

УДК 547.21 : 547.31

ОКИСЛИТЕЛЬНОЕ ДЕГИДРИРОВАНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

B. K. Скаченко

Рассмотрен экспериментальный материал и обсуждено современное состояние теории реакций окислительного дегидрирования углеводородов. Рассмотрение охватывает основные разновидности окислительного дегидрирования в зависимости от природы дегидрирующего агента и участия твердой поверхности в процессе. Основное внимание удалено выяснению закономерностей процессов, механизма реакций и природы активной поверхности катализаторов.

Библиография — 196 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

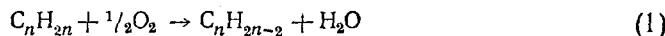
I. Введение	1411
II. Дегидрирование парафиновых углеводородов в газовой фазе	1412
III. Реакции дегидрирования в присутствии твердых катализаторов	1421
IV. Дегидрирование в присутствии твердых акцепторов иодистого водорода	1435

I. ВВЕДЕНИЕ

При окислительном дегидрировании отрыв атома водорода от дегидрируемой молекулы происходит под действием окислителя, связывающего водород в химическое соединение. Наиболее изученными дегидрирующими агентами-окислителями являются кислород и иод, под действием которых водород удаляется из молекулы углеводорода с образованием воды и иодистого водорода соответственно. Окислительному дегидрированию подвергаются углеводороды различных гомологических рядов: парафины, нафтены, алкилароматические и др. Этот процесс принадлежит к числу сравнительно недавно возникших и успешно развивающихся научных направлений. Он дает возможность весьма эффективно получать олефины и диеновые мономеры из более насыщенных углеводородов. Исследование реакций окислительного дегидрирования как новой своеобразной разновидности частичного окисления органических соединений представляет также самостоятельный теоретический интерес.

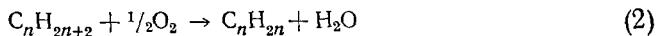
Различные сведения об окислительном дегидрировании имеются в обзорных работах¹⁻⁸. Реакции окислительного дегидрирования являются экзотермическими. Равновесные выходы низших олефинов повышены по сравнению с обычным дегидрированием тех же углеводородов. Дегидрирование олефинов и алкилароматических углеводородов достигается с высокими выходами продуктов и селективностью в присутствии кислорода и твердых катализаторов, а дегидрирование парафинов — в присутствии иода и кислорода или твердых акцепторов иодистого водорода.

Окислительное дегидрирование бутиленов в дивинил (или аналогично изопентенов в изопрен):

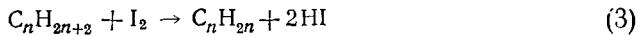


является гетерогенно-катализитической реакцией.

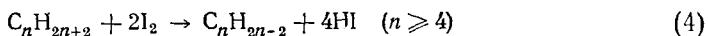
Окисление парафиновых углеводородов кислородом протекает в газовой фазе по радикально-цепному механизму с небольшими выходами олефинов по суммарному уравнению:



Применение иодсодержащих веществ позволяет довольно легко осуществлять дегидрирование парафинов C_4 — C_5 до диолефинов. Иод, израсходованный по реакции:



или



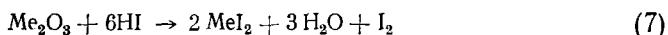
может быть регенерирован путем окисления образующегося иодистого водорода кислородом:



или за счет связывания твердыми акцепторами, например, окислами металлов постоянной валентности:



или переменной валентности:



В последнем случае происходит частичное восстановление окисла с выделением свободного иода. Поглощенный акцептором иод регенерируется кислородом воздуха по реакции:



Известны также твердые контакты, не являющиеся акцепторами HI , и способные значительно ускорять реакции окислительного дегидрирования парафинов в присутствии иода и кислорода. Характер воздействия этих контактов существенно отличается от действия обычных гетерогенных катализаторов.

В настоящее время разрабатываются промышленные процессы получения дивинила окислительным дегидрированием бутиленов в присутствии кислорода и твердых катализаторов и *n*-бутана в присутствии иода, кислорода и твердых акцепторов HI . С помощью окислительного дегидрирования может быть получен с высокими выходами и ряд других ненасыщенных углеводородов.

II. ДЕГИДРИРОВАНИЕ ПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ГАЗОВОЙ ФАЗЕ

1. Превращение углеводородов в присутствии индивидуальных радикалообразующих веществ

а) *Природа добавки и избирательность распада.* На превращение углеводородов существенное влияние оказывают добавки веществ, распадающихся на радикалы или облегчающих возникновение свободных радикалов в реакционной системе. В литературе отмечены факты ускорения реакции распада парафинов добавками кислорода, иода, окиси этилена, окислов азота, сероводорода, брома, азометана, тетраметилэти-

лена, металлалкилов, перекисей и др.⁹⁻²² и замедления распада при давлении окиси азота, олефинов, кислорода, сероводорода, бромистого водорода, амидов, гидридов и боргидридов щелочных металлов и некоторых других веществ^{12, 14, 17, 23-31}.

По современным представлениям, добавки веществ, способствующих образованию свободных радикалов, оказывают двойственное — ускоряющее и замедляющее — влияние на ход превращения. Ускорение реакции связывается с заменой стадии зарождения или продолжения цепи более быстрыми стадиями, протекающими с участием молекулы введенного вещества или радикалов (атомов), образующихся при ее распаде, а замедление реакции — с заменой более активного радикала менее активным или с участием введенной добавки в стадиях обрыва^{17, 32-34}. В зависимости от природы радикалообразующих добавок и условий опыта направление распада углеводородов способно существенно изменяться. Изменение избирательности может быть связано с ускорением или замедлением отдельных стадий суммарного процесса, ведущих к образованию того или иного продукта. В присутствии некоторых веществ (иод, бром, хлор, сероводород, кислород, закись азота) возрастает соотношение продуктов дегидрирования и крекинга *^{10, 15, 21, 35-37}.

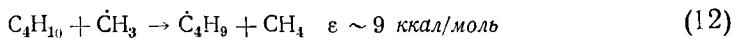
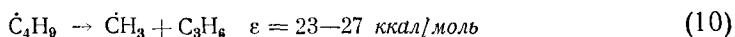
В работе¹³ изучено влияние на превращение бутана добавок иода, кислорода, азотной кислоты и окиси этилена в условиях, обычных для окислительного дегидрирования: 530°, разбавление инертным газом при общем давлении 1 атм. В этих условиях добавки кислорода, иода, окиси этилена и азотной кислоты ускоряют распад *n*-бутана: в отсутствие указанных веществ превращения *n*-бутана не происходит. Основным направлением превращения в присутствии всех указанных радикалообразующих добавок в количестве до ~8% является крекинг.

Исходя из имеющихся сведений об исследованных добавках, можно полагать, что инициирование превращения *n*-бутана происходит по реакции:



где $\text{R} = \text{I}, \text{O}_2$, NO_2 или $\dot{\text{C}}\text{H}_3$, а энергии активации ϵ равны соответственно ~25, 40, 23 или 10 ккал/моль^{17, 19, 38, 39}.

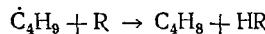
Механизм распада бутил-радикала с образованием продуктов крекинга в присутствии малых количеств добавок остается, по-видимому, таким же, как и в отсутствие этих добавок, о чем свидетельствует близкий состав продуктов распада. Продукты крекинга образуются путем мономолекулярного распада бутил-радикала и взаимодействия низших алкил-радикалов с исходной молекулой:



При введении значительно больших количеств добавок (до 15—30%) наблюдаются различия в направлении превращения в зависимости от природы радикалообразующего вещества, что указывает на взаимодействие бутил-радикала с введенной добавкой. В присутствии иода происходит дегидрирование, а в присутствии тех же количеств остальных соединений образуются продукты крекинга.

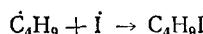
* Под крекингом в настоящей работе имеется в виду распад углеводорода с разрывом связи $\text{C}-\text{C}$.

Из приведенных величин энергии активации реакции (9) отрыва атома водорода видно, что дегидрирующее действие введенных добавок не связано с их активностью по отношению к отрыву атома водорода. Очевидно, образование больших количеств олефина происходит не по реакции отрыва атома водорода активной частицей от алкил-радикала:

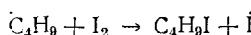


а по реакциям присоединения между ними.

Таким образом, дегидрирующее действие иода связано со свойствами промежуточных соединений, образующихся в процессе взаимодействия между алкил-радикалом и добавкой. Взаимодействие бутил-радикала с иодом:



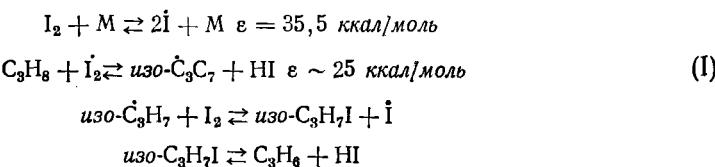
или



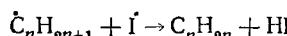
приводит к образованию алкилиодидов, легко распадающихся при температуре ниже 300° с образованием олефина и HI или олефина, парафина и иода^{40, 41}.

Из приведенных данных вытекает общий, по-видимому, принцип действия эффективных дегидрирующих агентов — радикалообразующих веществ: дегидрирующее влияние радикалообразующих веществ обусловлено их способностью образовывать с алкил-радикалами соединения, легко распадающиеся на олефины.

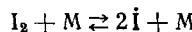
б) *Дегидрирование в присутствии иода.* Превращение парафиновых углеводородов в олефины по реакции (3) при температурах ~300° по данным Бенсона происходит через взаимодействие алкил-радикала с молекулой иода и распад образующегося при этом иодида. Например, для дегидрирования пропана до пропилена³⁸ можно записать:

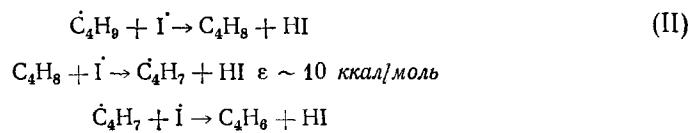


Механизм дегидрирования парафинов с длиной цепи $C \geq 4$ (реакция (4)) рассмотрен Рейли и сотр.¹⁵. При температурах ~300° дегидрирование парафинов в моноолефины, согласно¹⁵, как и в схемах Бенсона, происходит через образование и распад промежуточных иодсодержащих соединений. При более высоких температурах (500°) концентрация атомарного иода сильно возрастает, и предпочтительным, по мнению авторов¹⁵, становится образование олефинов путем непосредственного отрыва атомом иода второго атома водорода:



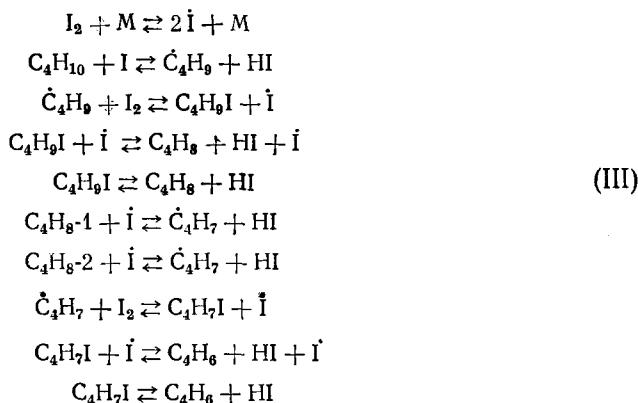
Дегидрирование моноолефина в диолефин, согласно¹⁵, происходит аналогично дегидрированию парафина в моноолефин. Для *n*-бутана схема включает реакции:





Однако приведенные выше данные по сопоставлению превращения *n*-бутана в присутствии иода и других радикалообразующих веществ не согласуются с предположением об образовании олефинов без промежуточного иодида. Промежуточное образование иодидов подтверждается также опытами по распаду последних в условиях дегидрирования⁴¹.

