю.Песин, В.Н.Конохов. В кн. *Технология органических веществ. Т. 9. (Итоги науки и техники)*. Изд-во ВИНТИ, Москва, 1984. С. 3
45. О.К.Козьминых, Н.А.Макаревич, А.Н.Кетов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, 723 (1973)
46. Е.В.Пантелеев, Ю.С.Чекрышкин, А.Н.Кетов, М.Н.Степанова, А.И.Стерлягов. *Нефтехимия*, **21**, 361 (1981)
47. И.В.Шакиров, А.Н.Кетов, Ю.С.Чекрышкин. *Журн. прикл. химии*, **57**, 369 (1984)
48. Н.С.Печуро, О.Ю.Песин, И.А.Дорофеев. В кн. *Химия и химическая технология. (Тр. МИТХТ им. М.В.Ломоносова)*. МИТХТ, Москва, 1976. С. 157
49. Н.П.Беляева. *Катализ в промышленности*, (2), 16 (2004)
50. И.В.Шакиров, Ю.С.Чекрышкин. *Расплавы*, (2), 94 (1987)
51. И.В.Шакиров, В.И.Абанин. В кн. *Окислительный катализ в химической технологии и промышленной экологии*. (Под ред. Ю.С.Клячкина). Изд-во УрО АН СССР, Свердловск, 1990. С. 19
52. А.с. 911091 СССР; *РЖХим.*, 3Т825П (1983)
53. В.А.Секирин, А.Н.Кетов, Ю.С.Чекрышкин. *Журн. прикл. химии*, **58**, 2389 (1985)
54. C.N.Satterfield, J.Loftus. *AIChE J.*, **11**, 1103 (1965)
55. C.N.Satterfield, J.Loftus. *Ind. Eng. Chem. Proc.*, **4**, 102 (1965)
56. Е.В.Пантелеев, А.Н.Кетов, Ю.С.Чекрышкин, М.Н.Степанова. *Кинетика и катализ*, **28**, 736 (1987)
57. Е.В.Пантелеев, А.Н.Кетов, Ю.С.Чекрышкин, А.И.Стерлягов, М.Н.Степанова. *Кинетика и катализ*, **22**, 1082 (1981)
58. А.Miyamoto, Y.Ogino. *J. Catal.*, **37**, 133 (1975)
59. С.В.Адельсон, О.В.Лысых, Я.М.Паушкин. *Нефтехимия*, **15**, 836 (1975)
60. Пат. 6565820 США; *РЖХим.*, 03-19Л142 (2004)
61. Пат. 3945804 США; *РЖХим.*, 1Н226 (1977)
62. Л.А.Перевозчиков, Л.П.Костин, А.Н.Кетов. *Изв. вузов. Химия и хим. технология*, **24**, 308 (1982)
63. А.с. 980806 СССР; *РЖХим.*, 18И136П (1983)
64. И.В.Шакиров, А.Н.Кетов, Ю.С.Чекрышкин. *Журн. прикл. химии*, **55**, 2498 (1982)
65. Пат. 5478370 США; *РЖХим.*, 5П196П (1998)
66. В.В.Мечев, А.В.Гречко, В.Ф.Денисов, Е.И.Калнин, Л.Д.Шишкина, М.И.Герцева. *Цветная металлургия*, 26 (1993)
67. Пат. 2062949 Россия; *Бюл. изобрет.*, (18), 235 (1996)
68. А.В.Гречко, В.Ф.Денисов. *Хим. пром-сть*, (1), 115 (1998)
69. Пат. 5191154 США; *РЖХим.*, 19И515П (1994)
70. Заявка 4217854 Германия; *РЖХим.*, 1И465П (1995)
71. Пат. 2151696 Россия; *Бюл. изобрет.*, (18), 324 (2000)
72. F.P.V.Holroyd, C.N.Kenney. *Chem. Eng. Sci.*, **26**, 1963 (1971)
73. K.J.Hüttenger, R.Minges. *Fuel*, **64**, 491 (1985)
74. В.А.А.Л.Setten, R.van Dijk, S.J.Jelles, M.Makkee, J.A.Moulijn. *Appl. Catal.*, **B**, **21**, 51 (1999)
75. В.С.Балжинимаев, В.Е.Пономарев, Г.К.Боресков, А.А.Иванов, В.С.Шеплев, В.М.Садовская. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **28**, 81 (1985)
76. Б.С.Балжинимаев, А.А.Иванов. *Релаксационные методы в гетерогенном катализе. Ч. II. Экспериментальные результаты*. Ин-т катализа СО АН СССР, Новосибирск, 1985
77. Б.С.Балжинимаев, А.А.Иванов. *Релаксационные методы в гетерогенном катализе. Ч. I. Экспериментальная техника*. Ин-т катализа СО АН СССР, Новосибирск, 1985
78. А.А.Иванов, Б.С.Балжинимаев, Ю.С.Чекрышкин. В кн. *Нестационарные процессы в катализе (Тез. докл. Междунар. конф.)*. Новосибирск, 1990. С. 39
79. Е.В.Пантелеев, Ю.С.Чекрышкин. In *Heterogenous Catalysis. (Proceedings of the VIth International Symposium)*. Sofia, 1987. P. 448
80. Е.В.Пантелеев, А.Н.Кетов, Ю.С.Чекрышкин. *Кинетика и катализ*, **24**, 376 (1983)
