

УДК 66.094.373+66.097.13

КАТАЛИЗАТОРЫ ПРОЦЕССА ОКИСЛИТЕЛЬНОГО АММОНОЛИЗА ПРОПИЛЕНА

И. К. Колчин

На основе литературных данных, в обзоре рассмотрено влияние на активность катализаторов процесса окислительного аммонолиза пропилена электронной структуры катионов решетки, окружения центров, взаимного расположения центров адсорбции пропилена и кислорода, коллективных электронных свойств твердого тела и кислотности его поверхности.

Библиография — 185 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1050
II. Некоторые вопросы механизма реакции окислительного аммонолиза пропилена	1056
III. Влияние электронной структуры катионов решетки на активность катализаторов	1058
IV. Влияние окружения катионов в кристаллической решетке на катализическую активность	1060
V. Взаимное расположение центров адсорбции углеводорода и кислорода	1064
VI. Влияние коллективных электронных свойств	1068
VII. Кислотность поверхности катализаторов	1068

I. ВВЕДЕНИЕ

Развитие производства полимерных материалов, синтетических волокон, синтетического каучука красителей, физиологически активных веществ и других продуктов органического синтеза вызвало появление новых эффективных способов переработки нефтехимического и коксохимического сырья в ценные полифункциональные органические соединения. К числу их относится и окислительный аммонолиз — разработанная недавно эффективная реакция синтеза азотсодержащих соединений¹⁻³.

Высокая селективность, универсальность и экономичность окислительного аммонолиза делают его одним из наиболее перспективных новых крупнотоннажных химических процессов. Номенклатура азотсодержащих веществ, получаемых с помощью окислительного аммонолиза, уже сейчас включает несколько десятков наименований, а такие процессы как окислительный аммонолиз метана⁴, пропилена²⁻⁴, изобутилена⁵, ароматических соединений (толуола, ксиола) ^{3, 6-8} уже осуществлены в промышленном масштабе.

Особенно важное промышленное значение приобрел окислительный аммонолиз олефинов. Достаточно указать, что в настоящее время для получения нитрила акриловой кислоты (НАК) из пропилена эксплуатируется ~30 установок общей мощностью более 1,5 млн. т в год, в том числе в США (на семи заводах мощностью 616 тыс. т.)⁸, в Японии — на девяти комбинатах мощностью 670 тыс. т в год⁹.

В опубликованных в последние годы работах^{1, 2, 10, 11, 12} с достаточной полнотой отражен объем патентной информации о катализаторах окислительного аммонолиза пропилена. В табл. 1 эти сводки дополнены дан-

ТАБЛИЦА I

Катализаторы окислительного аммонолиза пропилена

Катализатор	Носитель	Условия приготовления катализатора	Условия реакции	Показатели процесса	Ссылки на литературу
Фосформолибдат висмута Bi:Mo:P=9:1 2:1	Гель метакремневой кислоты	Совместное осаждение и формование с образованием соединения $(\text{Bi}_9\text{P}\text{Mo}_{12}\text{O}_{52})_x(\text{SiO}_2)_y$. Содержание SiO_2 —50%	$420\text{--}550^\circ$ $\text{C}_3\text{H}_6:\text{NH}_3:\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}_{\text{пар}} = 1,0:1,0:1,8:3,5$ Кипящий слой	Конверсия 80%. Селективность 65%	12, 13
Фосформолибдат висмута с добавкой окиси Co, Ni	—	Смешение растворов азотнокислых солей висмута и кобальта (никеля), парамолибдата аммония и фосфорной кислоты. Прокаливание в течение 12 час. при 550°	$\text{C}_3\text{H}_6:\text{NH}_3:\text{ воздух} = 10:11:110$. Время контакта 1—20 сек.	Выход НАК 62%	14—16
Фосформолибдат висмута	Силикагель	Пропитка силикагеля растворами, содержащими активные компоненты	$\text{C}_3\text{H}_6:\text{NH}_3:\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}_{\text{пар}} = 1,0:1,1:1,2\div1,8\div1,0\div4,0$. Стационарный слой. Температура 480° . Время контакта 1,5—5,0 сек.	Конверсия 70%. Селективность 60%	17, 18
	Модифицированный силикагель	Нанесение компонентов из одного и того же азотнокислого раствора. Содержание активных компонентов 12—14 вес. %	Кипящий слой, время контакта 6 сек.	Конверсия 85%. Селективность 60%	19
Фосформолибдат висмута	Корунд, пористость 32%	Пропитка корунда раствором, содержащим активные компоненты	$\text{C}_3\text{H}_6:\text{NH}_3:\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}_{\text{пар}} = 1,0:1,0:1,9:6,2$; $450\text{--}500^\circ$	Конверсия 60%. Селективность до 80%	20, 21, 22
	Корунд	Прокаливание окиси алюминия при 1750° . Совместное формование с фосформолибдатом висмута при содержании носителя 85%		Данные отсутствуют	23
Железофосформолибдат висмута (Ко тект А-112, Япония)	Гель метакремневой кислоты	Совместное осаждение активного соединения с атомным отношением $\text{Bi:Fe}=1:12:3:5$ с гелем метакремневой кислоты	$450\text{--}500^\circ$, кипящий слой	Конверсия до 92%. Селективность 68%	23—27
Железофосформолибдат висмута с добавкой свинца	Гель метакремневой кислоты	Совместное осаждение активного соединения $\text{Pb}_2\text{Bi}_4\text{Mo}_{12}\text{Fe}_9\text{P}$ с гелем метакремневой кислоты	450° , время контакта 1,2 сек.	Выход до 52%	28

ТАБЛИЦА 1 (продолжение)

Катализатор	Носитель	Условия приготовления катализатора	Условия реакции	Показатели процесса	Ссылки на литературу
Антимонат висмута	—	Получение антимоната висмута $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{Sb}_2\text{O}_5$	450°	Конверсия 10%. Селективность 10%	29
Смесь антимоната и молибдата висмута	—	Получение контакта, содержащего 65% молибдата висмута и 35% антимоната висмута	470°	Конверсия 58%. Селективность 90%	29—31
Смесь антимоната и молибдата висмута	—	Получение контакта при смешении растворов азотнокислого висмута, парамолибдата аммония и хлорной сурьмы	450—470°; $\text{C}_3\text{H}_6\text{NH}_3 : \text{воздух} : \text{H}_2\text{O}_{\text{пар.}} = 1,0 : 1,0 : 7,0 : 1,0$	Конверсия 60% Селективность 85%	32—36
Смесь антимоната и молибдата висмута	Окись алюминия	Пропитка носителя раствором, содержащим активные компоненты. Содержание носителя 50—80%	Данные отсутствуют		37
Смесь антимоната и молибдата висмута с двуокисью Sn	Силикагель 10—60%	Осаждение антимоната висмута при смешении растворов $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ и Sb_2O_3 в HNO_3 . Антимонат висмута смешивается с молибдатом висмута: SnO_2 , SiO_2 . $\text{BiSbO}_4 : \text{SnO}_2 : \text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3 = 60 : 40 : 5—50$	$\text{C}_3\text{H}_6 : \text{NH}_3 : \text{O}_2 : \text{H}_2\text{O} = 1,0 : 1,0 : 1,4 : 1,0$. Время контакта 11,2 сек.	Конверсия 60%. Селективность 91%	38—40
Смесь окислов As, Mo, W	—	Механическая смесь (0,1—20 вес. % As_2O_5 ; 1,50 вес. % WO_3 , 1—50% MoO_3)	$\text{C}_3\text{H}_6 : \text{NH}_3 : \text{O}_2 = 1,0 : 1,2 : 1,5—5,0$. 450—500°, 480°. Время контакта 10—40 сек, кипящий слой	Выход НАК 58% Выход 60—62%	40 41—44
Смесь окислов As, Mo, W	Силикагель, окись алюминия	Пропитка носителя водным раствором соединений Mo, As и W. Высушивание при 100—200°, прокаливание при 400—450°	480°, в газовую смесь вводят As_2O_6	Выход до 72%	45—46
Смесь соединений висмута или сурьмы	—	Смешение соединений $\text{Sb}(\text{VO}_3)_3$ и SbPO_4 или $\text{Bi}(\text{VO}_3)_3$ и BiPO_4 , прокаливание смесей при 500°	450—480°	Выход 45%	47—48
Урансурьмяный катализатор	—	Смешение растворов уранилнитрата и хлорной сурьмы, отношение в осадке $\text{Sb} : \text{U} = 1—50 : 2—100$	480°, время контакта 5—10 сек, кипящий слой	Выход 62—64%	49—51
Применение истощенной окиси урана в смеси с окисью сурьмы		Контакт 21		Выход 62%	52

Урансурьмяный контакт	Окись алюминия	Пропитка носителя раствором, содержащим соли урана и сурьмы	480°	Выход 60%	53
Сурьмянооловянные контакты с атомным отношением Sn:Sb=0,1—10: :1,0—20,0	—	Смешение растворов хлористых солей сурьмы и олова, осаждение аммиаком, прокаливание осадка при 500—700°	470°. Время контакта 4 сек. $C_3H_6:NH_3:O_2:H_2O_{пар} = 1,0:1,0:1,2:6,0$	Селективность 65%, выход 51—52%	54, 55
Твердый раствор окиси олова в окиси сурьмы с атомным отношением Sn:Sb=1,0:1,0 и Sn: :Sb=0,25:1,0	—	Смешение растворов хлористых солей сурьмы и олова, высушивание при 140°, прокаливание при 800°	480°. Время контакта 0,8— —4,5 сек. $C_3H_6:NH_3:O_2:H_2O_{пар} = 1,0:1,0:1,5:2,0$	Выход 41—42%	56, 57
Железосурьмяный контакт	—	Получение антимоната железа, содержащего 55 ат.% сурьмы	480°. $C_3H_6:O_2 = 1:6$	Селективность 80—82%	58, 59
Железосурьмяный контакт	—	Смешение растворов хлористых солей сурьмы и железа. Прокаливание осадка, в течение 16 час. при 650°. Атомное отношение Sb:Fe от 1:50 до 99:1	480—500° Время контакта 0,5—10 сек. $C_3H_6:NH_3:O_2:H_2O_{пар} = 1,0:1,2:1,5:1,2$	Конверсия 74%. Селективность 70%	60, 61
Железосурьмяный контакт	Гель метакремневой кислоты	Совместное осаждение азотнокислого железа, хлористой сурьмы с силиказолем. Высушивание при 120°, прокаливание при 750°	450—550° $C_3H_6:NH_3:O_2 = 1:1,2,2:1,2—5,0$	Селективность 70%	60—62, 68
Железосурьмяный контакт	Пемза	Пропитка пемзы растворами, содержащими соединения железа и сурьмы	$C_3H_6:NH_3:воздух:H_2O_{пар} = 1,0:1,1:7,5:1,0$	Селективность 80%	63
Железосурьмяный контакт с добавкой Mo (W), В (P)	—	Получение соединения осаждением при смешении растворов $Fe_aSb_bMo_cX_dO_e$, где X=P или В. $a=10$, $b=5—60$, $c=0,05—1$, $d=0,005—1,0$	$C_3H_6:NH_3:O_2 = 1:0,5:0,5—5,0$ 480°	Селективность 80%	64—67
Железосурьмяный контакт с добавкой ванадия	—	Получение соединения условной формулы $Fe_aSb_bV_cX_dO_e$, где $a=10$, $b=5—80$, $c=0,01—2$, $d=0—2$, X=P или В. Каталлизатор активируют нагреванием в течение 2—24 час. при 600° и прокаливанием при 700—1000° в течение 20 час.	480—500°	Выход 60%	69—70