Более полная схема дегидрирования *n*-бутана предложена Чеховым, Цайлингольдом и Иоффе⁴²:

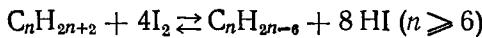


которая, в согласии со схемой (I), содержит стадии образования иодидов и, согласно (II), стадии образования промежуточных бутиленов. Схема (III) приводит к уравнению для скорости расходования *n*-бутана, близкому к полученному экспериментальному уравнению

$$\omega = k [C_4H_{10}] [I_2]^{1/2} / (1 + \beta),$$

где β характеризует обратимость реакции. Энергия активации реакции при 380—535° составляет 43 ккал/моль⁴³.

Преобладающими продуктами реакции высших парафинов с иодом являются ароматические углеводороды:



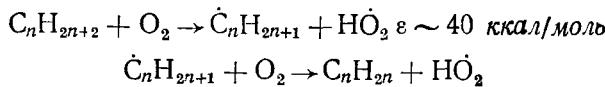
По аналогии с катализитической дегидроциклизацией и с окислительным дегидрированием низших парафинов в диолефины можно предположить⁴⁴, что ароматизация парафинов $C_{\geq 6}$ протекает через последовательные стадии:

Парафин \rightarrow моноолефин \rightarrow диен \rightarrow триен \rightarrow циклогексадиен \rightarrow ароматический углеводород

в) *Превращение парафиновых углеводородов в присутствии кислорода*. Одним из продуктов высокотемпературного окисления парафинов кислородом является олефин с тем же числом атомов углерода. Однако выходы продуктов дегидрирования являются небольшими. Основным направлением реакции является крекинг, а при значительных концентрациях кислорода — также и полное окисление.

В настоящее время большинством авторов принимается механизм образования олефинов по реакции (2) путем последовательного отрыва

двух атомов водорода от молекулы парафина⁴⁵⁻⁵¹:



Эплби и сотр.¹⁰ предложили схему превращения *n*-бутана в присутствии кислорода, согласно которой образование продуктов крекинга происходит путем мономолекулярного распада бутил-радикала (10) — (13). Схема включает стадии образования бутилена, а также стадии продолжения и обрыва цепей с участием радикала HO₂:

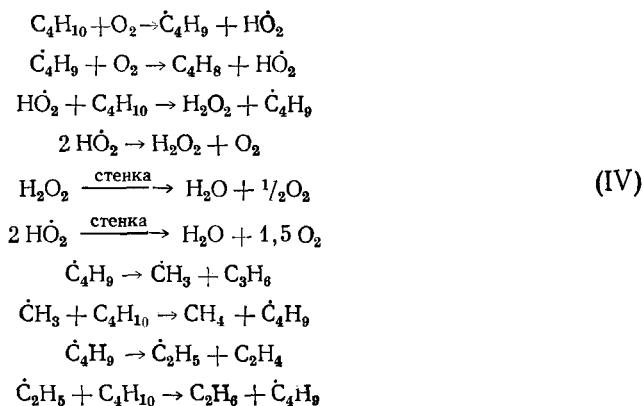
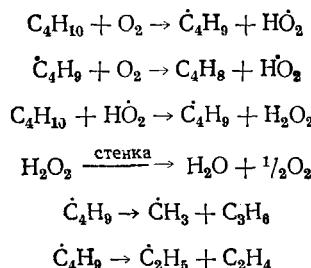


Схема (IV) приводит к кинетическому уравнению полуторного порядка по бутану и половинного — по кислороду, что соответствует экспериментальным данным при небольших добавках кислорода. Однако схема (IV) не согласуется с кинетическими уравнениями для соотношений кислород/бутан $> 0,08 - 0,1$, которые в этих условиях имеют более высокие порядки по бутану и кислороду⁵¹. Кроме того, схема (IV) не содержит реакций с участием присутствующего в реакционной системе углеводород — кислород активного радикала OH (энергия активации отрыва радикалом OH атома водорода от молекулы *n*-бутана должна быть не более 8 ккал/моль), а также не включает реакций с образованием продуктов глубокого окисления. С увеличением концентрации кислорода становится более существенным взаимодействие его с бутил-радикалами. Предложенная нами⁵¹ схема образования продуктов крекинга и глубокого окисления *n*-бутана, в отличие от схемы (IV), включает реакции образования, изомеризации и распада перекисных радикалов, стадии продолжения цепи с участием радикала OH и мономолекулярного обрыва OH, а также суммарную реакцию окисления формальдегида:



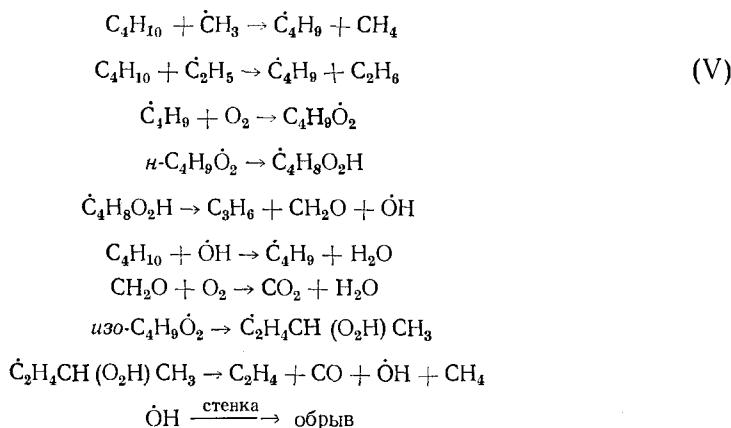
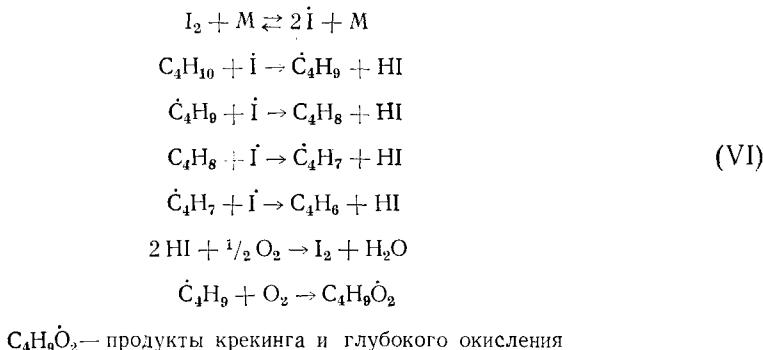


Схема (V) приводит к кинетическим уравнениям крекинга и глубокого окисления, имеющим второй порядок по бутану и первый — по кислороду, что согласуется с экспериментальными данными.

2. Дегидрирование парафиновых углеводородов в присутствии иода и кислорода

Дегидрирование парафинов в совместном присутствии иода и кислорода впервые исследовано Рейли и сотр.¹⁵, которые пришли к выводу, что роль кислорода состоит в регенерации иода по реакции (5). Авторами предложена схема реакций для температуры 500°:



Однако дальнейшие исследования показали, что роль кислорода не ограничивается участием в реакции окисления иодистого водорода (5)^{1, 52, 53}. Роль кислорода и иода зависит от концентрационных соотношений реагентов. При концентрациях, близких к условиям работы¹⁵ (соотношение иод/углеводород порядка эквимолярного, количество кислорода намного меньше, чем иода) кислород реагирует в основном с иодистым водородом, так как энергия разрыва связи Н—I (71,3 ккал/моль) значительно меньше, чем связи С—Н в парафинах (89—95 ккал/моль).

При уменьшении количества иода в системе и увеличении концентрации кислорода одной из функций последнего становится генерирование активных радикалов ОН, СН₃ и др., как это имеет место в случае превращения *n*-бутана без иода (см. выше). Расчет по кинетическому уравнению теории соударений при допущении одинаковости предэкспоненциальных множителей показывает, что скорости реакций отрыва ато-

ма водорода молекулой кислорода:



и атомом иода:



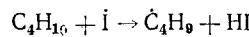
при температурах $\sim 500^\circ$ будут соизмеримы, если концентрация атомарного иода в $\sim 10^4$ раз меньше, чем молекулярного кислорода:

$$\frac{w_0}{w_i} = \frac{a_0 e^{-40/RT} [\text{C}_4\text{H}_{10}] [\text{O}_2]}{a_i e^{-25/RT} [\text{C}_4\text{H}_{10}] [\text{I}]} \sim 10^{-4} \frac{[\text{O}_2]}{[\text{I}]}$$

Такое соотношение между w_0 и w_i может иметь место при избытке кислорода на 1—2 порядка по отношению к молекулярному иоду, так как равновесная степень диссоциации молекул иода на атомы при 530°C равна $\sim 10^{-2}$, а в условиях реагирующей системы это равновесие, по-видимому, не достигается.

Соизмеримость величин w_0 и w_i фактически означает преобладающую роль кислорода в образовании алкил-радикалов, так как при реакциях кислорода с углеводородом образуются в значительном количестве более активные частицы, чем иод и кислород (OH , HO_2 , CH_3 и др.). Этот вывод подтверждается кинетическими данными по превращению *n*-бутана в присутствии эквимолярных количеств кислорода и небольших добавок иода^{52—54}.

Роль иода при его небольших добавках состоит главным образом в участии в стадиях, определяющих избирательность превращения, т. е. в стадиях не возникновения, а дальнейшего превращения бутил-радикалов. На это указывает, в частности, то, что добавки иода до $\sim 7\%$ по отношению к бутану увеличивают долю продуктов дегидрирования, но мало влияют на степень превращения углеводорода^{53, 55}. Кроме участия в образовании продуктов дегидрирования, роль иода состоит в ингибировании крекинга, которое может происходить вследствие замены активных радикалов менее активными частицами, например, замены алкильного или гидроксильного радикалов атомами иода¹⁸. При более значительных количествах введенного в систему иода начинает играть все возрастающую роль реакция атомарного иода с исходным бутаном:



вследствие чего скорость превращения бутана увеличивается.

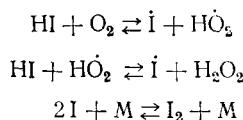
Указанные соображения можно отнести и к дальнейшим двум стадиям отрыва водорода: от молекулы бутилена и от бутенил-радикала. Известно, что бутилен в присутствии кислорода при высоких температурах окисляется со значительными степенями превращения, первая стадия которого состоит в образовании бутенил-радикала⁹, причем в отсутствие иода или специальных катализаторов, например, молибдата висмута (см. ниже), не образуется значительных количеств дивинила.