81. И.В.Шакиров, Ю.С.Чекрышкин. В кн. *Окислительный катализ в химической технологии и промышленной экологии*. (Под ред. Ю.С.Клячкина) Изд-во УрО АН СССР, Свердловск, 1990. С. 25
82. Ю.С.Чекрышкин, И.В.Шакиров, П.С.Духанин. *Расплавы*, (6), 65 (1991)
83. Ю.С.Чекрышкин, А.А.Федоров, О.А.Тетенкова. *Расплавы*, (2), 47 (2000)
84. Ю.С.Чекрышкин, Е.В.Пантелеев, И.В.Шакиров, А.П.Хайменов. *Неорганические расплавы — катализаторы превращения органических веществ*. Наука, Москва, 1989
85. И.В.Шакиров, Ю.С.Чекрышкин, В.И.Абанин. *Кинетика и катализ*, **26**, 356 (1985)
86. А.Гордон, Р.Форд. *Спутник химика*. Мир, Москва, 1976. С. 53
87. Ю.С.Чекрышкин, И.В.Шакиров. В кн. *Ионные расплавы и твердые электролиты. Вып. 2*. Наукова думка, Киев, 1987. С. 36
88. Л.Н.Курина, Л.М.Поталицына. *Журн. физ. химии*, **53**, 728 (1979)
89. А.А.Фотиев, В.Л.Волков, В.К.Капусткин. *Оксидные ванадиевые бронзы*. Наука, Москва, 1978
90. M.Gasior, B.Grzybowska, S.Haber, T.Machej, J.Ziolkowski. *J. Catal.*, **58**, 15 (1979)
91. A.Kato, S.Kawadze, C.Isida, T.Ino, T.Seyama. *J. Chem. Soc. Jpn.: Pure Chem. Sec. (Nippon Kagaku Zasshi)*, **91**, 843 (1970)
92. Г.М.Полякова, Г.К.Боресков, А.А.Иванов, Л.П.Давыдова, Г.А.Марочкина. *Кинетика и катализ*, **12**, 666 (1971)
93. К.Н.Кенней. В кн. *Тр. IV междунар. конгресса по катализу*. Т. 2. Москва, Наука, 1968. С. 425
94. K.Mori, M.Inomata, A.Miyamoto, Y.Murakami. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 2655 (1984)
95. Г.К.Боресков, В.А.Дзисько, Д.В.Тарасова, Г.П.Балаганская. *Кинетика и катализ*, **11**, 181 (1970)
96. Е.В.Пантелеев. Дис. канд. хим. наук. МИТХТ им. М.В.Ломоносова, Москва, 1973
97. P.V.Butt, C.N.Kenney. In *Proceedings of the 6th International Congress on Catalysis*. Imperial College, London, 1976. P. B.17
98. A.K.K.Lee, E.F.Johnson. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **8**, 726 (1969)
99. P.Claes, D.Moyaux, D.Peeters. *Eur. J. Inorg. Chem.*, 583 (1999)
100. M.L.Cacciola, S.Magazú, P.Migliardo, F.Aliotta, C.Vasi. *Solid State Comm.*, **57**, 513 (1986)
101. В.Е.Еремашев, А.А.Осипов, В.Н.Быков. *Расплавы*, (4), 9 (2005)
102. Л.Р.Базарашвили, Н.И.Буряк, В.А.Бандур, С.В.Волков. *Укр. хим. журн.*, **56**, 115 (1990)
103. Э.А.Пастухов, Н.А.Ватолин. *Дифракционные исследования строения высокотемпературных расплавов*. Изд-во УрО РАН, Екатеринбург, 2003
104. M.Miyake, M.Okuno, T.Suzuki, F.Marumo. *J. Chem. Soc. Jpn.: Chem. Ind. Chem.*, 905 (1982)
105. A.Mosset, P.Lecante, J.Galy, J.Livage. *Philos. Mag. B*, **46**, 137 (1982)
106. К.В.Гамаюнов, Т.В.Маслова, В.В.Осико, В.М.Татаринцев. *Изв. АН СССР. Неорг. матер.*, **23**, 264 (1987)
107. Пат. 4582694 США; *РЖХим.*, 22Л190 (1986)
108. Пат. 4623636 США; *РЖХим.*, 6Н204 (1988)
109. Заявка 323271 Япония; *РЖХим.*, 18Л79П (1993)
110. M.Kerkeni. PhD Thesis. Toulouse, 1980; *РЖХим.*, 3Б1334Д (1983)
111. П.С.Духанин, Ю.С.Чекрышкин, А.П.Хайменов. *Расплавы*, (4), 49 (1990)
112. П.С.Духанин, Ю.С.Чекрышкин. *Расплавы*, (2), 50 (1995)
113. Yu.S.Chekryshkin, P.S.Dukhanin, A.P.Khaimenov, A.A.Fedorov. In *Molten Salt Chemistry and Technology 5. Vol. 5-6. (Proceedings of the 5th International Symposium on Molten Salt Chemistry and Technology)*. Trans. Tech. Publ., Uetikon-Zuerich, 1998. P. 497
114. Ю.С.Чекрышкин, Е.В.Пантелеев, И.В.Шакиров. В кн. *Исследования в области химии ионных расплавов и твердых электролитов*. Наукова думка, Киев, 1985. С. 30
115. Ж.Г.Базарова. *Кинетика и катализ*, **12**, 948 (1971)