ТАБЛИЦА 1 (окончание)

Катализатор	Носитель	Условия приготовления катализатора	Условия реакции	Показатели процесса	Ссылки на литературу
Молибдат олова с атомным отношением Sn:Mo=9:1	—	Смешение растворов молибдата аммония и хлористого олова, прокаливание осадка при 500°	Время контакта 7 сек. $C_3H_6:NH_3:O_2:H_2O_{пар} = 1,0:1,0:1,2:1,0$	Конверсия 75%. Селективность 65%	71
Молибдат висмута + TeO ₂	Силикагель	Совместное формование молибдата висмута и окиси теллура с силикагелем	400—500°. Время контакта 0,5—15 сек. $C_3H_6:NH_3 = 2,0—1,0:0,6—1,0$	Селективность 85%	73
Смесь окислов теллура, лантана (церия), молибдена Смесь окислов теллура и молибдена	Силикагель	Смешение азотнокислой соли лантана с теллуровой кислотой. Прокаливание при 500°. Нанесение из раствора, содержащего активные компоненты. Высушивание при 120°, прокаливание при 450°	— $C_3H_6:NH_3:O_2:H_2O_{пар} = 1,0:1,0:2,0:2,5$ Время контакта 6 сек	Селективность 70%	73
Смесь окислов теллура и молибдена с добавкой фосфора	—	Водные растворы молибдата аммония, фосфорной кислоты и теллуровой кислоты смешивают и выпаривают. Прокаливание при 420°	480°. Время контакта 3 сек.	Селективность 80%. Конверсия 70%	77—80
Молибдат ванадия	Гель метакремневой кислоты	Совместное осаждение силиказоля с окислами молибдена и ванадия. Прокаливание при 400—500°	$C_3H_6:NH_3:O_2:H_2O_{пар} = 1,0:1,0:1,5:1,2$ Кипящий слой. 400—500°	Конверсия 71%. Селективность 80%	81—83
Фосфат меди	Силагель	Пропитка силикагеля растворами пирофосфата или триполифосфата меди	450—480°	Конверсия 40%	84
Фосфат железа и висмута	—	—	$C_3H_6:NH_3:O_2 = H_2O_{пар} = 1,0:1,2:2,0:2,0; 480°$	Конверсия 70%. Селективность 68%	85
Твердая фосфорная кислота	—	Смесь фосфатов титана, молибдена, железа, кобальта, ванадия, висмута и т. д.	500°	Конверсия 30%	86
Фосфат меди	Борфосфат	Нанесение пропиткой из раствора азотнокислой меди и фосфорной кислоты	—	Селективность 67%	87
Железосодержащий цеолит	NaX	Ионный обмен цеолита NaX с раствором роданида железа. Степень обмена 50%	480°	Конверсия 40%	88

ными патентов и периодической литературы, опубликованными в период 1968—1972 гг.

Из большого числа разнообразных соединений, используемых в качестве катализаторов синтеза НАК, судя по литературным данным, промышленное применение нашли только висмутфосформолибденовый^{4, 12}, урансурьмяный (так называемый контакт-21)⁵², железосурьмяный контакт⁸⁹. Все эти катализаторы готовятся с участием геля метакремневой кислоты. Фирма «Асахи» усовершенствовала висмутфосформолибденовый катализатор введением в его состав соединений железа, доведя выход НАК на нем до 72—76%²⁷.

Фирма «Монтэдисон» (Италия) использует катализатор, приготовленный из высших окислов теллура, церия и молибдена на силикагеле⁷³, а фирма SNAM — молибдаты ванадия и висмута⁹⁰. На фирме «Сохайо» недавно разработан контакт, на котором выход НАК повышается до 80—82%⁹¹, состав контакта не опубликован.

Несмотря на большое число работ по приготовлению и исследованию катализаторов окислительного аммонолиза пропилена, поиск новых эффективных катализаторов этого процесса, так же как и реакции мягкого селективного окисления углеводородов, до сих пор происходит, в основном, эмпирически. Известно лишь несколько исследований, в которых выявлены зависимости, позволяющие регулировать каталитические свойства веществ в этих процессах.

По мнению Лазукина и Рубаника⁹², окисный катализатор «наследует» активность и селективность составляющих его компонентов. Для получения эффективного катализатора необходимо сочетание высокоактивного, но малоселективного окисла металла с малоактивным, но высокоселективным.

Алхазов⁹³ считает, что катализаторы окислительного дегидрирования олефинов могут быть образованы только из парных комбинаций окислов, входящих в группы «сильно изомеризующих и умеренно окисляющих».

По данным Коловертнова и Борескова⁹⁴, каталитическая активность бинарных окисных катализаторов окисления метанола в формальдегид является функцией степени ионности связи М—О, определяемой по константе ионизации гидроокисных соединений металлов. Активность и избирательность отдельных молибдатов и ванадатов обусловлена, в основном, Mo и V, которые находятся в составе аниона соли. Регулирует активность катион, стабилизирующий шести- или пятивалентное состояние Mo или V.

Аналогичное мнение высказывает Захтлер⁹⁵, изучавший окисление бензальдегида в бензойную кислоту на катализаторе $\text{SnO}_2\text{--V}_2\text{O}_5$. Автор считает, что двуокись олова способствует устойчивости пятивалентного состояния ванадия.

В работах^{96, 97} предполагается, что каталитические свойства эффективных катализаторов реакций окисления и окислительного аммонолиза олефинов обусловлены наличием в их составе дублетов из разнородных или одинаковых катионов. Батист и др.⁹⁸ считают, что для мягкого окисления углеводородов на поверхности катализатора должны образоваться два сорта анионных вакансий, связанных с дублетным центром. К сожалению, предположение о существовании дублетных центров, ведущих селективное окисление олефинов, основывается только на данных по химическому составу и определению каталитической активности и требует дополнительных доказательств.

Большую роль в реакциях каталитического окисления играет связь молибдена с кислородом. $\text{Mo}=\text{O}$ в молибдатах различных металлов, более реакционноспособна, чем другие связи^{99, 100}. Ранее подобное мне-

ние при исследовании катализитической активности ванадиевых катализаторов высказал Тарама¹⁰¹, который обнаружил, что в реакции окисления бензола наибольшей катализитической активностью обладают контакты, имеющие двойную связь $V=O$.

В настоящее время многие исследователи ведут поиски различных корреляционных зависимостей между тем или иным свойством катализаторов и сравнительной активностью их по отношению к определенной реакции или группе реакций. Обнаружены корреляции катализитической активности с такими величинами, как: работа выхода электронов, электропроводность, ширина запрещенной зоны в полупроводниках и т. п. Однако каждая такая корреляционная зависимость охватывает весьма ограниченный круг катализаторов, для которых выбранное свойство является почему-либо доминирующим. Кроме того, это свойство лишь частично отражает особенности тех химических взаимодействий реагирующих молекул с катализатором и между собой, которыми определяется катализитический эффект. Наиболее обоснованными представляются поиски взаимосвязи катализитической активности с термодинамическими характеристиками — с величинами энергий связей, разрывающихся и возникающих при образовании активированного комплекса в лимитирующей стадии¹⁰².

Однако все эти гипотезы не могут полностью объяснить механизма действия сложных катализаторов окисления углеводородов. С этой точки зрения интересно проанализировать обширный литературный материал по катализаторам окислительного аммонолиза пропилена для выяснения природы активной поверхности и ее роли в селективности протекания этого процесса.

II. НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИИ ОКИСЛИТЕЛЬНОГО АММОНОЛИЗА ПРОПИЛЕНА

В последнее время опубликовано несколько сообщений, посвященных механизму протекания процессов окисления и окислительного аммонолиза пропилена на смешанных катализаторах^{2, 3, 12, 103, 104}.

По данным этих исследований, строго доказанным, по-видимому, является единственный факт, что процесс окислительного аммонолиза пропилена так же, как процесс его окисления, протекает через образование аллильного комплекса. Постоянство изотопного эффекта при образовании акролеина и НАК¹⁰⁵, а также одинаковые кинетические закономерности реакций¹⁰⁶, дают основания многим авторам^{103, 105, 106} предполагать, что лимитирующая стадия этих двух процессов одинакова.

Выявленные закономерности образования CN-группы при окислительном аммонолизе различных соединений позволили Рафикову и Суворову^{3, 107, 108} высказать предположение о том, что в случае органических соединений типа RCH_3 нитрилы и предшествующие им амиды образуются, в основном, из альдегидов. Авторы считают, что образование нитрилов может также происходить и по «аминному» направлению реакции. Представления о роли альдегидов в реакции окислительного аммонолиза углеводородов нашли подтверждения в работах других исследователей^{109–112}, хотя некоторые из них полагают, что аммиак взаимодействует с карбонильной группой по альдиминному механизму¹¹¹.

Исходя из кинетических данных по изучению отдельных стадий процесса окислительного аммонолиза пропилена, Жермен с сотр.^{103, 104} и Калахан⁴ считают, что нитрил акриловой кислоты только частично образуется через акролеин, а удельный вес «аминного», «альдегидного» направлений образования нитрилов, а также выхода акролеина в газовую

фазу, по-видимому, в сильной степени зависит от концентрации кислорода и амиака в контактной зоне и строения исходного углеводорода. При этом Жермен, базируясь на своих данных, полученных в условиях малой концентрации кислорода и большой концентрации воды, высказал предположение о возможности образования нитрила акриловой кислоты через стадию образования адсорбированного карбена структуры $\text{CH}_2=\text{CH}-\ddot{\text{C}}\text{H}$.