О механизме реакции регенерации иода кислородом (5) до последнего времени было мало данных. При разработке схемы механизма дегидрирования бутана в присутствии иода и кислорода (см. ниже) мы предположили радикальную стадию окисления HI :



энергию активации которой оценивали как приблизительно равную тепловому эффекту (~ 20 ккал/моль).

Недавно была предложена следующая схема окисления иодистого водорода при температурах 100—200°⁵⁶:



Энергия активации оказалась близкой к 20 ккал/моль. Реакция тормозится продуктом — иодом.

На основании заключений о роли отдельных реагентов, а также о промежуточном образовании иодидов и бутиленов^{12, 41} нами предложена схема дегидрирования *n*-бутана в дивинил в присутствии кислорода и иода для небольших отношений иод/кислород^{52, 53}:

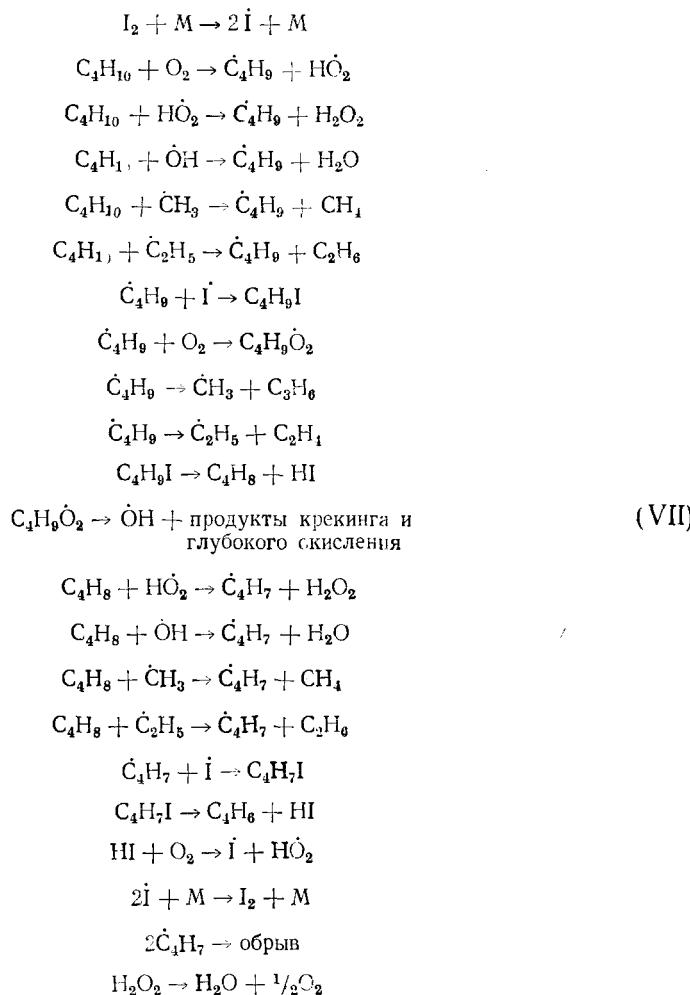
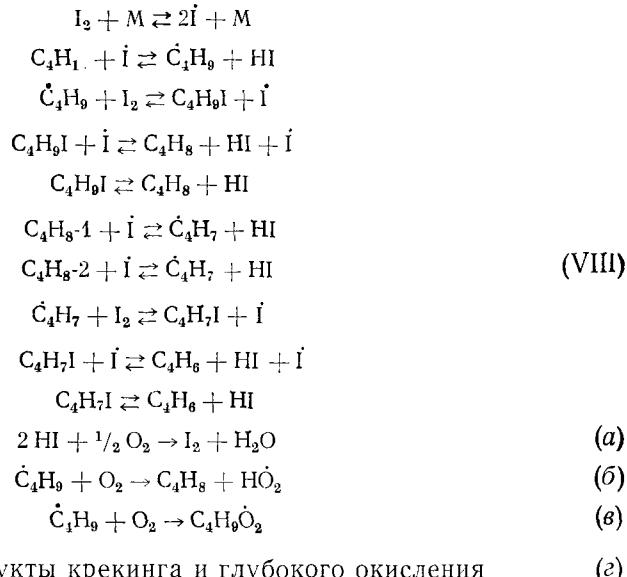


Схема (VII) при допущении состояния стационарности приводит к уравнению для скорости дегидрирования *n*-бутана в дивинил, близкому к уравнению, полученному экспериментально для небольших степеней превращения:

$$w = k [\text{C}_4\text{H}_{10}]^{0.4} [\text{I}_2]^{0.6} [\text{O}_2]^{0.4}$$

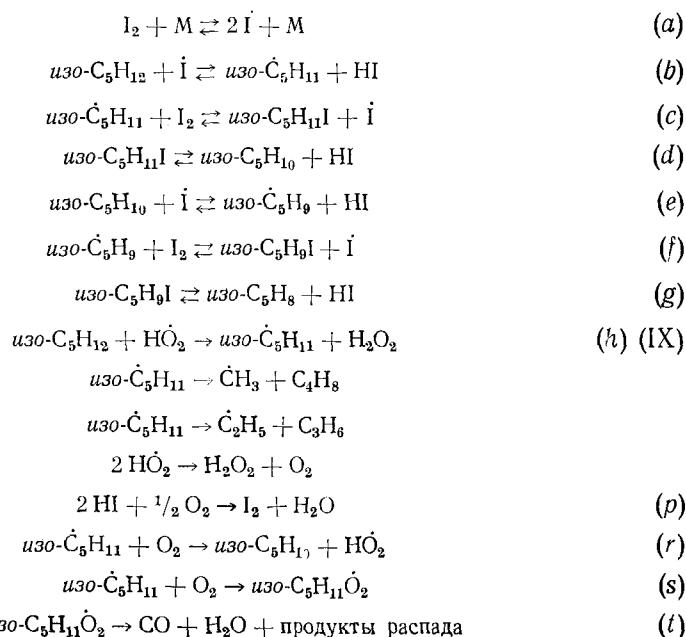
и к величине энергии активации, близкой к экспериментальной (около 35 ккал/моль).

Схема механизма дегидрирования *n*-бутана в присутствии иода и кислорода предложена также^{42, 57} Чеховым и др. Она включает, кроме стадий, составляющих схему (III) в отсутствие кислорода, также стадии с участием последнего:



Роль кислорода, согласно схеме (VIII), состоит, помимо стадий (b), (c) и (d), имеющихся и в схеме (VI), в отрыве атома водорода от бутил-радикала (b).

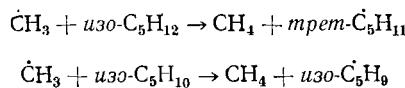
Адельсон, Веденеев и сотр.⁵⁸ предложили следующую схему превращения изопентана в присутствии иода и кислорода



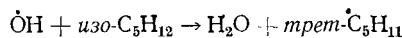
Стадии дегидрирования изопентана в изопентены (*a*) — (*d*) аналогичны дегидрированию пропана по схеме Бенсона (I), а стадии дегидрирования изопентенов в изопрен (*e*)—(*g*) — аналогичны дегидрированию изопентана в изопентен. Роль кислорода, помимо реакций, представленных в предыдущей схеме или аналогичных им ((*p*) — (*t*)), состоит в участии кислородсодержащего радикала HO_2 в образовании бутил-радикалов (*h*).

Каждая из трех последних схем окислительного дегидрирования парафинов C_4 — C_5 в присутствии иода и кислорода (VII) — (IX) при надлежащем разумном подборе констант элементарных стадий может дать удовлетворительное количественное совпадение с экспериментальными скоростями реакций^{54, 57, 58}. Тем не менее, ни одна из них не может претендовать на полноту. Так, в схеме (VIII) единственной реакцией кислорода, кроме регенерации иода и образования побочных продуктов, является отрыв атома водорода от бутильного радикала. Однако эта стадия в присутствии иода, гораздо более избирательного к дегидрированию, чем кислород, вряд ли играет существенную роль. Напротив, реакции наиболее активных радикалов — OH , $\dot{\text{CH}}_3$, C_2H_5 , HO_2 — в схеме не учтены. Поэтому применимость схемы (VIII) к превращению в присутствии больших количеств кислорода мало вероятна. В схеме (IX) дегидрирования изопентана участие кислорода представлено большим числом реакций. Однако эта схема также не содержит реакций продолжения цепи с участием низших алкильных или гидроксильных радикалов. В ранее опубликованной нашей схеме (VII) превращения бутана в присутствии кислорода и сравнительно небольших добавок иода, представлены реакции кислородсодержащих и низших алкильных радикалов с молекулами углеводородов. Однако в ней отсутствуют некоторые реакции с участием иода, имеющиеся в других схемах: взаимодействие атомарного иода с молекулами углеводородов и углеводородных радикалов — с молекулярным иодом.

В более поздних работах Адельсон и сотр.^{59, 60} ввели в схему (IX) еще ряд реакций, в частности, взаимодействие молекул углеводородов с метил-радикалом:



и изопентана с гидроксил-радикалом:



Однако для построения достаточно полной детальной схемы механизма превращения в этой чрезвычайно сложной системе, подверженной к тому же влиянию поверхности (о чем будет речь ниже), необходимы дальнейшие исследования, и прежде всего уточнение кинетических данных об элементарных стадиях процесса дегидрирования и сопутствующих реакций.

III. РЕАКЦИИ ДЕГИДРИРОВАНИЯ В ПРИСУТСТВИИ ТВЕРДЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

1. Дегидрирование олефинов в присутствии кислорода

а) *Некоторые экспериментальные данные.* Сведения о химическом составе катализаторов окислительного дегидрирования олефинов в присутствии кислорода (1) и выходах продуктов приведены в опубликован-

ных ранее обзорах^{1, 8, 61}. Высокие выходы дивинила и изопрена получены на многих катализаторах различного состава. Большинство из них (висмут-молибденовый, сурьмяно-оловянный и др.) были известны ранее как катализаторы неполного окисления. Однако некоторые катализаторы окислительного дегидрирования олефинов близки по составу к катализаторам обычного дегидрирования (например, смешанный фосфат никеля, кальция и хрома).

Гетерогенно-катализитическому окислительному дегидрированию в присутствии кислорода подвергаются также алкилароматические углеводороды; однако оптимальными для них являются катализаторы иного состава, чем для дегидрирования олефинов. Обращают на себя внимание высокие выходы стирола при дегидрировании этилбензола в присутствии окиси алюминия⁶².