116. В.Е.Пономарев, Б.С.Бальжинимаяев, А.А.Иванов. *Нестационарные процессы в катализе. Ч. 1. (Тез. докл. III Всесоюз. конф.)*. Новосибирск, 1986. С. 49
117. В.М.Мастихин, Г.М.Полякова, Я.Зюлковски, Г.К.Боресков. *Кинетика и катализ*, **11**, 1463 (1970)
118. V.E.Ponomarev, A.N.Ketov, B.S.Balzhinimayev, A.A.Ivanov, S.V.Kozyrev. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **18**, 421 (1981)
119. P.Mars, J.G.H.Maessen. *J. Catal.*, **10**, 1 (1968)
120. А.с. 1366554 СССР; *РЖХим.*, 13Л216П (1988)
121. А.П.Томилов, С.Г.Майрановский, М.Я.Фиошин, В.А.Смирнов. *Электрохимия органических соединений*. Химия, Ленинград, 1968. С. 559
122. Ю.С.Чекрышкин, Т.А.Роздьяловская, А.А.Федоров. *Гетерогенно-каталитическое глубокое окисление галоген-содержащих органических веществ на расплавах электролитов*. Изд-во УрО РАН, Екатеринбург, 2005
123. Ю.С.Чекрышкин, И.В.Шакиров, П.С.Духанин. В кн. *Расплавленные электролиты. (Тез. докл. V Уральской конф. по высокотемпературной физической химии и электрохимии)*. Т. 1. Изд-во УрО АН СССР, Свердловск, 1989. С. 256
124. О.А.Петрий, Б.И.Подловченко. В кн. *Катализ. (Фундаментальные и прикладные исследования)*. (Под ред. О.А.Петрия, В.В.Лунина). Изд-во МГУ, Москва, 1987. С. 39
125. Пат. 4678862 США; *РЖХим.*, 9Н4 (1988)
126. В.С.Арутюнов, О.В.Крылов. *Успехи химии*, **74**, 1216 (2005)
127. В.С.Арутюнов, А.Л.Лапидус. *Вестн. АН*, (8), 683 (2005)
128. Пат. 4665261 США; *РЖХим.*, 6Н6 (1988)
129. Заявка 2603573 Франция; *РЖХим.*, 3Н1П (1989)
130. J.W.M.H.Geerts, H.M.N.van Kasteren, K.van der Wiele. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 802 (1990)
131. C.Moneuse, M.Cassir, C.Piolet, J.Devynck. *Appl. Catal.*, **63**, 67 (1990)
132. В.А.Бандур, Н.И.Буряк, С.В.Волков. В кн. *Ионные расплавы и твердые электролиты. Вып. 1*. Наукова думка, Киев, 1986. С. 41
133. С.В.Волков, В.А.Бандур, Н.И.Буряк. *Расплавы*, (6), 72 (1991)
134. И.М.Колесов, С.В.Зехов. В кн. *Развитие химической и нефте-химической промышленности Западного Урала и задачи по повышению качества и эффективности производства. (Тез. докл. VII областной научно-технической конференции по химии и химической технологии)*. ППИ, Пермь, 1979. С. 68
135. *Глубокое каталитическое окисление углеводородов. Т. 18*. (Под ред. О.В.Крылова, М.Д.Шибановой). Наука, Москва, 1981
136. А.с. 345117 СССР; *РЖХим.*, 9Н6 (1973)
137. C.T.Adams, S.G.Brandenbergen, J.B.DuBois, G.S.Mill, M.Nager, D.B.Richardson. *J. Org. Chem.*, **42**, 1 (1977)