Однако предлагаемый автором механизм этой реакции однозначно не доказан и является весьма гипотетическим. Горшков с сотр. предприняли подробное изучение механизма образования и превращения промежуточных и побочных продуктов реакции совместного окисления пропилена и амиака с помощью изотопного кинетического метода ¹¹³ с использованием ЭВМ для полного расчета механизма реакций окисления пропилена ¹¹⁴ и отдельных карбонильных соединений ¹¹⁵ с одновременным вычислением констант скоростей отдельных стадий. Результаты экспериментов позволили предложить возможную стадийную схему процесса ¹¹⁶, согласно которой значительную роль играет последовательное превращение некоторых кислородсодержащих соединений, образованных при взаимодействии адсорбированных кислорода и углеводорода, которые десорбируют с поверхности в виде альдегидов. По данным работы ¹¹⁷ по изучению адсорбции пропилена и акролеина при 200 и 300° на поверхности молибденовых катализаторов с помощью метода ИК-спектроскопии, такими кислородсодержащими соединениями являются карбонилсодержащие комплексы, координационно связанные с поверхностью по двойной связи и по углероду альдегидной группы.

Существенным отличием предлагаемой схемы является также установление факта образования ацетальдегида и формальдегида, подобно акролеину, через соединение аллильного типа. Поскольку изотопным кинетическим методом показано ¹¹³, что промежуточная форма образования всех этих соединений одинакова, то, по-видимому, они образуются на одних и тех же активных центрах поверхности катализатора. Различное направление превращения промежуточного продукта, вероятно, определяется разными энергиями связи кислорода с поверхностью катализатора и количеством атомов кислорода, участвующих в образовании поверхностного карбонилсодержащего соединения. Установлено также ^{114–116}, что окислы углерода образуются за счет дальнейшего окисления поверхностных карбонилсодержащих соединений и, отчасти, целевых азотсодержащих продуктов по параллельно-последовательному механизму с преобладанием последовательного пути.

Данные по изучению методом ИК-спектроскопии окисления амиака на некоторых окислах металлов ¹¹⁸, а также его адсорбции на окисленной поверхности молибденовых катализаторов ¹¹⁹ дают основания предполагать, что наиболее реакционноспособным является адсорбированный на поверхности кислородсодержащий комплекс вида: $\text{H}_2\text{N}-\text{O}-\text{M}$. По-видимому, этот комплекс играет большую роль в процессе его окисления, и, возможно, в реакции окислительного аммонолиза пропилена. Подобные представления об образовании NH_2 -радикалов, связанных с поверхностью, в присутствии молекулярного кислорода высказаны в работах ^{120–122}.

В работе ¹²³ было предпринято изучение адсорбции смесей пропилен — амиак — кислород и акролеин — амиак — кислород в различной последовательности на поверхности молибденовых катализаторов с помощью метода ИК-спектроскопии и сравнение полученных при этом спектров со спектрами адсорбированных в аналогичных условиях аллиламина и НАК. Сходство этих спектров, по-видимому, подтверждает предпо-

ложение, что образование НАК в реакции окислительного аммонолиза пропилена может происходить либо через промежуточное поверхностное аминное соединение, которое образуется при взаимодействии адсорбированного пропилена с адсорбированным на кислороде амиаком, либо через кислородсодержащий поверхностный комплекс карбонильного типа с последующим присоединением к нему кислородсодержащего комплекса амиака с образованием амида.

Полученные данные хорошо согласуются с расчетами¹²⁴ методом МО ЛКАО энергетической схемы отрыва отдельных атомов водорода и присоединения атомов кислорода и азота к углеводородным остаткам при образовании нитрила акриловой кислоты на поверхности трехокиси молибдена. Оказалось, что пути образования НАК через промежуточное образование соединений типа карбонильного или аминного энергетически равнозначны.

Таким образом, при взаимодействии пропилена, кислорода и амиака с поверхностью катализатора происходит диссоциативная адсорбция олефина с образованием аллильного поверхностного соединения¹²⁵⁻¹²⁷ и, по-видимому, кислородсодержащего комплекса амиака¹¹⁹. Аллильное поверхностное соединение далее может превратиться в кислородсодержащий поверхностный комплекс карбонильного типа, который может десорбироваться в газовую фазу в виде альдегида или далее реагировать с кислородсодержащим комплексом амиака с образованием поверхностного амида. Кроме того, аллильное поверхностное соединение может само реагировать с амиаком, адсорбированным на кислороде поверхности, с образованием аминного поверхностного соединения.

III. ВЛИЯНИЕ ЭЛЕКТРОННОЙ СТРУКТУРЫ КАТИОНОВ РЕШЕТКИ НА АКТИВНОСТЬ КАТАЛИЗАТОРОВ

Считают¹²⁸, что центром адсорбции углеводородов являются металлические ионы в кристаллической решетке.

В связи с предположением о том, что при диссоциативной хемосорбции пропилена образуется π -комплекс, который затем превращается в π -аллильный комплекс¹²⁵, необходимо рассмотреть влияние ионов различных металлов на комплексообразование с олефинами и выяснить связь между устойчивостью этих комплексов и каталитической активностью.

Известно, что олефины образуют π -комpleксы с ванадием, хромом, молибденом, кобальтом¹²⁹ и π -аллильные комплексы с молибденом,вольфрамом, кобальтом, железом¹³⁰.

Действительно, на примере железосодержащих цеолитов показано⁸⁸, что ионы железа могут катализировать процессы окисления и окислительного аммонолиза пропилена, селективность которых зависит от расположения этих ионов в матрице и от их кислородного окружения^{131, 132}. Можно предположить, что пропилен способен образовывать π -аллильные комплексы с ионами железа подобно этилену при его адсорбции на ионах серебра в серебряном цеолите¹³³. Если адсорбированный на поверхности цеолита кислород достаточно подвижен, как это имеет место на оксидах алюминия¹³⁴, то возможна реакция окисления и окислительного аммонолиза пропилена.

В работе¹³⁵ предположено, что хемосорбция пропилена обуславливается образованием донорно-акцепторной связи с катионом решетки катализатора за счет затягивания π -электронов двойной связи на вакантные d -орбитали атома переходного металла. Адсорбированные молекулы оказываются при этом положительно заряженными.

В то же время симметрия разрыхляющей орбитали олефина и d -орбиталей переходного металла способствует их взаимодействию¹³⁶, в результате

тате чего возникающий положительный заряд частично компенсируется затягиванием электронов катализатора на π -орбиталь. Исходя из этого, авторы работ ^{135, 136} предполагают, что электронная структура металлического иона определяет энергию связи олефина в комплексе.

Применяя теорию кристаллического поля к изучению каталитической активности окислов переходных металлов в различных реакциях, авторы работ ^{136, 137} обнаружили, что максимумы каталитической активности соответствуют максимальной стабилизации кристаллическим полем при увеличении координационных чисел, причем максимум скорости катализа соответствует элементам: $\text{Cr}(d^3)$, $\text{Co}(d^7)$, $\text{Cu}(d^9)$.

Данные по глубокому окислению пропилена показывают, что наибольшей активностью также обладают окислы металлов, содержащих Cr , Co , Cu ¹³⁸, т. е. имеется некоторая корреляция между скоростью катализа и комплексообразованием.

В работах ^{71, 139} приведены данные по изменению каталитической активности в реакции окислительного аммонолиза пропилена в отношении образования HAC и CO_2 , молибдатов ⁷¹ и фосфатов ¹³⁹ различных металлов 4-го периода в зависимости от числа незаполненных d -уровней. Из рис. 1 видно, что каталитическая активность молибдатов падает при переходе от первых элементов 4-го периода к последним. Максимальные скорости образования HAC и CO_2 наблюдаются на фосфате железа; фосфаты кобальта, никеля, марганца малоактивны. Приведенные на рис. 1 данные, очевидно, свидетельствуют о том, что корреляция между каталитической активностью в реакции окислительного аммонолиза пропилена и максимальной стабилизацией комплексов кристаллическим полем отсутствует. Различие в активности и селективности изученных соединений в этой реакции не удается объяснить наличием числа незаполненных d -орбиталей металлов.

Кроме того, экспериментальные данные, полученные в аналогичных условиях по каталитической активности различных смешанных окисных систем, показали, что соединения, образующиеся при смешении окислов олова ($5s^25p^2$) и свинца ($6s^26p^2$) с окисью висмута ($6s^26p^3$), не катализировали реакцию окислительного аммонолиза пропилена ¹⁴⁰. Естественным был бы вывод, что все перечисленные металлы не являются активными катализаторами этого процесса, так как их катионы не содержат вакантных d -уровней. Однако твердые растворы окислов олова и сурьмы ($5s^25p^3$) оказались весьма активными и селективными катализаторами окислительного аммонолиза, хотя эти атомы и не имеют незаполненных d -орбиталей.

В литературе ¹⁴¹ рассматривается возможность образования незаполненных d -уровней при адсорбции кислорода на непереходных металлах. Например ¹⁴², в присутствии кислорода серебро ведет себя как переходный металл подобной структуры, приобретая способность к хемосорбции этилена:

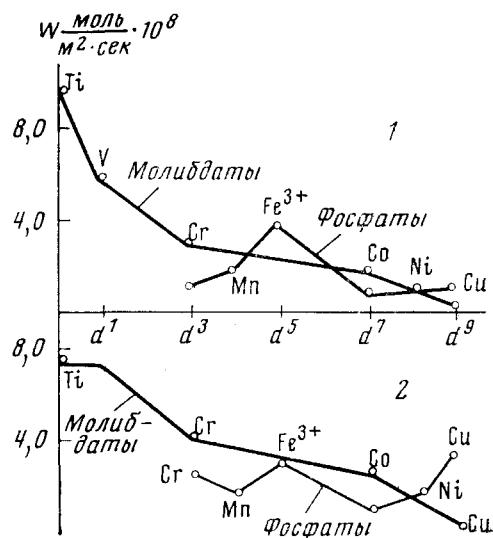


Рис. 1. Зависимость каталитической активности молибдатов ⁷¹ и фосфатов ¹³⁹ в образовании HAC (1) и CO_2 (2) в реакции окислительного аммонолиза пропилена от числа незаполненных d -уровней в катионах решетки

кислород связывает s -электроны серебра и создает возможность перехода части d -электронов на уровни s и p . В этом случае катализаторы, содержащие олово, сурьму, медь, должны быть активными и селективными, но по данным работы¹⁴⁰ на станинатах протекает только глубокое окисление пропилена, а на антимонате висмута скорость образования НАК мала.