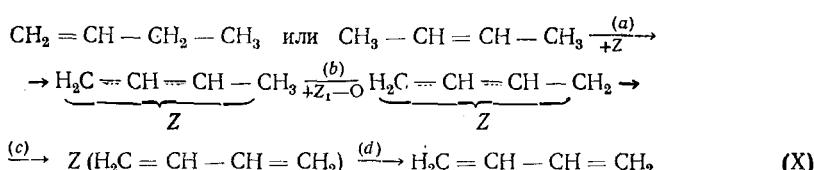
Из бинарных систем вида MoO_3 — окисел элемента главной подгруппы V группы (висмут, мышьяк, фосфор и сурьма), нанесенных на $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, наиболее активен молибден-висмутовый катализатор⁶³. Оптимальный состав такого катализатора без носителя или на носителях для дегидрирования олефинов $\text{C}_4\text{-C}_5$ лежит в пределах отношения $\text{Bi} : \text{Mo} = 0,5 - 2$ ⁶⁴⁻⁶⁹. Из катализаторов состава $\text{M}_m\text{O}_n\text{-Sb}_2\text{O}_4$ (где $\text{M} = \text{Fe, Sn, Mn, V, Cr, Ni, Co}$ или Cu) наилучшими показателями в дегидрировании бутилена характеризуется $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-Sb}_2\text{O}_4$ (атомное соотношение $1/_{16} \leq \text{Fe/Sb} \leq 1/_{4}$)⁷⁰, затем $\text{SnO}_2\text{-Sb}_2\text{O}_4$ (оптимальный состав $1/_{4} \leq \text{Sn/Sb} \leq 1/_{1}$)⁷¹⁻⁷³. На висмут-молибденовом катализаторе скорость дегидрирования бутена-1 выше, чем бутена-2^{74, 75}, а 3-метилбутена-1 — выше, чем остальных двух изомеров изопентена^{76, 77}. При 386° на катализаторе с атомным отношением $\text{Mo} : \text{Bi} = 1$ скорости дегидрирования 3-метилбутена-1,2-метилбутена-2 и 2-метилбутена-1 относятся как $4,3 : 1,2 : 1$ ⁷⁷.

Зависимость реакционной способности олефинов от их молекулярного строения на других катализаторах изучена сравнительно мало, однако ясно, что она может существенно отличаться от таковой на висмут-молибденовом катализаторе. Так, на железо-цинк-хромовом катализаторе выходы изопрена при дегидрировании изопентенов уменьшаются в ряду: 2-метилбутен-2 > 2-метилбутен-1 > 3-метилбутен-1⁷⁸. В том же ряду уменьшается реакционная способность изомеров изопентена на фосфорной кислоте, нанесенной на силикагель⁷⁹.

На висмут-молибденовом катализаторе в достаточно широкой области концентраций и условий опыта наблюдается нулевой порядок реакции по кислороду и близкий к первому порядок поmonoолефинам⁸⁰⁻⁸². Нулевой порядок по кислороду имеет место при увеличении концентрации кислорода выше некоторой предельной величины, обычно значительно меньшей, чем концентрация углеводорода. Нулевой порядок по кислороду наблюдается также на железо-хром-цинковом и фосфорнокислотном катализаторах^{83, 84}, но не обнаруживается на железо-сурьмяных и сурьмяно-оловянных катализаторах даже при концентрациях кислорода, в десятки раз превышающих концентрации олефина. Для этих катализаторов при небольших концентрациях продуктов имеют место порядки, близкие к $1/2$ по monoолефину и кислороду⁸⁵.

При понижении температуры от 420 до 350° кажущаяся энергия активации дегидрирования бутена-1 на висмут-молибденовом катализаторе в циркуляционном реакторе возрастает от 11 до 36 ккал/моль⁸⁶, что связывают с торможением реакции дивинилом⁸⁷. Дегидрирование на этих катализаторах тормозится добавками воды и непредельных карбонильных соединений^{88, 89}, что так же как и отравление дивинилом может быть связано с блокированием активных центров.

б) *Механизм дегидрирования*. В настящее время принято рассматривать окислительное дегидрированиеmonoолефинов как реакцию, аналогичную реакциям аллильного окисления: окислению пропилена в акролеин и окислительному аммонолизу^{66, 87, 93-92}. По схеме Адамса и Дженнингса⁹³, окислительное дегидрирование на висмут-молибденовом катализаторе протекает через промежуточный аллильный комплекс, например:



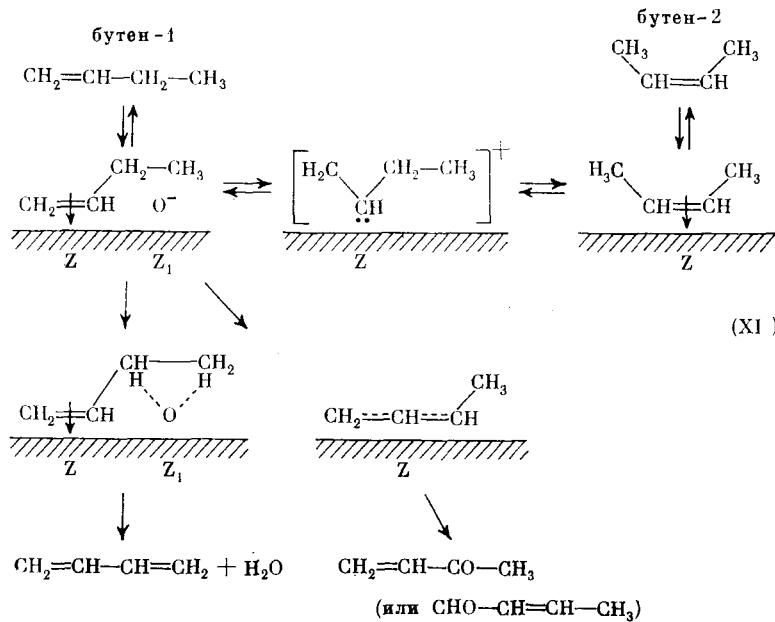
Лимитирующей стадией считают диссоциативную адсорбцию исходного олефина.

По данным Марголис и Крылова^{92, 94}, которые также трактуют окислительное дегидрирование как реакцию, аналогичную аллильному окислению, стадия взаимодействия между поверхностным углеводородным радикалом и адсорбированным кислородом (b) является более сложной, чем это представлено в схеме (X) и включает образование промежуточного положительно заряженного углеводород-кислородного комплекса, содержащего избыток атомов углерода по сравнению с атомами кислорода. Лимитирующей стадией дегидрирования принимается образование углеводород-кислородного комплекса.

Однако аналогия между окислением пропилена в акролеин и окислительным дегидрированием бутиленов наблюдается не во всех случаях. Об этом говорит ряд фактов. Имеются катализаторы, на которых хорошо идет окисление пропилена в акролеин и окислительный аммонолиз, но лишь в слабой степени — окислительное дегидрирование (например, закись меди⁹⁵, ванадий-молибденовый катализатор⁹⁶). Другие катализаторы, наоборот, в большей или меньшей степени активны для окислительного дегидрирования, но на них не происходит аллильного окисления (железо-цинк-хромовый, сурьмяно-хромовый⁹⁷, окись меди⁹⁸, марганец-молибденовый, ванадий-висмутовый и др.⁹⁹). Даже на висмут-молибденовых катализаторах проявляется лишь частичное соответствие катализитической активности к реакциям окислительного дегидрирования и к реакциям окисления в акролеин. Так, для первой реакции наиболее активна β -фаза, в то время, как для второй — α - или γ -фаза⁹⁹. При окислительном дегидрировании бутиленов в продукте содержатся в небольших количествах метилвинилкетон и крогоновый альдегид, которые следует рассматривать как ближайшие аналоги акролеина, образующиеся по аллильному механизму. Однако относительные выходы дивинила и непредельных карбонильных продуктов на одном и том же катализаторе для разных изомеров бутилена сильно различаются между собой¹⁰⁰. При окислении изомеров изоамилена ряды реакционной способности по непредельным карбонильным соединениям и изопрену не совпадают между собою. Так, например, скорость парциального окисления на Cu_2O уменьшается в ряду: 2-метилбутен-1 > 2-метилбутен-2 \geq 3-метилбутен-1, в то время, как для окисленного дегидрирования на таком же катализаторе скорость уменьшается в ряду: 3-метилбутен-1 > 2-метилбутен-1 > 2-метилбутен 2⁹⁵.

Алхазовым и сотр.¹⁰¹ предложена схема окислительного дегидрирования бутиленов с промежуточным образованием поверхностного бутиленового π -комплекса; аллильный комплекс рассматривается, как проме-

жуточное соединение продуктов, содержащих карбонильную группу:



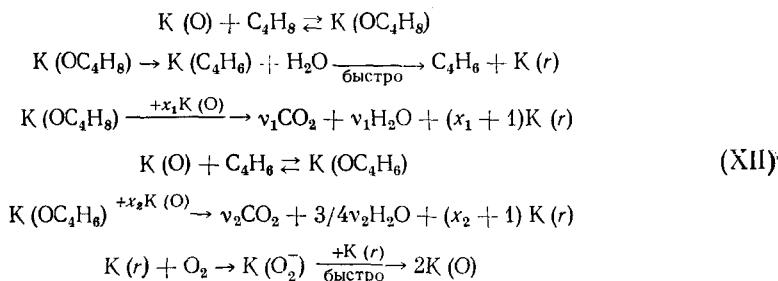
Согласно схеме (XI), дегидрирование бутена-2 может произойти только после предварительной изомеризации в бутен-1. Поэтому схему (XI) трудно применить к тем катализаторам (железо-сурьмяный¹⁰², урано-сурьмяный¹⁰³), на которых протекает дегидрирование бутена-2, но не происходит изомеризации бутиленов.

Имеющиеся данные заставляют предполагать, что окислительное дегидрированиеmonoолефинов может протекать по различным механизмам. Одним из проявлений этой особенности является, вероятно, зависимость относительной реакционной способности изомеров изоамилена от химического состава катализатора. Различия в механизме могут заключаться в образовании различных промежуточных поверхностных соединений. Так, на CuO скорость окислительного дегидрирования 2-метилбутена-1 и 2-метилбутена-2 практически не зависит от добавления других monoолефинов (пентена-1 или 3-метилбутена-1), т. е. углеводороды не конкурируют за адсорбцию⁹⁸. Это указывает на то, что на CuO реакция дегидрирования минует стадию хемосорбции изопентенов. На железо-цинк-хромовом катализаторе не обнаружено предкатализитического эффекта усиления адсорбции бутиленов под влиянием адсорбции кислорода. Такой эффект, указывающий на образование кислород-углеводородного комплекса, наблюдался на других катализаторах окислительного дегидрирования бутиленов (молибден-висмутовом, сурьмяно-оловянном, сурьмяно-хромовом). Это означает, по мнению авторов⁹⁷, что на железо-цинк-хромовом катализаторе, в отличие от других катализаторов, кислород не взаимодействует с молекулой бутилена, и его роль заключается в окислении отщепляющегося от бутилена водорода. Таким же, возможно, является и механизм окислительного дегидрирования бутиленов на палладии¹⁰⁴.

В процессе реакции окислительного дегидрирования на висмут-молибденовом катализаторе расходуется кислород решетки катализатора. При этом происходит частичное восстановление высших окислов висмута и молибдена в низшие. Активная окисленная форма катализатора под-

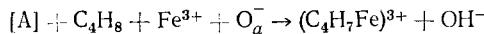
держивается за счет кислорода из газовой фазы. Реакции дегидрирования и восстановления катализатора протекают со сравнимыми скоростями¹⁰⁵. Таким образом, скорость суммарного процесса окислительного дегидрирования в определенных пределах концентраций определяется скоростью восстановления, которая имеет первый порядок по бутену и нулевой по кислороду. Аналогичные результаты, указывающие на протекание окислительного дегидрирования бутена-1 через попеременное окисление и восстановление, получены на сурьмяно-оловянном¹⁰⁶ и железо-сурьмяном¹⁰⁷ катализаторах. С повышением степени восстановления, скорость восстановления быстро уменьшается, а окисления — увеличивается. Стационарному протеканию процесса соответствует поверхность железо-сурьмянного катализатора, восстановленная примерно на 55%¹⁰⁷.