138. Пат. 2247343 ФРГ; *Auszuge aus der Auslege Schriften/Patent Schriften*, 05.04.1973 г.
139. I.M.Dahl, K.Grande, K.-J.Jens, E.Rytter, Å.Slagtern. *Appl. Catal.*, **77**, 163 (1991)
140. Пат. 3869518 США; *РЖХим.*, 1Н51 (1976)
141. О.К.Козьминых, В.А.Скворцов. В кн. *Гетерогенные химические реакции. Вып. 6. (Тр. Пермск. гос. фарм. ин-та)*. ПГФИ, Пермь, 1974. С. 125
142. А.Г.Виленский, А.Я.Авербух, А.С.Турбин, Н.Г.Герлеман. В кн. *Каталитические процессы и катализаторы*. (Под ред. И.П.Мухленова). ЛТИ, Ленинград, 1982. С. 29
143. А.с. 1353769 СССР; *РЖХим.*, 11Н91П (1988)
144. Ю.С.Чекрышкин, О.А.Тетенова, А.А.Федоров. *Нефтехимия*, **41**, 298 (2001)
145. Ю.С.Чекрышкин, О.А.Тетенова, А.А.Федоров. *Нефтехимия*, **42**, 41 (2002)
146. *Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и средство к электрону*. (Под ред. В.Н.Кондратьева). Наука, Москва, 1974
147. H.Imaizumi, S.Sekuguchi, K.Matsui. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **50**, 948 (1977)
148. Пат. 3444234 США; *Официальная газета США*, **862** (19), 2 (1969)
149. Пат. 3652638 США; *РЖХим.*, 2Н83 (1973)
150. Пат. 3812171 США; *РЖХим.*, 7Н161 (1975)
151. Пат. 3803205 США; *РЖХим.*, 6Н170 (1975)
152. Пат. 3846473 США; *РЖХим.*, 22Н258 (1975)
153. Н.И.Волынкин. *Журн. прикл. химии*, **41**, 1376 (1968)
154. Н.И.Волынкин. *Журн. прикл. химии*, **44**, 1853 (1971)
155. С.Л.Киперман. *Кинетические проблемы в гетерогенном окислительном катализе. Кинетика и катализ. Т. 6. (Итоги науки и техники)*. Изд-во ВИНТИ, Москва, 1979
156. M.S.Medimagh, E.Ben Mamou, M.L.Bouguerra. *J. Irag. Chem. Soc.*, **5** (Spec. Issue), 73 (1980); *РЖХим.*, 17Н111 (1984)
157. M.S.Medimagh, M.L.Bouguerra. *J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol.*, **88**, 451 (1991)
158. А.с. 352874 СССР; *РЖХим.*, 15Н41 (1973)
159. Н.А.Макаревич, О.К.Козьминых, А.Н.Кетов. В кн. *Гетерогенные химические реакции. Вып. 6. (Тр. Пермск. гос. фарм. ин-та)*. ПГФИ, Пермь, 1974. С. 118
160. Н.А.Макаревич, О.К.Козьминых, М.В.Кошелева. В кн. *Гетерогенные химические реакции. Вып. 6. (Тр. Пермск. гос. фарм. ин-та)*. ПГФИ, Пермь, 1974. С. 114
161. О.К.Козьминых, Н.А.Макаревич, А.Н.Кетов. В кн. *Сборник научных трудов Пермского политехнического института. Т. 135*. ППИ, Пермь, 1973. С. 23
162. О.К.Козьминых, Н.А.Макаревич, А.Н.Кетов. В кн. *Химия и технология ванадиевых соединений*. Пермское книжное изд-во, Пермь, 1974. С. 236
163. С.В.Волков, В.А.Бандур, Н.И.Буряк. *Укр. хим. журн.*, **46**, 906 (1980)
164. А.И.Динкес, А.В.Фрост. *Докл. АН СССР*, **3**, 510 (1934)