Наличие катионов с незаполненными d -уровнями не оказывает также влияние и на окисление аммиака в условиях процесса окислительного аммонолиза пропилена. В работе¹⁴³ определена катализическая активность различных окислов металлов в реакции окисления аммиака, проведенной в условиях процесса окислительного аммонолиза углеводородов. Максимум каталитической активности наблюдается на окислах $\text{Co}(d^7)$, $\text{Mn}(d^5)$, $\text{Cr}(d^3)$, $\text{Cu}(d^{10})$, однако сложные катализаторы, имеющие эти окислы в своем составе, не обладают значительной активностью в реакции совместного окисления пропилена и аммиака¹⁴⁰.

Таким образом, для образования комплекса катализатора с олефинами необходимо наличие в катализаторе металлического иона определенной электронной структуры. Однако для реакции окислительного аммонолиза пропилена, так же как для его окисления¹⁴⁴, не наблюдается корреляции скоростей реакции с устойчивостью комплексов металлов с олефинами. По-видимому, такие комплексы не являются определяющими промежуточными формами в этом процессе, а в его лимитирующую стадии принимает участие кислород с образованием кислородуглеводородных комплексов.

Действительно, методом γ -резонансной спектроскопии изучено образование поверхностного соединения при адсорбции пропилена и акролеина на поверхности Sn—Mo—O катализатора¹⁴⁵. Найдено, что связь хемосорбированной органической молекулы с ионом осуществляется через кислород.

Кроме того, как указывалось выше, при изучении адсорбции пропилена на окисленной поверхности молибденовых катализаторов окислительного аммонолиза пропилена обнаружены кислородсодержащие комплексы карбонильного типа¹¹⁷. Кислород принимает также участие в образовании реакционноспособного поверхностного кислородсодержащего комплекса аммиака.

Поэтому для анализа природы активной поверхности катализаторов окислительного аммонолиза пропилена особое внимание должно быть обращено на характер связи кислорода с катализатором и на его реакционную способность.

IV. ВЛИЯНИЕ ОКРУЖЕНИЯ КАТИОНОВ КРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ РЕШЕТКИ НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ

Многие^{102, 146, 147} считают, что закономерности изменения каталитической активности окислов в реакциях окисления можно объяснить изменением прочности связи кислорода в этих окислах. Мерой реакционной способности кислорода поверхностного слоя окислов может служить скорость реакции изотопного обмена кислорода из газовой фазы с кислородом окисла. Подвижность кислорода окислов переходных металлов нередко повышается при смешении их с кислородными производными других элементов. Например, Боресков с сотр.¹⁴⁸ установили, что сульфат калия резко усиливает подвижность кислорода пятиокиси ванадия.

Скалкина¹⁵⁰ и Гельбштейн с сотр.¹⁵¹ провели сравнение значений энергии активации изотопного обмена кислорода решетки, определенные для

молибдатов железа¹⁴⁹, кобальта¹⁵², висмута¹⁵³, антимонатов железа, олова¹⁵⁴, окиси молибдена¹⁵⁵ с каталитической активностью этих соединений в отношении образования НАК в реакции окислительного аммонолиза пропилена для катализаторов этого процесса. Авторы пришли к выводу, что оптимальной энергией связи М—О является энергия 80—90 ккал/моль.

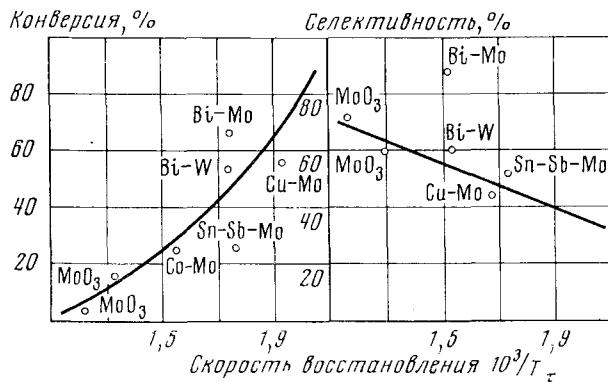


Рис. 2. Зависимость активности и селективности сложных окисных катализаторов в реакции окисления пропилена от степени восстановления (T_{τ} — температура достижения одинаковой степени превращения)¹²⁵

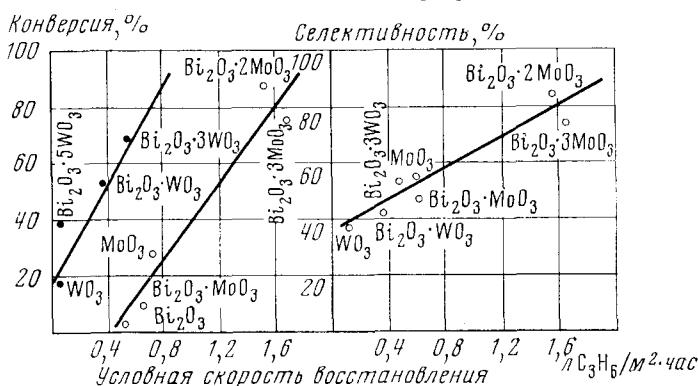


Рис. 3. Зависимость активности и селективности молибдатов и вольфраматов висмута в реакции окислительного аммонолиза пропилена от скорости восстановления контактов¹⁰

Такие большие значения энергии связи М—О, по-видимому, указывают на малую вероятность участия кислорода решетки в лимитирующй стадии реакции, так как энергия активации реакции не превышает 20 ккал/моль. Однако этот кислород может служить центром адсорбции водорода, отщепляющегося при диссоциативной адсорбции пропилена, или принимать участие в образовании некоторых других промежуточных форм окисления пропилена.

Захтлер и Де-Бур¹²⁵ в качестве критерия оценки прочности связи кислорода решетки ($\Delta H_{\text{M}-\text{O}}$) смешанных окисных катализаторов в реакции окисления пропилена выбрали скорость частичного восстановления водородом различных смешанных катализаторов, так как $\Delta H_{\text{M}-\text{O}}$ пропорциональна энергии активации восстановления (рис. 2). Скорость вос-

становления авторы оценивали по величине $10^3/T_{\tau}$, где T_{τ} — температура достижения одинаковой степени восстановления. Из рис. 2 видно, что чем выше способность катализатора к восстановлению, т. е. чем меньше прочность связи металла — кислород, тем выше конверсия углеводорода и ниже селективность процесса. Гельбштейн с сотр.¹⁵⁵ измерили начальную скорость восстановления висмутомолибденовых катализаторов процесса окислительного аммонолиза пропилена пропиленом при 450° и давлении 80 мм рт. ст. и показали, что наибольшая скорость наблюдается для окиси Mo и наименьшая — для окиси Ві. Молибдаты Ві разного состава восстанавливаются олефином со скоростями меньшими, чем окись Mo.

Колчин¹¹ также исследовал подобную зависимость для различных катализаторов процесса окислительного аммонолиза пропилена. На рис. 3 представлены зависимости степени конверсии и селективности процесса

ТАБЛИЦА 2

**Изомерный сдвиг δE , квадрупольное расщепление ΔE_Q
 γ -резонансных спектров некоторых железосодержащих соединений
и селективность окислительного аммонолиза на них**

Соединение	δE , мк/сек	ΔE_Q , мк/сек	Селективность, %	Ссылки на литературу
Fe ₂ (SO ₄) ₃	1,42	0,0	9	139
Fe ₂ O ₃	0,57	0,2	0	71
FePO ₄	0,43	0,15	56	139
Fe ₂ (CrO ₄) ₃	0,34	0,38	0	71
FeAsO ₄	0,49	0,2	50	163

от скорости восстановления различных сложных окисных контактов. При этом для молибдатов и вольфраматов получены различные зависимости скорости восстановления от состава. Следует заметить, кроме того, что, по данным Захтлера¹²⁵ (рис. 2), активность и селективность изменяются антибатно, а в работе¹¹ (рис. 3) — симбатно, правда для более узкого класса катализаторов. Очевидно, сопоставление каталитических свойств веществ в отношении реакций неполного окисления с величинами ΔH_{m-o} можно проводить лишь в пределах достаточно узких групп катализаторов селективного окисления, и оптимальная энергия связи кислорода с катализатором не является единственным фактором, обеспечивающим высокую активность и селективность контакта в реакции окислительного аммонолиза пропилена.

В зависимости от электронного строения ионов металлов, входящих в состав катализатора, изменяется энергия связи их с кислородом. Если в составе катализатора имеются атомы двух разнородных металлов, то их взаимодействие, как было показано с помощью метода γ -резонансной спектроскопии¹⁵⁷, осуществляется через кислород: M^I-O-M^{II} . От разности электроотрицательностей этих металлов будет зависеть эффективный заряд на кислороде, т. е. реальный заряд, находящийся внутри объема, окружающего атом кислорода¹⁵⁸.

Каталитическая активность различных соединений в реакции окислительного аммонолиза пропилена определяется однотипными активными центрами и, следовательно, на нее влияют не объемные, а поверхностные эффективные заряды на кислороде, которые зависят от разности электроотрицательностей ионов металлов.

В случае окислительного аммонолиза пропилена в работе⁷¹ было показано, что добавление к основному окислу (Sn или Fe) другого, содержащего металла с большей электроотрицательностью (Mo или Sb), чем катион основной матрицы, изменяет направление реакции окислительного аммонолиза пропилена. На окислах Fe и Sn образуется только углекислый газ, а на твердых растворах на основе решеток этих окислов получается НАК и уменьшается степень глубокого окисления. Авторы делают вывод, что при образовании твердых растворов изменяется окружение металлического иона и эффективный заряд на кислороде.

Далин с сотр.¹⁵⁹ при определении каталитической активности большого ряда смешанных окисных контактов обратили внимание на то, что наибольшую селективность имеют катализаторы, отличающиеся небольшой разностью потенциалов ионизации между катионом и центральным атомом аниона. Очевидно, разность потенциалов ионизации в известной степени определяет степень ионности связи металлического иона с кислородом. Параметром, характеризующим степень ионности связи, может служить изомерный сдвиг δE γ -резонансного спектра, который вызывается изменением плотности s -электронов вблизи ядра катиона.

В табл. 2 представлены значения параметров γ -резонансных спектров, взятые из литературных данных^{160–162}, изомерного сдвига и квадрупольного расщепления для некоторых железосодержащих соединений и селективность процесса окислительного аммонолиза пропилена на них. Данные, приведенные в табл. 2, показывают, что зависимость селективности процесса окислительного аммонолиза пропилена от степени ионного характера связи носит экстремальный характер. Наибольшая селективность наблюдается на фосфате и арсенате железа. Как уменьшение, так и увеличение количества s -электронов на ионе Fe^{3+} приводит к уменьшению выхода НАК.