Окислительно-восстановительный механизм превращения бутиленов, включающий побочные и вторичные реакции, может быть представлен схемой (Боресков и сотр.¹⁰²):



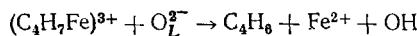
где K(O) и K(r) — соответственно окисленное и восстановленное места поверхности катализатора, x_1 и x_2 — коэффициенты, v_1 и v_2 — стехиометрические коэффициенты. Более глубокое взаимодействие углеводородной молекулы с поверхностью катализатора, чем образование промежуточного поверхностного бутилена, в схеме (XII) не рассматривается. При допущении однородности поверхности и отсутствия взаимного влияния между адсорбированными частицами, но без предположения о достижении адсорбционного равновесия и о наличии лимитирующей стадии схема (XII) приводит к кинетическому уравнению для суммарного превращения бутена с порядком, равным $1/2$ по бутилену и кислороду, которое согласуется с результатами эксперимента. Окислительно-восстановительный механизм с попеременным окислением и восстановлением очевидно не может иметь места на таких катализаторах, как Al_2O_3 , в силу самой природы этого контакта.

На шпинельном цинк-хром-ферритном катализаторе окислительное дегидрирование также происходит без участия кислорода решетки. В процессе превращения катализатор не восстанавливается. Об этом говорит тот факт, что в отсутствие кислорода выход дивинила очень мал. Он составляет не более нескольких процентов от выхода в присутствии кислорода и падает до нуля после расходования одного-двух монослоев кислорода¹⁰⁸. Согласно предлагаемой авторами¹⁰⁸ схеме превращения бутилена на цинк-хром-ферритном катализаторе, отрыв первого атома водорода происходит на активном центре — катионе трехвалентного железа при участии адсорбированного кислорода:

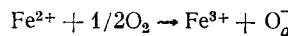
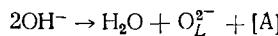


а в отрыве следующего атома водорода принимает участие кислород:

решетки:



Здесь $[A]$ — анионная вакансия, связанная с Fe^{3+} , O_a^{2-} — адсорбированный радикал кислорода, O_L^{2-} — кислород решетки. Вступивший в реакцию кислород регенерируется по реакциям:



Боресков и сотр.¹⁰⁹ наблюдали на одном и том же образце окисно-железного катализатора протекание реакции дегидрирования по различным механизмам, один из которых был окислительно-восстановительным. В зависимости от содержания кислорода в реакционной смеси стационарно работающий катализатор представляет собой магнетит, на котором идет окислительно-восстановительная реакция, или $\alpha\text{-Fe}_2O_3$, на котором механизм дегидрирования отличен от окислительно-восстановительного.

в) *Природа активной поверхности катализаторов.* Во многих случаях наблюдается параллелизм каталитического действия в реакциях окисления пропилена в акролеин, окислительного аммонолиза и окислительного дегидрирования олефинов. Например на висмут-молибденовых или сурьмяно-оловянных катализаторах хорошо идут все три реакции. Оптимальные составы висмут-молибденового катализатора для этих реакций близки между собой. Однако, как отмечено выше, нередко активности катализаторов по отношению к указанным реакциям не соответствуют друг другу.

Данные о влиянии химического состава на каталитические свойства согласуются с предположением о возможности протекания окислительного дегидрирования олефинов по разным механизмам, один из которых аналогичен аллильному окислению. В таком случае реакции окислительного дегидрирования могут происходить, по-видимому, как на активных центрах парциального окисления, так и на центрах, отличных от них.

Наблюдаются корреляции между каталитическими свойствами и физико-химическими характеристиками, связанными с подвижностью кислорода решетки и прочностью удерживания поверхностью адсорбированного углеводорода. Для характеристики подвижности кислорода использовались такие параметры, как восстанавливаемость катализаторов^{105, 110}, диффузия глубинного кислорода решетки к поверхности катализатора¹¹¹, энергии активации изотопного обмена кислорода решетки с меченным молекулярным кислородом⁶⁶ и, наконец, величины энергии связи кислорода с поверхностью катализатора, вычисленные из тепловых эффектов окисления и восстановления катализатора¹¹² или из данных по термодесорбции кислорода с поверхности катализатора¹¹³. Наиболее важный вывод, сделанный в этих работах, состоит в том, что для избирательного окисления подвижность кислорода должна иметь определенную оптимальную величину. При малой подвижности кислорода катализатор неактивен, а при слишком большой подвижности образуются продукты полного окисления углеводорода.

Находящийся на поверхности катализатора кислород, как правило, неоднороден по прочности своей связи с поверхностью; от прочности этой связи зависит активность и избирательность каталитического действия^{112, 114}. Так, удаление 10—12% монослоя кислорода с поверхности кальций-никель-фосфатного катализатора приводит к уменьшению степени превращения бутилена и повышению селективности по дивинилу¹¹⁵.

По данным¹¹³, слабо связанный кислород, вступающий в реакции полного окисления, имеет в различных катализаторах энергии связи 4—9 ккал/моль. В то же время на висмут-молибденовом и железо-сурьмяном катализаторах окислительного дегидрирования энергетический спектр поверхностного кислорода лежит в области выше 61 ккал/моль.

Зависимость между катализитическими свойствами и прочностью связи углеводорода с поверхностью проявляется в корреляциях между реакционной способностью и потенциалами ионизации^{77, 78}. Так как адсорбированные формы углеводородов заряжены, потенциалы ионизации можно считать мерой адсорбционной способности углеводородов на поверхности катализатора. На висмут-молибденовом и сурьмяно-оловянном катализаторах реакционная способность возрастает, а на катализаторах с окислами железа — уменьшается с увеличением потенциала ионизации⁷⁸.

В работе¹⁰¹ сопоставляли катализитические свойства индивидуальных окислов и смешанных катализаторов, приготовленных на их основе. Активностью к окислительному дегидрированию бутиленов обладали системы, составленные из смеси окислов, один из которых был умеренно активен по отношению к глубокому окислению (окислы висмута, олова, марганца, индия), а второй — активен к изомеризации 1- в 2-бутины (окислы молибдена, вольфрама, сурьмы, фосфора). Способность катализатора к изомеризации, по-видимому, в определенной мере отражает оптимальную энергию связи олефина с катализатором.

О природе активных центров, ответственных за хемосорбцию и катализ в реакциях окислительного дегидрирования, имеется еще мало данных. Наиболее активными катализаторами неполного окисления являются смешанные окислы с определенным соотношением катионов (например, $\text{Bi:Mo}=2:1\div1:2$). Отсюда вытекает предположение о том, что для аллильного окисления необходимо наличие в катализаторе дублета, состоящего из двух разнородных ионов, на одном из которых происходит адсорбция углеводорода, а на другом — кислорода^{94, 116—118}. В пользу наличия парных центров в катализаторах окисления говорит тот факт, что при высоких разбавлениях окисла переходного металла окислом непереходного металла (до концентраций переходного металла порядка 1% и ниже) катализитическая активность уменьшается, в отличие, например, от катализаторов обычного дегидрирования, активность которых при таком же разбавлении возрастает⁹⁴.

Были выдвинуты различные предположения о месте адсорбции и характере связи между углеводородом и поверхностью катализатора аллильного окисления. Аллильная группа, по мнению Захтлера и Де Бура^{110, 119}, удерживается на поверхности за счет образования σ -связи, углерод — кислород между одним из атомов углерода и поверхностным ионом кислорода. Другие авторы¹⁰⁵ считают предпочтительным допущение о связывании аллильной группы с ионом переходного металла за счет образования π -комплекса, в то время как атом водорода связывается с кислородным атомом. Если адсорбция углеводорода происходит на ионах металла, то катионами, удерживающими углеводород, в висмут-молибденовых катализаторах могут быть Mo^{6+} ^{94, 105} или Bi^{3+} ^{116, 120}.

В общем случае наличие разноименных катионов не является обязательным условием для осуществления окислительного дегидрирования олефинов. Об этом свидетельствует протекание дегидрирования на таких контактах, как силикагель или фосфорная кислота на носителях^{79, 121}, а также возможность протекания реакции по ударному механизму между адсорбированным кислородом и молекулой олефина из газовой фазы (CuO , см. выше).

Оптимальная прочность связи кислорода с поверхностью достигается при определенной структуре решетки. Предполагают, что такую структуру могут образовывать ионы кислорода, связанные с катионами двойной связью¹²²⁻¹²⁵. В пользу такого предположения говорят корреляции между селективностью и количеством или прочностью двойных связей $\text{Mo}=\text{O}$ в катализаторах — молибдатах^{123, 127}. Прочность связи с поверхностью комплексов, степень деформации связей С—Н, подвижность кислорода зависят от природы положительных ионов решетки, что является, по-видимому, причиной различий в механизме превращения при изменении химического состава катализатора. Например, на железо-цинк-хромовом катализаторе, на котором, по данным⁹⁷, не происходит взаимодействия между адсорбированным углеводородом и кислородом, диссоциативная адсорбция осуществляется, по-видимому, на катионах катализатора аналогично тому, как это имеет место при обычном катализитическом дегидрировании.

У таких катализаторов, как фосфорная кислота или окись алюминия, выходы продуктов окислительного дегидрирования коррелируют с их кислотными свойствами^{128, 129}, которые играют, вероятно, существенную роль в природе их активности. Фосфорно-кислотный катализатор содержит протонные и апротонные центры и отравляется бутиламином. Окись алюминия является сильной апротонной кислотой. Кислотные центры катализаторов могут быть местом адсорбции реагентов и образования промежуточных поверхностных соединений^{128, 130}.

2. Дегидрирование парафиновых углеводородов в присутствии кислорода, галогенов и соединений серы

а) Превращение в присутствии кислорода. В табл. 1 приведены некоторые типичные данные об образовании продуктов дегидрирования парафиновых углеводородов в присутствии кислорода и твердых катализаторов. По сравнению с превращением в близких условиях, но в отсутствие катализаторов (см. напр.¹) резко возрастают выходы диолефинов.

ТАБЛИЦА 1

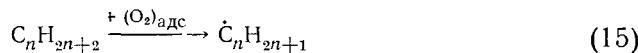
Образование продуктов дегидрирования парафиновых углеводородов в присутствии кислорода и твердых катализаторов

Исходный углеводород	Катализатор	Соотношение $\text{C}_n\text{H}_{2n+2} : \text{O}_2 : \text{N}_2$ (или H_2O), моль	Температура, $^{\circ}\text{C}$	Выходы продуктов, * мол. %		Избирательность по продуктам дегидрирования, мол. %	Ссылка
				моноолефины	диолефины		
Этан	смешанные окислы Zn, Pb и Na	1:0,4:0	770	30	—	85	131
Пропан	смешанные окислы Na, V, Al	1:0,3:1,2	490	17	—	79	132
<i>n</i> -Бутан	фосфомолибдат Na	1:1:0	600	5	17	78	133
<i>n</i> -Бутан	никель-молибденовый	1:1:8	560	4	11	66	134
<i>n</i> -Бутан	смешанные окислы Ni, Mg, P	1:1:14	593	4	14	44	135
<i>n</i> -Бутан	смешанные окислы Ni, Sn, P, K	1:1:10	595	7	20	65	136
<i>изо</i> -Пентан	смешанные окислы Fe, Ni, Sb	1:1:20	538	1	7	44	137

* Выходы продуктов даны в мол. % по отношению к исходному углеводороду.