165. Э.В.Долбилкина, М.В.Кошелева, О.К.Козьминых, А.Н.Кетов. *Окисление диметилового эфира в расплаве $KVO_3 - MoO_3$* . Москва, 1981; деп. в ВИНТИ № 1441 (Москва, 1981)
166. А.с. 593727 СССР; *РЖХим.*, 8Л185 (1979)
167. А.с. 413139 СССР; *РЖХим.*, 6Н29 (1975)
168. Э.В.Долбилкина. В кн. *Гетерогенные химические реакции. Вып. 6. (Тр. Пермск. гос. фарм. ин-та)*. ПГФИ, Пермь, 1974. С. 110
169. Г.К.Боресков, Э.А.Левинский, З.Р.Исмагилов. *Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И.Менделеева*, **29**, 19 (1984)
170. И.М.Колесов, З.В.Зехов. *Химия и технология процессов, протекающих в среде расплавленных солей (Межевус. сб. науч. трудов №210)*. Перм. гос. ун-т, Пермь, 1977. С. 26
171. Заявка 2612560 ФРГ; *Изобрет. за рубежом*, (19), (1976)
172. M.A.Kerzhentsev, M.G.Adamson, Z.R.Ismagilov, Yu.S.Chekryshkin. In *Advances in Molten Salts. From Strutral Aspects to Waste Processing. (Proceedings of the European Research Conference on Molten Salts. Porquerolles Island, France, 1998)*. (Ed. M.Gaune-Escard). Begel House Inc., New York, 1999. P. 279
173. M.G.Adamson, P.C.Hsu, D.L.Hipple, K.G.Foster, R.W.Hopper, T.D.Ford. In *Advances in Molten Salts. From Strutral Aspects to Waste Processing. (Proceedings of the European Research Conference on Molten Salts. Porquerolles Island, France, 1998)*. (Ed. M.Gaune-Escard). Begel House Inc., New York, 1999. P. 1
174. З.Р.Исмагилов, М.А.Керженцев, В.А.Рогов, В.Г.Балахонов, Г.В.Беклемышев, В.С.Загумнов. В кн. *I Всерос. молодежная научная конф. по фундаментальным проблемам радиохимии и атомной энергетики. (Тез. докл.)*. Нижний Новгород, 2001. С. 17
175. А.В.Гречко, В.Ф.Денисов. *Хим. пром-сть*, 61 (1998)
176. В.В.Мечев. *Экологически чистая технология переработки бытовых отходов. (Тез. докл. 2-го Международного конгресса по управлению отходами ВэйстТэк-2001)*. Москва, 2001. С. 115
177. Л.А.Федоров. *Диоксины как экологическая опасность: ретроспектива и перспективы*. Наука, Москва, 1993
178. Ю.С.Чекрышкин, Т.А.Роздьяловская, А.А.Федоров, Л.А.Чекрышкина. *Инженерная экология*, (3), 36 (2005)
179. Yu.S.Chekryshkin, T.A.Rozdyalovskaya, Z.R.Ismagilov, M.A.Kerzhentsev, O.A.Tetenova, A.A.Fedorov. *Eurasian Chem. Technol. J.*, **5**, 201 (2003)
180. L.E.Johnston. *Environ. Health Perspect.*, **60**, 339 (1985)
181. Л.Н.Занавескин, О.А.Конорев, В.А.Аверьянов. *Хим. пром-сть*, (2), 3 (2002)
182. В.Л.Жданов, В.М.Кошелев, В.К.Новиков, А.А.Шувалов. *Рос. хим. журн.*, **37** (3), 22 (1993)