Другой параметр γ -резонансной спектроскопии ΔE_a (квадрупольное расщепление) характеризует градиент электрического поля вокруг катиона вследствие искажения симметрии распределения зарядов в решетке кристалла. Градиент электрического поля зависит от различных факторов и, в первую очередь, от характера связи, кристаллографии соединения, электроотрицательности соседних атомов.

Скалкина с сотр.¹⁶³ получили спектры Мессбауэра различных сложных окисных катализаторов окислительного аммонолиза пропилена, в состав которых входят ионы Fe^{3+} и Sn^{4+} , сопоставили величину квадрупольного расщепления с активностью и избирательностью катализатора. Как видно из рис. 4, скорость глубокого окисления монотонно уменьшается с увеличением ΔE_q , тогда как для реакции мягкого окисления (образование НАК) наблюдается экстремальная зависимость.

Так как трехвалентный ион железа имеет симметричную электронную конфигурацию $3d^5$, то ГЭП на ядре создается только внешними зарядами и определяется искажением решетки. Четырехвалентное олово также обладает симметричной электронной конфигурацией $4d^{10}$. Таким образом, величина ΔE_q в данном случае непосредственно характеризует распределение зарядов вокруг атомов Fe и Sn и влияет на скорость реакций. При малых значениях ΔE_q , т. е. при незначительных искажениях зарядовой симметрии, вокруг катиона в ходе окисления пропилена образуется углекислый газ, а при дальнейшем увеличении ΔE_q начинается образование НАК. Так как значения E_{m-o} и g_s возрастают с увеличением ΔE_q , объяснить это можно, очевидно, следующим образом. При малых значениях ΔE_q (величина E_{m-o} мала) в реакцию вступает большее число атомов кислорода, и наблюдается глубокое окисление, а при увеличении ΔE_q в процессе участвует меньшее число атомов кисло-

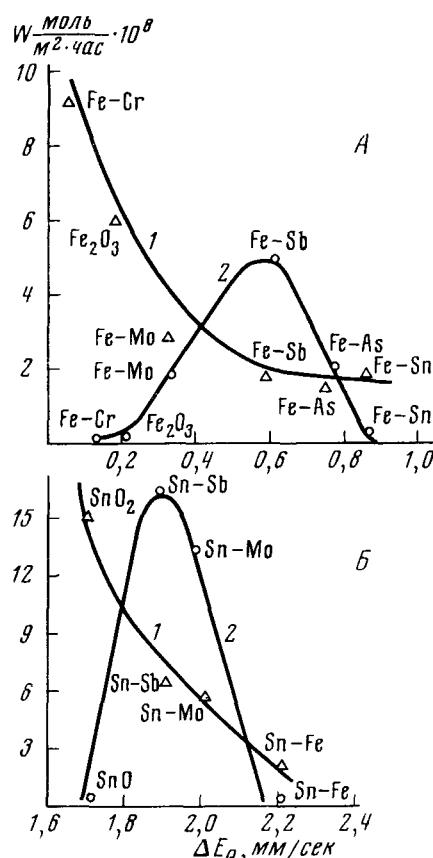


Рис. 4. Зависимость скорости образования углекислого газа (1) и НАК (2) на окисных катализаторах, содержащих железо- (A) и олово- (B) от величины квадрупольного расщепления E_Q ¹⁶³

с различными индексами, в которых элементы, входящие в состав катализатора, расположены на разных расстояниях.

В настоящее время имеются сведения о том, какие грани решетки смешанных окисных систем преимущественно выходят на поверхность катализаторов. Этих данных недостаточно для того, чтобы полностью проанализировать полученные результаты с точки зрения геометрического соответствия молекулы пропилена и атомов твердого тела. Однако, исходя из литературных данных, можно сделать определенные выводы о влиянии геометрии активных центров адсорбции на процесс окислительного аммонолиза пропилена. Действительно, в работах Колчина и Гельбштейна с сотр. показано, что наиболее активные катализаторы в системе Bi_2O_3 — MoO_3 обычно содержат соединения состава $Bi_2O_3 \cdot 2MoO_3$ и $Bi_2O_3 \cdot 3MoO_3$, имеющие структуру α - и β -фаз^{164, 165}, что каталитическая активность молибдата висмута состава $Bi_2O_3 \cdot MoO_3$ зависит от наличия в кристаллической решетке этого контакта структуры γ'' -фазы¹⁶⁵.

В работах^{11, 165}, исходя из опубликованных данных^{166–168}, показано, что при переходе от оксида молибдена к оксиду висмута и при образовании различных молибдатов висмута расстояния между кислородом и кати-

ром, и начинается реакция мягкого окисления олефина. Однако при дальнейшем возрастании ΔE_Q увеличивается q_s , и каталитическая активность уменьшается; энергия активации при этих значениях ΔE_Q заметно возрастает.

Очевидно, как разности ионизационных потенциалов, так и квадрупольное расщепление характеризуют распределение зарядов вокруг катиона и, по-видимому, связаны также с прочностью связи М—О.

Кроме кислорода, адсорбированного на ионах решетки, для реакции окислительного аммонолиза пропилена, вероятно, имеет значение и кислород, окружающий катион; так, замена кислорода в окислах железа и меди на серу, а также кислорода в пятиокиси ванадия на бор, азот, углерод приводят к полному исчезновению каталитической активности в этой реакции¹⁶⁹.

V. ВЗАЙМНОЕ РАСПОЛОЖЕНИЕ ЦЕНТРОВ АДСОРБЦИИ УГЛЕВОДОРОДА И КИСЛОРОДА

Согласно гипотезе Каллахана и Гразелли¹⁶⁴, для селективного окисления углеводородов существенно не только электронное строение центров адсорбции, но их число и взаимное расположение.

На поверхности поликристаллических контактов существуют грани, входящие в состав катализатора, расположены на разных расстояниях.

нами Ві и Mo изменяются. Так, например, расстояние между Mo и O в MoO_3 колеблется в зависимости от положения в слоистой структуре октаэдров MoO_6 в пределах 1,67—2,25 Å¹⁶⁷, в молибдате висмута состава $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MoO}_3$ расстояние Mo—O в тетраэдре 1,75—1,95 Å, Bi—O 2,30—2,50 Å¹⁶⁶, в молибдате висмута состава $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{MoO}_3$ межатомное расстояние (Bi, Mo)—O равно 2,35 Å, а в $2\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{MoO}_3$ — 2,45 Å¹⁶⁸.

Изменяются также расстояния между катионами Bi и Mo при переходе от одного соединения к другому, но во всех случаях расстояния между атомами углерода в молекуле пропилена значительно больше последних; поэтому авторы^{11, 165} приходят к выводу, что использование простой дублетной схемы процесса окислительного аммонолиза пропилена⁹⁶ на идеальном кристалле вряд ли справедливо ввиду дефектной структуры поверхности катализаторов.

В работе¹⁵⁶ высказано предположение, что каталитическая активность соединений, имеющих структуру молибдатов висмута состава $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{MoO}_3$ (γ -фаза) и $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{MoO}_3$ (β -фаза), в реакции окислительного дегидрирования *n*-бутилов обусловлена наличием октаэдров Mo—O, связанных вершинами в объеме кристаллов. Такое строение кристаллической решетки, по мнению авторов, позволяет выходить на поверхность боковым сторонам тетрагональных пирамид, что приводит к возникновению анионных вакансий, связанных с ионом молибдена, являющихся центрами адсорбции олефинов⁹⁸.

У молибдатов висмута, богатых висмутом, наоборот, на боковых ребрах существуют вакансы, связанные с ионом висмута, что приводит к полному окислению. В соединении $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MoO}_3$ октаэдры Mo—O соединены ребрами, при этом анионные вакансы, связанные с ионом молибдена, не возникают.

Действительно, γ -фаза представляет собой слои из октаэдров молибдена, окруженного кислородом, чередующиеся со слоями висмута, между которыми расположен слой кислорода⁹⁷. Кроме того, существование октаэдров Mo—O в структуре кехлинита подтверждено спектральными данными¹⁵⁶.

Согласно теории кристаллического поля¹⁵⁸, октаэдрическая координация приводит к большей стабилизации кристаллическим полем, чем тетраэдрическая и поэтому соединения, в которых катион находится в центре более или менее правильного октаэдра, являются катализаторами многих реакций.

Потерю каталитической активности молибдатов висмута при переходе $\gamma \rightarrow \gamma'$ можно связать с изменением координационного многогранника от октаэдра к тетраэдру.

Проведенные в последнее время структурные исследования¹⁶⁹ отдельных молибдатов висмута показали, что в основе всех фаз лежит гранецентрированная псевдокубическая подъячейка типа CaF_2 с периодами 5,4—5,8 Å, содержащая четыре группы MO_2 , где M=W, Mo, Bi. Так как рассеивающая способность атомов Bi и Mo значительно выше, чем атомов O, то указанная подъячейка должна прежде всего характеризовать расположение тяжелых атомов в структуре. Действительно, в минерале кехлините¹⁶⁷ атомы Bi и Mo образуют искаженную кубическую гранецентрированную подъячейку, на которую приходится по 4 атома Bi и 8 атомов O.

В области составов катализатора, в которых содержание Bi_2O_3 составляет от 0 до 50 %, подъячейка имеет вакансы в положениях атомов металлов; при выполнении соотношения $\text{Bi}_2\text{O}_3 : \text{MoO}_3 = 1 : 1$ — подъячейка не имеет вакансий и, наконец, в области составов, в которых Bi_2O_3 от 50 до 100 %, подъячейка имеет вакансию в положениях атомов кислорода.

На рис. 5, по данным Гальперина и Ермана^{169, 171}, приведены варианты строения наиболее развитых граней кристаллов соединений в системе $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--MoO}_3$. На грани (010) молибдата висмута состава $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 3\text{MoO}_3$ (*a*) отмечены положения вакансий в распределении атомов висмута. На гранях соединения $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 2\text{MoO}_3$ эти вакансии не указаны, так как не определены их координаты. Из рис. 5 видно, что строение наиболее развитых граней α , β , γ -фаз различно, различно и отношение Bi к Mo.