Суммарное превращение в продукты дегидрирования возрастает менее значительно, хотя в некоторых случаях (*н*-бутан) может в несколько раз превышать выходы этих продуктов в пустом реакторе. Различие между превращением в присутствии и в отсутствие катализатора все же не настолько велико, чтобы в присутствии катализатора исключить протекание реакций в газовой фазе, которые составляют, по-видимому, существенную долю общего превращения углеводорода.

Поверхность стенки реактора оказывает существенное влияние на окисление парафиновых углеводородов независимо от того, является ли преобладающей реакцией полное или неполное окисление, дегидрирование или крекинг^{1, 11, 12, 41, 138–141}. Влияние твердой поверхности на радикально-цепные реакции связывается обычно с участием ее в процессах зарождения и обрыва цепей^{11, 12, 17}. Обрыв цепей окисления на поверхности может состоять в захвате радикалов OH, HO₂, CH₃ и др. Инициирование превращения может происходить на активном центре поверхности по реакции¹¹:



Однако зарождение и обрыв цепей на поверхности является, по-видимому, лишь простейшим случаем влияния поверхности на скорость радикально-цепных реакций. Действие поверхности может быть связано также с участием в разветвлении или продолжении цепи. Так, например, по данным¹³⁹, при окислении *н*-бутана поверхность кварца катализирует изомеризацию нестойкого промежуточного соединения (перекисного вторичного бутил-радикала), которая приводит к образованию одного из продуктов неполного окисления — ацетальдегида.

Одной из функций катализатора в окислительном дегидрировании парафинов является, очевидно, ингибирование окислительного крекинга, а также глубокого окисления, что наблюдалось на поверхности кварца^{12, 41}. Все это, разумеется, не исключает протекания в системе и определенных гетерогенно-катализитических окислительных и других реакций с образованием продуктов дегидрирования. Один из возможных механизмов гетерогенно-катализитического окислительного дегидрирования *н*-бутана (на молибдате кобальта) предложен Бутри и сотр.¹⁴². Дегидрирование парафинов не может проходить по механизму, аналогичному дегидрированию олефинов на молибдате висмута, так как последний не катализирует дегидрирования парафинов⁷⁴. Образование диолефинов может происходить из промежуточныхmonoолефинов по обычному гетерогенно-катализитическому механизму. Действительно, такие вещества, как фосфаты или молибдаты, дегидрируют monoолефина с высокими выходами диснов. Этим, по-видимому, объясняется тот факт, что в присутствии катализаторов выходы дивинила становятся более высокими, чем выходы бутиленов (табл. 1).

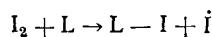
Образование monoолефинов может в той или иной мере происходить по обычному дегидрогениационному механизму: смешанные окислы, содержащие такие вещества, как хром, ванадий, никель, цинк и др., являются катализаторами дегидрирования¹⁴³. Авторы работы¹⁴⁴ указывают на возможную роль взаимодействия кислорода с водородом, удаляемым из молекулы углеводорода. Так, все испытанные ими катализаторы (платина, алюмохромовый и др.) легко окисляли водород, а дегидрирования парафинов без кислорода в тех же условиях не происходило.

б) *Дегидрирование в присутствии иода и кислорода.* Закономерности дегидрирования *н*-бутана в присутствии твердых катализаторов

исследовались в наших работах^{1, 145, 146}. Сыты проводили главным образом при 530° и небольших (до 3—4% по отношению к углеводороду и кислороду) количествах иода. Реакция дегидрирования ускоряется стенкой реактора, битым кварцем и особенно значительно — в присутствии некоторых окислов и галогенидов металлов и других соединений на пористом носителе. Наблюдаются аналогии между протеканием дегидрирования в присутствии твердых катализаторов и в пустом реакторе. Изменение таких параметров процесса, как температура, время контакта и соотношение реагентов оказывало на превращение *n*-бутана в присутствии твердых контактов примерно такое же влияние, как и в пустом реакторе. Сильное действие, соизмеримое с влиянием химического состава катализатора, оказывают факторы, определяющие соотношение поверхность/объем и распределение поверхности по реакционной зоне.

На основе данных этих исследований был сделан вывод^{1, 146}, что окислительное дегидрирование в присутствии кислорода и иода не является гетерогенно-катализитической реакцией. Повышение выходов продуктов дегидрирования под влиянием твердых катализаторов не может быть объяснено ингибированием побочной или вторичной реакции, так как каталитический эффект поверхности не обязательно сопровождается существенным изменением распределения продуктов, а скорость превращения дивинила в присутствии катализаторов даже больше, чем в пустом реакторе. Особенности действия твердой поверхности можно объяснить, исходя из представления об ускорении активной поверхностью какой-либо медленной стадии протекающей в объеме реакции без существенного изменения ее механизма. В качестве таких стадий были рассмотрены окисление иодистого водорода и активирование поверхностью кислорода и иода.

Реакция окисления иодистого водорода (5) ускоряется катализаторами окислительного дегидрирования, однако этим нельзя объяснить увеличение выходов дивинила, так как в условиях опытов скорость реакции (5) намного превышала скорость дегидрирования^{1, 147}. Для проверки возможности гетерогенного зарождения по реакции углеводорода с кислородом (15) исследовалось⁴¹ влияние насадки из битого кварца на превращение *n*-бутана в присутствии кислорода. Оказалось, что в условиях, близких к условиям дегидрирования (но без иода) кварцевая поверхность сильно тормозит превращение бутана, а это несогласимо с предположением о гетерогенном инициировании (15) с участием кислорода. Полученные данные могут быть объяснены, если допустить возможность активации иода на поверхности катализатора, например, путем увеличения концентрации атомарного иода в системе (аналогично тому, как это принимается Семеновым для реакций хлорирования¹⁸):



или путем образования реакционноспособной хемосорбированной молекулы иода.

Таким образом, роль катализатора состоит в ускорении реакций углеводородных молекул и радикалов с иодом. Одновременно твердый контакт может оказывать и негативное влияние на процесс, ускоряя вторичные превращения продуктов дегидрирования.

Окислительное дегидрирование в присутствии кислорода, иода и твердых контактов исследовалось также в работах Адельсон и сотр. В большинстве опытов дегидрированию подвергался изопентан (кроме того, изопентены и изобутан), а иод был взят в количестве 10% по отно-

шению к углеводороду и кислороду. Обнаруженные закономерности во многом оказались аналогичны описанным выше для дегидрирования *n*-бутана. Так, дегидрирование этих углеводородов ускоряется при добавлении битого кварца¹⁴⁸⁻¹⁵⁰. Каталитическое действие поверхности объясняется ускорением медленной стадии процесса^{150, 151}. Роль катализатора не состоит в активации кислорода, так как кварцевая поверхность тормозит превращение углеводородов в отсутствие иода^{152, 153}. Однако, в отличие от приведенных выше результатов по дегидрированию *n*-бутана, авторы^{150, 151} пришли к выводу, что в условиях их опытов наиболее медленной стадией превращения является реакция окисления иодистого водорода (5), и роль катализатора состоит в ее ускорении. Следует отметить, что при сравнительной оценке скоростей реакции окисления иодистого водорода и дегидрирования авторы^{150, 151} использовали завышенные величины энергии активации реакции (14) отрыва атома водорода от молекулы иодистого водорода — 29 ккал/моль¹⁵⁰ и 25 ккал/моль¹⁵¹, вместо более достоверной величины 20 ккал/моль (см. выше). Это должно было привести к получению заниженных величин скоростей реакции окисления HI.

Вообще же соотношение скоростей реакций окисления HI и дегидрирования зависит от реакционной способности углеводородов и концентрационных соотношений реагентов. При увеличении реакционной способности углеводорода и концентрации иода, который ускоряет дегидрирование и тормозит окисление иодистого водорода (см. главу II), это соотношение скоростей может существенно измениться в сторону уменьшения относительной величины скорости реакции (5), и тогда ускорение этой реакции катализатором становится одной из причин повышения выходов продуктов дегидрирования.

Дегидрирование *n*-гексана в присутствии иода и кислорода также ускоряется битым кварцем и другими активными твердыми контактами¹⁴⁵. Основным продуктом иодного дегидрирования *n*-гексана, независимо от присутствия кислорода или твердых контактов, является бензол. Преимущественное образование ароматического продукта имеет место не только при значительных степенях превращения (свыше 30—40%) в продукты дегидроциклизации, как при обычном гетерогенно-катализитическом процессе¹⁴³, но и при небольших степенях превращения (меньше 10%)¹⁴⁴. Если ароматизация парафинов в присутствии иода происходит через промежуточные олефины (см. выше), то это означает, что различие в реакционной способности гексенов и гексана в случае иодного дегидрирования очень велико.

в) *Дегидрирование в присутствии хлор- и бромсодержащих веществ.* В последние годы достигнуты значительные успехи в дегидрировании парафинов под действием хлора, брома или их соединений и кислорода (табл. 2). При одном и том же соотношении галоген-углеводород выходы продуктов дегидрирования уменьшаются в ряду: иод-, бром-, хлорсодержащие соединения. Весьма эффективно применение смесей галогенов. Судя по имеющимся данным^{162, 163}, в присутствии смеси иода, брома и хлора получаются более высокие показатели дегидрирования, чем при использовании одного из галогенов. Из других патентов¹⁶⁴⁻¹⁶⁷ следует, что при дегидрировании олефинов и этилбензола достигаются более высокие выходы соответственно диенов и стирола, чем при дегидрировании парафинов с тем же количеством галогена. При дегидрировании *n*-гексана в присутствии HCl и кислорода при степенях превращения до 30% основными продуктами были гексены (табл. 2).