183. M.S.Haralampiev. *Univ. Chem. Technol. Met.*, **37**, 29 (2002)
184. Г.Ю.Удальцова, Н.А.Танкович, Л.П.Лянгасов. *Рос. хим. журн.*, **37**, 17 (1993)
185. Н.М.Казакова, С.Б.Холостов, М.Н.Степанова, А.А.Федоров, Н.В.Черемухина. *Высокотемпературная физическая химия и электрохимия. Ч. 2. (Тез. докл. IV Уральской конф.)*. Свердловск, 1985. С. 3
186. *New Sci.*, **130** (1774), 28 (1991)
187. *Chem. Eng. (USA)*, **107**, 23 (2000); *РЖХим.*, 0109-19И529 (2001)
188. D.L.Hoeу, B.Cox, K.Lesker, C.Lütge. *Chem. Ing. Techn.*, **68**, 1159 (1996)
189. Пат. 38136139 ФРГ; *РЖХим.*, 19Н16 П (1990)
190. *Chem. Eng. (USA)*, **100** (10), 23 (1993); *РЖХим.*, 9Н453 (1995)
191. Т.А.Роздяловская, Ю.С.Чекрышкин, Ж.А.Внутских, В.Н.Некрасов, О.В.Лимановская. *Расплавы*, (4), 75 (2004)
192. В.Н.Некрасов. *Расплавы*, (2), 58 (1993)
193. А.А.Фотиев, Б.В.Слободин, М.Я.Ходос. *Ванадаты — состав, синтез, структура, свойства*. Наука, Москва, 1988
194. А.А.Фотиев, М.Я.Ходос, Е.Д.Плетнева. В кн. *Оксидные бронзы*. (Под ред. В.И.Спицына). Наука, Москва, 1982. С. 17
195. Т.А.Роздяловская, А.Н.Чудинов, Ю.С.Чекрышкин, А.А.Федоров. В кн. *Проблемы и перспективы развития химической промышленности на Западном Урале*. Изд-во ПГТУ, Пермь, 2005. С. 33
196. А.с. 1497021 СССР; *Бюл. изобрет.*, (28), (1989)
197. Г.В.Лисичкин, А.Ю.Фадеев, А.А.Сердан, П.Н.Нестеренко, П.Г.Мингалёв, Д.Б.Фурман. *Химия привитых поверхностных соединений*. Физматлит, Москва, 2003

OXIDATIVE CATALYSIS ON HIGH-TEMPERATURE IONIC MELTS

Yu.S.Chekryshkin, T.A.Rozdyalovskaya, A.A.Fyodorov, G.V.Lisichkin

Institute of Technical Chemistry, Urals Branch of the Russian Academy of Sciences

13a, Ul. Lenina, 614990, Perm, Russian Federation, Fax + (3422)37–8262

Department of Chemistry, M.V.Lomonosov Moscow State University

Leninskie Gory, 119992 Moscow, Russian Federation, Fax + 7(495)236–0533

The results of studies of the catalytic oxidation of organic compounds in the presence of molten transition metal salts and oxides are surveyed. The attention is focused on extensive oxidation of halogen-containing compounds.

Bibliography — 197 references.

Received 19th June 2006