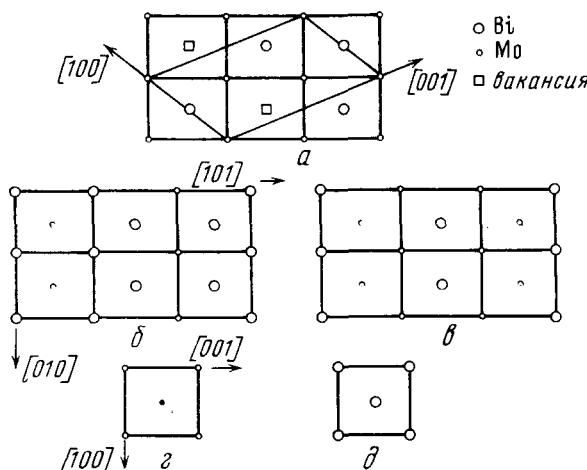


Рис. 5. Расположение атомов металлов на наиболее развитых гранях^{144, 169}: *a* — $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 3\text{MoO}_3$, *б*, *в* — $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot 2\text{MoO}_3$, *г*, *δ* — $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot \text{MoO}_3$

На развитой грани α -фазы (010) наличие вакансий в положениях атомов висмута увеличивает соотношение Bi : Mo в пользу молибдена, $\text{Mo} : \text{Bi} = 1,5$. На поверхности кристаллов β -фазы преобладают либо атомы Bi (1,6 : 1), либо Mo (2,5 : 1). В γ' -фазе, в которую переходит γ -структуря в условиях реакции окислительного аммонолиза пропилена^{11, 165, 170}, атомы расположены так же, как на наиболее развитых гранях γ -фазы (на одной грани только атомы Mo на другой — Bi), так как расширение элементарной ячейки γ -формы, в основном, происходит в направлении (100) и (001), тогда как расстояния между слоями Bi_2O_3 и MoO_4 существенно не меняются. На поверхности некоторых граней γ' -фазы если и выполняются соотношения между Bi : Mo, аналогичные граням α , β , γ -фаз, то доля этих граней в общей структуре не велика, потому что γ' -фаза, обладающая наименьшей каталитической активностью, кристаллизуется в виде иголок, вытянутых вдоль оси (001). В этих кристаллах в вертикальном поясе одинаково развиты 16 граней, в которых расположены оба катиона, Bi и Mo. Следует отметить, что, по-видимому, наличие вакансий в распределении атомов металлов не является обязательным свойством каталитически активных фаз, поскольку их нет в структуре молибдата висмута $\text{Bi}_2\text{O}_3\cdot \text{MoO}_3$. Также очевидно, что существование дублетных центров не играет преобладающей роли в активности молибдатов висмута, ибо на развитых гранях каталитически активной γ'' -фазы присутствуют только атомы Mo или Bi.

Кроме того, структурные исследования Ерман и Гальперина^{169, 170} обнаружили соизмеримость длины молекулы пропилена и периода подъячейки фаз, проявляющих активность в реакции окислительного аммо-

нолиза пропилена. По-видимому, для образования углеводород-кислородных комплексов требуется наличие пары одинаковых атомов М—М с октаэдрической координацией и находящихся на расстоянии 5,5—5,6 Å.

В работе⁷¹ сопоставление результатов изучения каталитической активности различных оловомолибденовых катализаторов с данными фазового анализа последних показывает, что в этой системе, в отличие от висмутомолибденовых контактов, каталитической активностью обладают твердые растворы замещения как иона молибдена в решетке молибденового ангидрида ионом олова, так и иона олова в решетке двуокиси олова ионом молибдена. Наибольшей каталитической активностью и селективностью окислительного аммонолиза пропилена обладает твердый раствор на основе решетки двуокиси олова, имеющий атомное отношение Sn : Mo = 9 : 1.

Окись олова имеет структуру рутила, в которой катионы находятся в центрах с октаэдрической координацией¹⁷². Замена небольшой части катионов на Mo⁶⁺ дает катализатор селективного окисления пропилена. Поэтому, возможно, что активными центрами в этом случае как в висмутомолибденовых контактах, являются ионы Mo⁶⁺, окруженные ионами кислорода в октаэдрической координации.

Правда, в отличие от висмутомолибденовых катализаторов, активной структурой в данном случае является не определенное химическое соединение, а твердый раствор замещения одного иона другим.

В появившихся недавно подробных исследованиях каталитической активности систем Fe₂O₃—Sb₂O₄⁵⁸, U₃O₈—Sb₂O₄¹⁷³ в реакции окислительного аммонолиза пропилена и системы SnO₂—Sb₂O₄¹⁷⁴ в реакции окисления пропилена также подчеркивается, что наибольшая каталитическая активность и селективность процесса связана с присутствием в решетке катализатора соединения определенной структуры: в системе Fe₂O₃—Sb₂O₄ — антимоната железа состава FeSbO₄, в U₃O₈—Sb₂O₄ — антимоната уранила (UO₂)Sb₃O₇. В отличие от последних, в системе SnO₂—Sb₂O₄ наибольшая активность и селективность, так же как в случае оловомолибденовых катализаторов, присуща структуре твердого раствора окиси сурьмы в окиси олова. Все эти соединения содержат ионы Sb⁵⁺ в центрах, окруженных ионами кислорода в октаэдрической координации^{174, 175}.

С этой точки зрения, по-видимому, можно объяснить низкую активность молибдатов железа и марганца, ячейка решетки которых, в отличие от активных молибдатов висмута, содержит тетраэдры MoO₄ между которыми распределены катионы Fe и Mn¹⁷⁶.

Все эти данные свидетельствуют о том, что селективность окислительного аммонолиза пропилена на различных смешанных окисных катализаторах зависит от структуры кристаллической решетки контакта, которая содержит ионы, расположенные на определенном расстоянии друг от друга и окруженные ионами кислорода в октаэдрической координации. Большую роль в природе активной поверхности окислительных катализаторов должна играть доступность тех или иных центров адсорбции на твердом теле. Так, например, Стоун¹⁷⁷ считает, что закись меди более активна в окислительном катализе вследствие особого расположения кислорода на гранях, преимущественно выходящих на поверхность в этих структурах.

Низкая активность железосодержащих цеолитов типа А, по сравнению с X и Y, наблюдаемая авторами работ^{131, 132}, в реакции окислительного аммонолиза пропилена, очевидно, связана с доступностью центров адсорбции — ионов железа для реагирующих молекул. В цеолитах типа А размер входов в большие полости 4,2 Å, что затрудняет проникновение молекулы пропилена, и, следовательно, ее адсорбцию в первичной пори-

стой структуре этого цеолита. При увеличении степени замещения ионов натрия на ионы железа несколько изменяются размеры восьмичленных кислородных окон, ведущих в большие полости цеолита типа А¹⁷⁸, вследствие чего, по мнению авторов, центр адсорбции становится более доступным и, вероятно, поэтому увеличивается каталитическая активность железосодержащего цеолита.

VI. ВЛИЯНИЕ КОЛЛЕКТИВНЫХ ЭЛЕКТРОННЫХ СВОЙСТВ НА КАТАЛИТИЧЕСКУЮ АКТИВНОСТЬ

Предполагается^{3, 11, 96}, что в реакции гетерогенного окисления углеводородов катализатор должен обладать способностью образовывать донорно-акцепторную связь с органическим реагентом и кислородом, а также передавать электроны от одной участвующей в процессе молекулы к другой. В зависимости от механизма передачи электронов в твердом теле в электронном обмене с адсорбированными частицами участвуют либо обобществленные электроны твердого тела, либо локализованные на катионах решетки. Как уже отмечалось выше, при адсорбции компонентов реакции окислительного аммонолиза пропилена на поверхностях окисных катализаторов, по-видимому, образуются заряженные кислородсодержащие комплексы пропилена^{117, 135, 145} и аммиака^{118, 119}, и поэтому скорость процесса будет зависеть от их поверхностных концентраций и величин зарядов. При этом коллективные электронные свойства кристаллов служат регулятором заполнения поверхности катализатора заряженными промежуточными формами, ведущими окислительный процесс.

В монографии¹¹ подробно показано, что в тех случаях, когда наблюдается связь селективности процесса с величиной работы выхода электрона φ катализатора (основная характеристика электронных свойств поверхности), можно направить окисление углеводородов на таких контактах в сторону парциального или глубокого окисления, регулируя коллективные электронные свойства твердого тела (работу выхода электрона).

Однако, в работе¹⁷⁹ на основании результатов измерения электропроводности отдельных молибдатов висмута, наиболее активных катализаторов процесса окислительного аммонолиза пропилена, было установлено, что на отдельных ионах решетки наблюдается большая степень локализации электронов, т. е. в этом случае коллективные электронные свойства твердого тела могут играть подчиненную роль в каталитическом процессе.

Действительно, в работах^{180, 181} показано, что при модифицировании молибдата висмута введением различных добавок в его состав почти не изменяется работа выхода электрона этих катализаторов. При этом, однако, их кристаллическая решетка перестраивается, что влияет на кинетические характеристики реакции совместного окисления пропилена и аммиака.

VII. КИСЛОТНОСТЬ ПОВЕРХНОСТИ КАТАЛИЗАТОРА

Ройтер и Голодец¹⁸² на основании анализа большого экспериментального материала по активности смешанных окисных катализаторов парциального окисления выдвинули предположение, что устойчивость активированных поверхностных комплексов окисления углеводородов, кото-

рые, по-видимому, подобны солеобразным образованиям, зависит от кислотно-основных свойств поверхности. При этом для окислительного катализа особенно благоприятны амфотерные свойства поверхности катализатора, обеспечивающие легкость образования и разрушения солеобразного комплекса.

С этой точки зрения, по-видимому, можно объяснить низкую катализическую активность в реакции окислительного аммонолиза пропилена солей сильных кислот¹³⁹, по сравнению с окисными катализаторами, вследствие существования на их поверхности подвижных атомов водорода. Число кислотных центров на поверхности этих контактов, определенное титрованием поверхности катализаторов слабыми основаниями в неводных средах в присутствии индикаторов^{183, 184}, оказалось близким к числу кислотных центров алюмосиликатов (около 20 мкэкв/м², $pK \leq -3$).

Наличие на поверхности солей сильных кислот подвижных атомов водорода, по мнению авторов¹³⁹, возможно, изменяет механизм глубокого окисления пропилена, т. е. образуется изопропильный карбоний-ион, который способен ускорять дальнейшие превращения молекулы олефина в конечные продукты.

В итоге проведенного нами анализа литературных данных можно предположить, что активность и селективность катализаторов процесса окислительного аммонолиза пропилена определяется структурой поверхностных кислородных комплексов углеводорода и аммиака. Активная поверхность катализаторов реакции совместного окисления пропилена и аммиака должна иметь однотипные активные центры, реакционная способность и подвижность кислорода которых зависят от природы металла и окружения его в кристаллической решетке катализатора. Кроме энергетического строения твердого тела для этой реакции существенную роль играет структура поверхности катализатора.