В присутствии HCl и кислорода без катализатора дегидрирование практически не происходит. Так, при 550° и соотношении бутан:

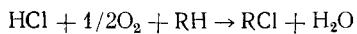
ТАБЛИЦА 2

Выходы продуктов в присутствии HCl или Br -содинений, кислорода и твердых катализаторов

Исходный углеводород	Катализатор	Галогенсодержащее вещество (X)	Соотношение $\text{C}_n\text{H}_{2n+2} : X : \text{O}_2$ (моль)	Температура, $^{\circ}\text{C}$	Выходы продуктов, мол. %			Избирательность по продуктам дегидрирования, мол. %	Ссылка
					моноолефины	диолефины	бензол		
Этан	хлориды $\text{Fe}, \text{Li}, \text{PZ}$ — Al_2O_3	HCl	1:1:1	575	79	—	—	87	154
<i>n</i> -Бутан	$\text{CeCl}_3-\text{SiO}_2$	HCl	1:2:1,5	560	30	32	—	80	155
<i>n</i> -Бутан	$\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{RbCl}-\text{SiO}_2$	HCl	1:2,3:1,3	585	28	33	—	76	156
<i>n</i> -Пентан	$\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{KCl}-\text{SiO}_2$	HCl	1:1,7:1	525	32	11	—	87	157
<i>изо</i> -Пентан	смешанные окислы и хлориды	HCl	1:1,4:1	500	27	20	—	79	158
<i>n</i> -Гексан	$\text{Fe}_2\text{O}_3-\text{CsCl}-\text{SiO}_2$ — гель	HCl	1:0,6:0,7	521	23	4	2	50	159
<i>n</i> -Бутан	феррит Mg	HBr	1:0,16:1,2	525	3	51	—	80	160
<i>изо</i> -Пентан	$\text{CoCl}_2-\text{LiCl}-\text{MgCl}_2$ — пемза	Br_2	1:0,1:1,9	500	21	17	—	71	161

: $\text{HCl} : \text{O}_2 = 1 : 0,8 : 1$ на $\text{FeCl}_3-\text{KCl}-\text{SiO}_2$ -катализаторе образуется 38% бутиленов и дивинила; в отсутствие катализатора продукты дегидрирования не обнаружены¹⁶⁸. Дегидрирование в присутствии HCl и O_2 проходит, по-видимому, по иному механизму, чем в присутствии хлора, способного в отличие от HCl в условиях дегидрирования к непосредственному взаимодействию с углеводородом в газовой фазе по радикально-цепному механизму¹⁶⁹. Роль катализатора при дегидрировании парaffинов в присутствии хлора может состоять в генерировании атомов хлора путем расщепления молекулярного хлора, как это принимается в случае хлорирования углеводородов^{18, 163}. Дегидрирование же в присутствии HCl и кислорода, по-видимому, следует рассматривать, как гетерогенно-катализитическую реакцию.

Как в присутствии хлора, так и в присутствии HCl и кислорода углеводороды, вероятно, дегидрируются через промежуточные органические хлориды. Эти продукты образуются при непосредственном взаимодействии углеводородов с хлором¹⁶⁹. В случае HCl , кислорода и хлоридов металлов в качестве катализаторов происходит оксихлорирование метана и этана с образованием алкилхлоридов по суммарному уравнению¹⁷⁰:



Известно также, что хлориды C_3-C_4 при температуре выше 300—400° легко распадаются на олефины и HCl ¹⁶⁹.

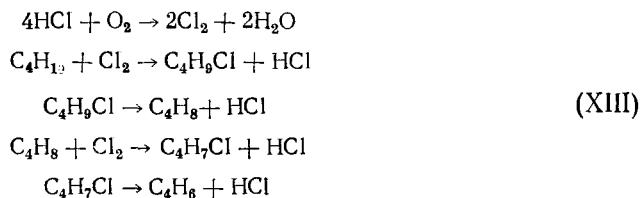
Наблюдается корреляция между активностью катализаторов по отношению к окислительному дегидрированию и окислению HCl :



Активность возрастает для обеих реакций в ряду соединений металлов: $\text{Nb}, \text{Ce}, \text{Bi}, (\text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Pd}), \text{V}, \text{Cu}$ ¹⁷¹.

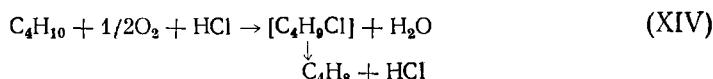
Иоффе и Кикоть¹⁵⁵ предложили стадийный механизм дегидрирования *n*-бутана в дивинил через промежуточное образование алкил- и ал-

кенилхлоридов, хлора и бутиленов

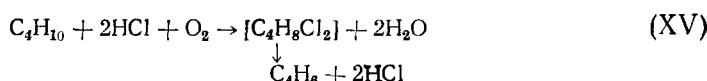


с лимитирующей стадией — окислением HCl (16). Согласно схеме (XIII), углеводород реагирует только с хлором, а роль кислорода ограничивается участием в реакции образования хлора (16). В соответствии со схемой (XIII), хлор должен быть намного более активным дегидрирующим агентом, чем HCl , что не подтверждается экспериментально¹⁶⁸.

Тарасова и Соломатина¹⁶⁸ предложили схемы дегидрирования бутана в бутилены:



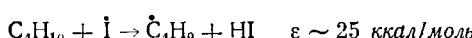
и в дивинил:



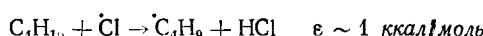
в которых превращение протекает без образования промежуточного хлора. Эти схемы в большей степени отражают специфику процесса, чем схема (XIII). Однако в схеме образования дивинила (XV) сомнительным является отсутствие промежуточного бутилена. Экспериментальных данных о закономерностях превращения парафинов в моно- и диолефины в присутствии соединений Cl мало. Однако известно, что в процессе дегидрирования бутана с HCl и кислородом образуется значительное количество бутиленов, способность которых к превращению в дивинил на том же катализаторе выше, чем бутана¹⁷². Поэтому, по меньшей мере, существенная доля дивинила должна образовываться через бутилены.

Бромсодержащие соединения по своему поведению в реакциях окислительного дегидрирования ближе к I , чем к Cl -соединениям. В присутствии кислорода и HBr (в отличие от HCl и аналогично HI) дегидрирование происходит и в пустом реакторе^{147, 173}. Так, при 500° и соотношении изопентан : кислород : $\text{HBr} = 1 : 1 : 2,1$ в отсутствие катализатора образуется 13% изопрена¹⁷³. При введении катализатора (CoCl_2 , LiCl и MgCl_2 на пемзе) выход изопрена повысился до 26%.

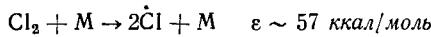
При совместном присутствии иода и хлора или брома дегидрирование углеводородов протекает, по-видимому, по радикально-целльному механизму. Ускорение реакции под влиянием добавки второго галогена может быть связано со взаимодействием между галогенами, которое приводит к замене медленных стадий превращения более быстрыми. Так, например, при добавлении хлора в систему парафин — иод сравнительно медленная реакция образования алкил-радикала при взаимодействии с иодом



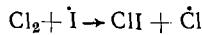
заменяется быстрой реакцией³⁹:



С другой стороны, образование атомарного хлора в присутствии иода облегчается тем, что может происходить не путем диссоциации молекулы хлора



а, например, по реакции:



скорость которой должна быть гораздо выше.

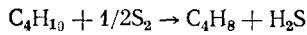
2) *Превращение углеводородов в присутствии серусодержащих соединений.* Значительные выходы продуктов дегидрирования достигаются в присутствии серы или серусодержащих соединений (H_2S , SO_2 , COS и др.) и твердых катализаторов¹⁷⁴⁻¹⁷⁸. При дегидрировании этана в присутствии H_2S и кислорода (соотношение $\text{C}_2\text{H}_6 : \text{H}_2\text{S} : \text{O}_2 = 1 : 1,5 : 0,75$) и окиси кадмия на Al_2O_3 с удельной поверхностью менее $1 \text{ м}^2/\text{г}$, выход этилена равен 77% при селективности около 90%¹⁷⁴. При дегидрировании бутана в смеси с SO_2 на висмут-железо-фосфатном катализаторе образуется 38% (в сумме) бутиленов и дивинила при избирательности 38%, а при дегидрировании изобутана на сульфиде молибдена выход изобутиленов равен 30% при избирательности 61%¹⁷⁵.

Олефины с длиной цепи C_4-C_5 дегидрируются с более высокими выходами продуктов, чем соответствующие парафины¹⁷⁵. Этилбензол в присутствии серы (0,5 моля) и кислорода (1 моль на моль углеводорода) превращается в стирол с выходом более 80% при избирательности свыше 90%^{178, 179}. Превращение n -гексана на различных катализаторах в присутствии SO_2 достигало 44—93%¹⁷⁵. Преобладающим продуктом при наибольших превращениях был бензол (с выходом до 54%). При умеренных степенях превращения значительную долю продуктов составляли олефины, выходы которых (до 23—24%) превышали те, которые достигаются при обычном катализитическом дегидрировании^{143, 180}. Таким образом, при дегидрировании углеводородов в присутствии серусодержащих соединений в ряде случаев достигаются более высокие выходы продуктов, чем при окислении кислородом или при обычном катализитическом дегидрировании.

Имеются основания для того, чтобы рассматривать дегидрирование с серусодержащими соединениями как гетерогенно-катализитические реакции^{175, 181}. В отсутствие катализатора превращение идет лишь в небольшой степени. Так, при дегидрировании n -гексана и циклогексана (500°, объемная скорость 0,5 час^{-1}) в смеси с SO_2 (1 : 1) на окиси алюминия образуется соответственно до 15 и 35% бензола. При замене окиси алюминия кварцем реакция практически не идет. В отсутствие сернистого ангидрида дегидрирование на Al_2O_3 также не происходит¹⁸². В ходе реакции SO_2 взаимодействует непосредственно с углеводородом, а не с выделяющимся водородом, так как дегидрирование сразу же прекращается после удаления SO_2 . При этом SO_2 является акцептором водорода, превращаясь в процессе реакций дегидрирования в сероводород, например:



Аналогичным образом сера акцептирует водород, превращаясь в сероводород, например, по реакции:



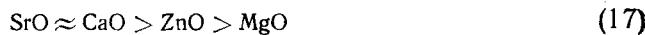
По данным¹⁸³ более эффективным является применение смесей H_2S с кислородом. В процессе окисления H_2S , протекающего одновременно

с дегидрированием, образуется бирадикал S_2 , а также другие активные частицы ($H\dot{S}$, S_2^+), которые, вероятно, принимают участие в промежуточных стадиях дегидрирования.

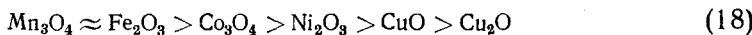
IV. ДЕГИДРИРОВАНИЕ В ПРИСУТСТВИИ ТВЕРДЫХ АКЦЕПТОРОВ ИОДИСТОГО ВОДОРОДА

1. Влияние химического состава акцептора $H\dot{I}$

В работе ¹⁴⁵ исследовалось влияние химического состава акцептора на выходы продуктов дегидрирования *n*-бутана, пропана и изопентана в присутствии иода (без кислорода). Образцы готовились путем смешения измельченных порошков окислов со связующим. По выходам продуктов дегидрирования *n*-бутана изученные окислы металлов постоянной валентности располагаются в ряд:



В присутствии окислов металлов переменной валентности, восстанавливавшихся при взаимодействии с $H\dot{I}$, выходы дивинила уменьшаются в ряду:



Достаточно высокие выходы дивинила получены лишь на Mn_3O_4 и Fe_2O_3 . В присутствии остальных окислов переменной валентности происходит главным образом окисление за счет кислорода, выделяющегося из решетки окислов в результате их частичного восстановления углеводородом. При дегидрировании пропана и изопентана изученные окисные акцепторы по выходам продуктов с небольшими отклонениями укладываются в те же ряды, что и для дегидрирования *n*-бутана.