Изменение условий приготовления, а также природы исходных реагентов (соли, кислоты), прослеженные на примере висмут^{165, 185}, олово-молибденовых¹⁵⁰ и оловосурьмяных¹⁷⁴ катализаторов практически не влияет на селективность окислительных превращений пропилена.

ЛИТЕРАТУРА

1. С. С. Бобков, С. К. Смирнов, Синильная кислота, «Химия», М., 1970.
2. М. А. Даин, И. К. Колчин, Б. Р. Серебряков, Нитрил акриловой кислоты, Изд. АН Азерб. ССР, Баку, 1968.
3. Б. В. Суворов, Окислительный аммонолиз органических соединений, «Наука», Алма-Ата, 1971.
4. F. Veatch, J. H. Callahan, J. D. Idol, E. C. Millberger, Petrol. Refiner, 42, 139 (1963).
5. Chem. Week, 102, 54 (1968).
6. S. Sakuyama, K. Oda, T. Ohara, Chem. Eng. Progr., 60, № 9, 48 (1964).
7. P. W. Sherwood, Breenstoff-Chemie, 44, 214 (1963).
8. З. П. Полякова. Хим. пром. за рубежом, 1971, 53.
9. Japan Chemical Week, 13, 2 (1972).
10. И. К. Колчин, К. А. Гуськов, Л. В. Скалькина, Хим. пром., 1965, 881.
11. Л. Я. Марголис, Гетерогенное катализитическое окисление углеводородов, «Химия», Л., 1967.
12. J. L. Callahan, R. K. Graselli, E. C. Milberger, H. A. Strecker, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. and Develop., 9, 134 (1970).
13. И. К. Колчин, А. М. Грибов, Хим. пром., 1968, 82.
14. Японск. пат. 28491 (1969); С. А., 72, 42854 (1970).
15. Ам. пат. 3546268 (1970); РЖХим., 1971, 17H116П.
16. Япон. пат. 4092 (1969); С. А., 71, 49338 (1969).
17. Ам. пат. 3497461 (1970); С. А., 72, 125497 (1970).
18. Японск. пат. 41369 (1970); РЖХим., 1972, 4Н96П.

19. М. А. Далин, Б. Р. Серебряков, ЖВХО им. Менделеева, 14, 274 (1969).
20. А. И. Гельбштейн и др., Авт. свид. СССР 192760 (1968); С. А., 69, 10109 (1968)..
21. J. Wasiliowski, Brennst. Chem., 49, 120 (1968).
22. J. Wasilewski, Przem. Chem., 48, 523 (1969).
23. Пат. ФРГ 2044830 (1971); С. А., 74, 124886 (1971).
24. Ам. пат. 3629146 (1971); РЖХим., 1972, 21Л216П.
25. Ам. пат. 3636066 (1972); РЖХим., 1972, 20Н77П.
26. Японск. пат. 35287 (1970); С. А., 74, 112535 (1971).
27. Японск. пат. 41289 (1971); РЖХим., 1972, 14Н73П.
28. Японск. пат., 35289 (1970); С. А., 75, 6602 (1971).
29. K. Ohdan, S. Umemura, K. Ganada, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 72, 2376 (1969).
30. K. Ohdan, S. Umemura, K. Ganada, Там же, 72, 2373 (1969).
31. Японск. пат. 11488 (1971); РЖХим., 1971, 20Н134П.
32. Японск. пат. 11487 (1971); РЖХим., 1971, 19Н113П.
33. Пат. ФРГ 2034396 (1971); С. А., 74, 124885 (1971).
34. Пат. ФРГ 2039011 (1971); С. А., 74, 126385 (1971).
35. Англ. пат. 1222946 (1971); С. А., 74, 126526 (1971).
36. Пат. ФРГ 1919840 (1970); С. А., 72, 100086 (1970).
37. Японск. пат. 15489 (1971); РЖХим., 1971, 24Н100П.
38. Японск. пат. 37328 (1971); РЖХим., 1972, 14Н72П.
39. Ам. пат. 3629317 (1971); РЖХим., 1972, 21Л218П.
40. Ам. пат. 3544616 (1970); РЖХим., 1971, 17Н117П.
41. Пат. ФРГ 1518546 (1971); РЖХим., 1972, 11Н64П.
42. Ам. пат. 3532734 (1970); РЖХим., 1971, 15Н115П.
43. Ам. пат. 3541129 (1970); РЖХим., 1971, 16Н112П.
44. Англ. пат. 1136744 (1968); Brit. Pat. Abstr., 9, 2 (1969).
45. Ам. пат. 3525101 (1970); РЖХим., 1971, 9Л251П.
46. Пат. ФРГ 1811541 (1969); С. А., 72, 31263 (1970).
47. Англ. пат. 1221602 (1971); РЖХим., 1971, 17Н118П.
48. Англ. пат. 1176233 (1970); Brit. Pat. Abstr., 10, 5 (1970).
49. R. Grasselli, J. Callahan, J. Catalysis, 14, 93 (1969).
50. Ам. пат. 3427343 (1969); С. А., 70, 77372 (1969).
51. Пат. ФРГ 1808990 (1969); С. А., 71, 112453 (1969).
52. Chem. Week, 101 (1), 51 (1967); РЖХим., 1972, 6Н89П.
53. Франц. пат. 2039862 (1970); РЖХим., 1972, 6Н89П.
54. Японск. пат. 29939 (1968); С. А., 70, 87074 (1969).
55. Франц. пат. 2017222 (1970); С. А., 74, 142625 (1971).
56. Англ. пат. 1107962 (1968); С. А., 68, 117506 (1968).
57. F. Trifiro, C. Lambri, I. Pasquon, Chim. e ind., 53, 339 (1971).
58. Г. К. Боресков, С. А. Веняминов, В. А. Дзисько, Д. В. Тарасова, Н. Н. Сазонова, Н. П. Оленькова, Л. М. Кефели, Кинетика и катализ, 10, 1350 (1969).
59. А. И. Гельбштейн, А. С. Садовский, Ю. Д. Апроскин, Авт. свид. СССР 318570 (1969); Бюл. Изобр., 1971, № 32.
60. Ам. пат. 3546138 (1970); РЖХим., 1971, 13Л217П.
61. Ам. пат. 3591620 (1971); РЖХим., 1972, 7Н101П.
62. Японск. пат. 3564 (1971); С. А., 75, 6624 (1971).
63. Англ. пат. 1078166 (1967); Brit. Pat. Abstr., 7, 34 (1967).
64. Японск. пат. 2804—2807 (1971); РЖХим., 1971, 21Н126П, 21Н125П, 23Н75П.
65. Японск. пат. 32685 (1970); РЖХим., 1971, 18Н120П.
66. Ам. пат. 3551470 (1970); РЖХим., 1971, 18Н119П.
67. Пат. ФРГ 1811063 (1969); С. А., 72, 31262 (1970).
68. Японск. пат. 3456—58 (1971); С. А., 75, 101693—5 (1971).
69. Пат. ФРГ 1811062 (1969); С. А., 72, 3057 (1970).
70. Японск. пат. 2808 (1971); С. А., 75, 21418 (1971).
71. Л. В. Скалкина, И. К. Колчин, Л. Я. Марголис, Нефтехимия, 8, 95 (1968).
72. Пат. ФРГ 2146466 (1972); С. А., 77, 4983 (1972).
73. Итал. пат. 749674—81 (1967); С. А., 68, 29279 (1968).
74. Франц. пат. 1560495 (1969); С. А., 72, 3060 (1970).
75. Франц. пат. 2036077 (1970); РЖХим., 1972, 6Н87П.
76. Пат. ФРГ 1930883 (1970); С. А., 72, 78482 (1970).
77. Японск. пат. 26850 (1970); С. А., 75, 3251 (1971).
78. Ам. пат. 3445500 (1969); С. А., 71, 49346 (1969).
79. Англ. пат. 1178746 (1970); Brit. Pat. Abstr., 10, 6 (1970).
80. Ам. пат. 3649562 (1972); РЖХим., 1972, 22Н70П.
81. Франц. пат. 1583974 (1969); РЖХим., 1971, 3Н233П.

82. Ам. пат. 3501517 (1970); РЖХим., 1971, 11Н184П.
83. Японск. пат. 15490 (1971); С. А., 75, 98937 (1971).
84. Японск. пат. 22854 (1967); С. А., 70, 77371 (1969).
85. Пат. ФРГ 2139565 (1972); С. А., 76, 154460 (1972).
86. Х. И. Арешидзе, Авт. свид. СССР 298162 (1971); Бюл. изобр., 1972, № 3; РЖХим., 1971, 248300П.
87. Пат. ФРГ 1206887—8 (1966); С. А., 64, 8045 (1966).
88. Л. В. Скалькина, И. К. Колчин, Л. Я. Марголис, Н. Ф. Ермоленко, Авт. свид. СССР 239924 (1969); Бюл. изобр., 1969, № 12.
89. Look Japan., 1970, May 10; Цит. по М. Д. Новолихина, В. Ю. Мокатинский, А. П. Котлобай, Хим. пром., 1972, 871.
90. Chem. Engng., 72, 150 (1965).
91. Eur. Chem. News, 21, 32 (1972).
92. В. И. Лазукин, В. М. Белоусов, М. Я. Рубаник, Укр. хим. ж., 32, 231 (1966).
93. Р. И. Алексеева, П. М. Бидзинова, Т. Г. Алхазов, Ученые записки АЗИНефтехим., 1971, 87.
94. Г. Д. Коловертнов, Кандид. диссерт. Институт катализа, Новосибирск, 1967.
95. В. М. Х. Захтлер, Г. Я. Х. Доргелло, Труды IV Междунар. конгр. по катализу, «Наука», М., 1971, т. I, стр. 255.
96. А. И. Гельштейн, С. С. Строгова, Н. В. Кулькова, Ю. М. Бакши, И. Б. Васильева, Н. Г. Севастьянова, Нефтехимия, 4, 906 (1964).
97. A. M. Bleijenberg, B. R. Lippens, A. C. Schuit, J. Catalysis, 4, 281 (1965).
98. Ph. A. Batist, A. H. M. Kinderen, G. C. A. Schuit, J. Catalysis, 12 (1), 45 (1968).
99. F. Trifiro, P. Centola, J. Pasquon, J. Catalysis, 10, 88 (1968).
100. F. Trifiro, J. Pasquon, J. Catalysis, 12, 412 (1968).
101. K. Tarama, S. Teranishi, Proc. Third Intern. Congr. Catalysis, Amsterdam, 1964, v. 1, p. 282.
102. Г. И. Голодец, Ю. И. Пятницкий, Катализ и катализаторы, Киев, 1968, в. 4, стр. 41.
103. M. Cathala, J. E. Germain, Bull. soc. chim. France, 1970, 4114.
104. M. Cathala, J. E. Germain, Там же, 1971, 2167.
105. C. R. Adams, T. J. Jennings, J. Catalys., 5, 549 (1964).
106. А. И. Гельштейн, Н. В. Кулькова, С. С. Строгова, Ю. М. Бакши, В. Л. Лапидус, И. Б. Васильева, Н. Г. Севастьянова, Научные основы подбора и производства катализаторов, Новосибирск, Изд. СО АН СССР, 1964, стр. 201.
107. Б. В. Суворов, С. Р. Рафиков, ДАН, 113, 355 (1957).
108. Б. В. Суворов, С. Р. Рафиков, Вестн. АН КазССР, 1960, 178.
109. D. J. Hadley, Chem. Ind., 1961, 238.
110. М. А. Далин, Б. Р. Серебряков, В. В. Лобкина, Азерб. хим. ж., 1963, 99.
111. G. Ogata, K. Sakanishi, Tetrahedron, 24, 4881 (1968).
112. А. И. Гельштейн, С. С. Строгова, Н. В. Кулькова, Ю. М. Бакши, А. Б. Васильева, Кинетика и катализ, 6, 1025 (1965).
113. А. П. Горшков, Г. В. Исагулянц, Ю. И. Дербенцев, Л. Я. Марголис, И. К. Колчин, ДАН, 186, 827 (1969).
114. А. П. Горшков, С. Г. Гагарин, И. К. Колчин, Л. Я. Марголис, Нефтехимия, 10, 58 (1970).
115. А. П. Горшков, С. Г. Гагарин, И. К. Колчин, Л. Я. Марголис, Там же, 8, 874 (1968).
116. А. П. Горшков, И. К. Колчин, Л. Я. Марголис, Там же, 10, 259 (1970).
117. А. Н. Орлов, В. И. Лыгин, И. К. Колчин, Кинетика и катализ, 13, 807 (1972).
118. П. Ашмор, Катализ и ингибиравание химических реакций, «Мир», М., 1966, стр. 321.
119. А. Н. Орлов, В. И. Лыгин, И. К. Колчин, Кинетика и катализ, 14, 1228 (1973).
120. I. Toyoshima, J. Horiuchi, J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ., 6, 68 (1958).
121. H. E. Bacon, A. B. Duncan, J. Am. Chem. Soc., 56, 336 (1934).
122. R. Grüssbach, P. Reinhardt, Ztschr. anorg. allgem. Chem., 281, 241 (1955).
123. А. Н. Орлов, В. И. Лыгин, И. К. Колчин, Кинетика и катализ, (в печати).
124. С. Г. Гагарин, А. Н. Орлов, В. И. Лыгин, И. К. Колчин, Там же (в печати).
125. W. M. H. Sachtleber, N. H. De Boer, Proc. Third Intern. Congress on Catalysis, v. 1, Amsterdam, 1964, стр. 240.
126. W. M. H. Sachtleber, Rec. trav. chim., 82, 243 (1963).
127. C. C. McCain, G. Gough, Nature, 198, 989 (1963).
128. Б. Трендел, Хемосорбция, ИЛ, М., 1958.
129. И. И. Мусеев, в Сб. Проблемы кинетики и катализа, т. 13, «Наука», М., 1968, стр. 102.
130. Ж. Уилки, Б. Богданович, Р. Хардт, Усп. химии, 37, 1056 (1968).
131. Л. В. Скалькина, И. К. Колчин, Л. Я. Марголис, Н. Ф. Ермоленко, С. А. Левина, А. Н. Малашевич, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 980.

132. Л. В. Скалкина, И. К. Колчин, Л. Я. Марголис, Н. Ф. Ермоленко, С. А. Левина, Л. Н. Малашевич, Кинетика и катализ, 12, 242 (1971).
133. J. L. Carter, D. J. C. Gates, P. J. Lucchesi, J. J. Elliot, J. Phys. Chem., 70, 1126 (1966).
134. B. D. Flockhart, J. K. Leith, R. C. Pink, J. Catalysis, 9, 45 (1967).
135. Л. Е. Дерлюкова, А. В. Крылова, Л. Я. Марголис, Кинетика и катализ, 8, 421 (1967).
136. О. В. Крылов, Сб. Проблемы кинетики и катализа, «Наука», 1968, т. 13, 141.
137. D. A. Dowden, D. Wells, Proc. 2 Intern. Congr. Catalysis, Paris, 1960, стр. 73.
138. М. Я. Рубаник, К. М. Холященко, А. В. Гершингорина, В. И. Лазукин, Кинетика и катализ, 5, 666 (1964).
139. Л. В. Скалкина, И. К. Колчин, Л. Я. Марголис, Там же, 9, 104 (1968).
140. М. А. Далин, Б. Р. Серебряков, И. К. Колчин, Л. В. Скалкина, Нефтехимия, 9, 76 (1969).
141. F. Wolkenstein, Adv. in Catalysis, N. Y., 1957, т. 9, стр. 807.
142. Окись этилена под ред. О. Н. Дымента, «Химия», М., 1968.
143. J. E. Germain, P. Ramon, Bull. soc. chim. France, 1972, 2042.
144. Л. Я. Марголис, Труды 4-го Междунар. конгр. по катализу, «Наука», М., 1971, т. 1, стр. 225.
145. А. А. Фирсова, Н. Н. Хованская, А. Д. Цыганов, И. П. Суздалев, Л. Я. Марголис, Кинетика и катализ, 12, 792 (1971).
146. G. Rienäcker, Acta Chim. Hungar., 14, 179 (1958).
147. В. В. Поповский, Г. К. Боресков, Кинетика и катализ, 1, 566 (1960).
148. В. С. Музыкантов, В. В. Поповский, Г. К. Боресков, Там же, 2, 386 (1961).
149. В. С. Музыкантов, В. В. Поповский, Г. К. Боресков, Там же, 5, 624 (1964).
150. Л. В. Скалкина, Кандид. диссерт. ИОХ АН СССР, М., 1970.
151. Д. А. Дулин, Р. П. Айрапетова, Е. И. Калабановская, А. Н. Парфенов, С. С. Строева, А. И. Гельбштейн, Кинетика и катализ, 12, 953 (1971).
152. Г. К. Боресков, В. С. Музыкантов, Г. И. Попов, В. В. Поповский, Там же, 10, 1043 (1969).
153. А. И. Гельбштейн, С. С. Строева, Ю. М. Бакши, Ю. Е. Рогинская, Н. В. Кулькова, см. ¹⁴⁴, стр. 251.
154. Г. К. Боресков, В. С. Музыкантов, В. В. Поповский, Кинетика и катализ, 10, 1270 (1969).
155. А. И. Гельбштейн, С. С. Строева, Н. В. Кулькова, Ю. М. Бакши, В. П. Лапидус, Нефтехимия, 5, 118 (1965).
156. Ph. A. Batist, A. H. M. Kinderen, G. C. A. Shuit, J. Catalysis, 12, 45 (1968).
157. А. Н. Карасев, Л. Я. Марголис, Л. С. Поллак, Э. Б. Шлихтер, Методы исследования катализаторов и катализитических реакций, Изд. СО АН СССР, Новосибирск, 1965, т. 1, стр. 409.
158. О. В. Крылов, Катализ неметаллами, «Химия», Л., 1967, стр. 39.
159. М. А. Далин, Б. Р. Серебряков, И. К. Колчин, Л. В. Скалкина, Нефтехимия, 9, 76 (1969).
160. Y. Takashima, S. Ohashi, Bull. Chem. Soc. Japan, 38, 1684 (1965).
161. K. Ono, A. Ito, J. Phys. Soc. Japan, 17, 1012 (1962).
162. В. И. Нефедов, Ж. структ. химия, 7, 549 (1966).
163. Л. В. Скалкина, И. П. Суздалев, И. К. Колчин, Л. Я. Марголис, Кинетика и катализ, 10, 456 (1969).
164. J. L. Callahan, R. K. Graselli, J. Am. Inst. Chem. Eng., 9, 755 (1963).
165. И. К. Колчин, Е. Л. Гальперин, С. С. Бобков, Л. Я. Марголис, Нефтехимия, 4, 919 (1964).
166. К. М. Мухтарев, Х. С. Мамедов, ДАН АзербССР, 20, 27 (1964).
167. I. Zemann, Heidelberg. Beitr. Miner. Petrol., 5, 139 (1956).
168. A. Magneli, B. O. Marinder, Arkiv Kemi, 21, 407 (1964).
169. Л. Я. Ерман, Е. Л. Гальперин, Ж. неорг. химии, 15, 868 (1970).
170. Л. Я. Ерман, Е. Л. Гальперин, И. К. Колчин, К. О. Чернышев, Там же, 9, 2174 (1964).
171. Л. Я. Ерман, Е. Л. Гальперин, Там же, 11, 221 (1966).
172. В. И. Мухтарев, Рентгенометрический определитель минералов, ГОНТИ, М., 1957, стр. 403.
173. R. K. Graselli, J. L. Callahan, J. Catalysis, 14, 93 (1969).
174. Дж. В. Годин, С. С. Мак Кейн, К. С. Портер, см. ¹⁴⁴, стр. 232.
175. G. Bayer, Ber. Deutsch. Keram., 33, 535 (1962).
176. R. Abrahams, J. Chem. Soc., 43, 2583 (1965).
177. F. S. Stone, Adv. in Catalysis, N. Y., 1962, v. 13, стр. 1.
178. М. М. Дубинин, ДАН, 159, 166 (1964).

179. A. Popescu, E. Segal, A. Szabo, Rev. Roum. Chim., 14, 79 (1969).
180. И. К. Колчин, Е. Л. Гальперин, Л. Я. Марголис, С. С. Бобков, Нефтехимия, 5, 573 (1965).
181. Ph. A. Batist, C. G. M. Moesdijk, G. C. A. Schuit, J. Catalysis, 20, 40 (1971).
182. В. А. Ройтер, Г. И. Голодец, Введение в теорию кинетики и катализа, Наукова думка, Киев, 1971, стр. 15.
183. А. А. Баландин, А. И. Кукина, Н. Е. Маленберг, Изв. АН СССР, сер. хим., 1962, 574.
184. K. Kearly, Actes 2 Congr. Inter. Catalyse, Paris, 1962, т. 2, 108.
185. B. Grzybowska, J. Haber, J. Komorek, J. Catalysis, 25, 25 (1972).

НИИ синтетических спиртов и
органических продуктов,
Москва