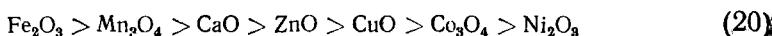
В ряде работ изучено влияние химического состава акцепторов $H\dot{I}$ на дегидрирование парафиновых углеводородов при подаче в систему кислорода. Для окислов Ca, Ba, Sr, Zn, Ni, Fe, Co, Cu и Mn наиболее высокие выходы изопрена получены на окислах щелочноземельных металлов и марганца ¹⁸⁴. Весьма эффективными акцепторами являются гидроокиси щелочных металлов, нанесенные на носители. При дегидрировании изопентана в присутствии иода и кислорода выходы изопрена уменьшаются в ряду ¹⁸⁵:



(окислы и гидроокиси были нанесены на Al_2O_3).

Изучены $NaOH$ -, KOH - и MnO_2 -акцепторы, нанесенные на Al_2O_3 ¹⁸⁶. На натриевых акцепторах удается добиться более высоких выходов дивинила и значительно меньшего выноса иода из реактора, чем на марганцевом ¹⁸⁶. Недостатком натриевого акцептора, однако, является значительная коррозия реакционного устройства. На калиевом акцепторе вынос иода из реактора меньше, но и выходы дивинила при одном и том же количестве иода меньше, чем в случае натриевого акцептора ¹⁸⁷.

Влияние химического состава акцепторов $H\dot{I}$ при дегидроциклизации *n*-гексана изучалось в работе ¹⁸⁸. Окислы металлов приготавливались прессованием порошков с добавкой связующего и KI . При соотношении $C_6H_{14} : I_2 : O_2 = 1 : \sim 0,9 : 1$ выходы бензола снижались в ряду:



причем на четырех последних окислах сини были меньше, чем при проведении реакции в пустом реакторе.

В оптимальных условиях при дегидроциклизации *n*-гексана в присутствии акцептора достигались выходы бензола более 60%¹⁸⁹, что не превышает однако выходов этого продукта при обычной катализитической ароматизации. Выходы гексенов в присутствии акцепторов HI еще меньше, чем в пустом реакторе или в присутствии неакцептирующих твердых катализаторов. В качестве побочных продуктов образуются значительные количества коксо- и смелообразных веществ.

Расположение акцепторов в рядах (17) — (20) в определенной степени зависит, по-видимому, от способа приготовления образцов, содержащихся в них добавок и от условий эксперимента. При небольших подачах иода (отношение иод/углеводород = 0,1) и эквимолярном количестве кислорода в присутствии таких активных акцепторов HI, как гидроокись натрия на Al_2O_3 , выходы дивинила получаются ниже, чем в присутствии измельченного кварца¹⁹⁰, и только смесь акцептора с кварцем дает возможность получить более высокие выходы дивинила, чем на кварце. Аналогичный эффект наблюдается при дегидрировании изопентана. Тот факт, что замена кварца активным акцептором HI при небольших подачах иода приводит к понижению выходов диолефинов, объясняется, с одной стороны, катализитическим влиянием кварца, а с другой стороны, тем, что акцептор, связывая HI, выводит определенную часть иода из сферы реакции. Изучение изменения выхода диолефинов во времени показывает, что после полного иодирования акцептор оказывает примерно такое же влияние на превращение, что и кварцевая насадка.

2. Реакция связывания HI твердыми акцепторами

Реакции поглощения HI (6) и (7) относятся к типу обменных топохимических реакций:

Твердое тело $(1) + \text{газ}_{(1)} \rightarrow \text{тврдое тело}_{(2)} + \text{газ}_{(2)}$ и обладают своеобразными свойствами, присущими реакциям этого типа.

В работах^{191, 192} исследовалась сравнительная реакционная способность окислов ряда металлов по отношению к HI. Окислы приготавливались двумя способами: нанесением тонким слоем на кварцевые пластинки и гранулированием имеющихся в продаже препаратов. Гранулы окислов (размером около 2 мм) были такими же, которые использовались в опытах по окислительному дегидрированию в присутствии иода (см. выше). Средняя толщина слоя, нанесенного на пластинки окислов, составляла $\sim 1-2 \text{ мк}$. Удельные поверхности подготовленных образцов не превышали нескольких $\text{м}^2/\text{г}$, а объемы пор — 0,1—0,3 $\text{см}^3/\text{г}$. Экспериментальные данные для исследованных окислов описываются кинетическими уравнениями:

$$\alpha = kt^n \quad (21)$$

или

$$1 - \sqrt[3]{1 - \alpha} = kt^m \quad (22)$$

где α — степень превращения, n и m — постоянные. Реакция окислов металлов с HI замедляется вплоть до полной остановки при степенях превращения, далеких от равновесия. По реакционной способности при небольших (до 1—2%) степенях превращения гранулированные окислы постоянной валентности располагаются в ряд:

$$\text{SrO} > \text{BaO} > \text{CaO} > \text{ZnO} > \text{MgO} \quad (23)$$

а окислы переменной валентности — в ряд:



Скорость реакции гранулированных окислов металлов с НІ намного меньше, чем окислов, нанесенных на пластиинки. Для всех окислов в гранулах, кроме окиси цинка, при исследованных условиях реакция практически прекращается при степенях превращения меньше 5 %. Для тех же окислов на пластиинках достигается превращение от 10 до 95 %. Таким образом, зависимость реакционной способности окислов от размера его частиц настолько велика, что проявляется еще более ярко, чем зависимость от химической природы окисла. Остановка реакции окислов с иодистым водородом вдали от равновесия объяснена¹⁹², исходя из теории импеданса в топохимических реакциях¹⁹³. Ионный радиус I⁻ (2,2 Å) значительно превышает ионный радиус O²⁻ (1,4 Å). Поэтому молярный объем образующегося иодида намного больше, чем исходного окисла, т. е. объем реакционной системы в ходе реакции сильно возрастает. Молярные объемы иодидов исследованных металлов (кальция, магния, стронция, бария, марганца, никеля и меди) в 2,7—5,8 раз больше, чем объемы окислов тех же металлов. Вследствие увеличения объема системы при переходе окисла в иодид происходит уплотнение наружного слоя образца, что тормозит диффузию НІ вглубь окисла и отвод водяных паров, а в случае окислов переменной валентности — и иода из зоны реакции.

В большинстве опытов с окислами, нанесенными на пластиинках, а с гранулированными окислами — во всех случаях, найденные величины *n* и *m* в уравнениях (21) и (22) были меньше единицы, а величины кажущихся энергий активации при температуре выше 400° не превышали 10—11 ккал/моль¹⁹⁴, что характерно для реакций, протекающих в условиях диффузионного торможения. Исключение (как по величинам *m*, так и энергий активации) составляет лишь ZnO на пластиинках. Продукт реакции ZnO с НІ — иодид цинка — сублимируется в условиях опыта. Удаление иодида из мест контакта с непрореагировавшей ZnO должно привести к увеличению с течением времени дефектности поверхностного слоя окисла и к образованию транспортных пор, что, по-видимому, является причиной резко выраженной S-образной формы кинетической кривой для реакций поглощения НІ окисью цинка, а также сравнительно небольшой величины диффузионного торможения этой реакции¹⁹². Явление импеданса оказывает существенное влияние на протекание процесса дегидрирования в присутствии окислов — акцепторов НІ. Акцептор быстро срабатывается, вследствие чего требуется большой его избыток по отношению к углеводороду.

3. Факторы, определяющие эффективность акцепторов НІ в процессе окислительного дегидрирования

Для выяснения факторов, определяющих эффективность акцепторов НІ, выходы продуктов дегидрирования сопоставлялись со скоростью и равновесием реакций окислов металлов с НІ^{41, 145}. При температурах 300—530° для всех исследованных окислов, кроме окиси магния (BaO, SrO, CaO, ZnO, Cu₂O, и др.) равновесная степень превращения в иодид близка к 100 %, а для MgO она составляет не более 10 %^{145, 194}. Выходы диолефинов при окислительном дегидрировании *n*-бутана и изопентана в присутствии окиси магния также ниже, чем на остальных окислах постоянной валентности. Однако для остальных окислов не наблюдается

связи между степенью приближения к равновесию реакции с НІ и выходами продуктов дегидрирования, так как равновесие реакции поглощения НІ на всех этих окислах практически смешено в сторону образования иодида *.

В условиях опытов по дегидрированию весовое отношение акцептора: углеводород было равно 140—150. При малых степенях превращения (до 1—2%) скорость поглощения НІ гранулированными окислами металлов уменьшается в рядах (23) и (24), а выходы дивинила в зависимости от химического состава акцепторов — в рядах (17) и (18). Таким образом, для окислов постоянной валентности имеет место корреляция между реакционной способностью по отношению к НІ и выходами дивинила при дегидрировании *n*-бутана (ср. (17) и (23)). В присутствии окиси-окиси марганца наблюдаются наиболее высокие выходы дивинила, и скорости связывания НІ этим окислом являются наибольшими. Однако для остальных окислов переменной валентности не наблюдается соответствия между рядами (18) и (24). Это вероятно объясняется катализитическим влиянием некоторых из указанных окислов на превращение углеводородов в направлении дегидрирования и полного окисления ⁴¹.

Соответствие между выходами продуктов дегидрирования и реакционной способностью акцепторов по отношению к НІ связано с тем, что реакция поглощения НІ в условиях дегидрирования не является достаточно быстрой, чтобы не влиять на скорость и равновесие дегидрирования, и эффективность акцептора определяется скоростью реакции его с НІ. Наблюдаемое явление импеданса и другие экспериментальные факты, в которых проявляется сильное диффузионное торможение реакции окислов с НІ, показывают особую важность обеспечения достаточной дисперсности акцептора для повышения его эффективности. Действительно, в обычно применяемых условиях окислительного дегидрирования (при большом избытке акцептора по отношению к НІ) выходы продуктов дегидрирования начинают снижаться при степенях превращения окислов в иодид не более нескольких процентов ^{194, 195}.

Когда дегидрирование с акцептором НІ происходит в присутствии кислорода, то одновременно с акцептированием имеет место окисление иодида металла кислородом — реакция (8) регенерации иода и акцептора. Поэтому, существенное значение для выходов продуктов дегидрирования должна иметь и скорость этой реакции. По данным ¹⁸⁷ на калиевом акцепторе (КОН был нанесен на Al_2O_3) при одном и том же содержании иода выходы дивинила значительно ниже, чем на натриевом акцепторе. Вместе с тем скорость акцептирования иодистого водорода на калиевом акцепторе, по-видимому, больше, чем на натриевом, о чем можно судить по величине потерь НІ из реактора. Однако скорость регенерации калиевого акцептора намного меньше, чем натриевого: в испытанных условиях за 20 мин натриевый акцептор регенерируется на 52%, а калиевый — только на 8,7%. Таким образом, выходы продуктов дегидрирования возрастают с увеличением скорости регенерации акцептора.

При изучении гранулированных акцепторов НІ не наблюдалось зависимости ни скорости поглощения НІ, ни скорости дегидрирования от их пористой структуры (правда, величины объемов пор и удельной поверхности акцепторов были небольшими) ^{192, 194}. Это объясняется тем, что уплотнение наружного слоя гранулы в результате импеданса настолько

* По этой же причине затруднительно теоретическое обоснование предположения авторов ¹⁸⁴ о существовании зависимости между выходами изопрена и убылью свободной энергии связывания НІ для окислов таких металлов, как Ba, Sr, Zn, Mn и др.

велико, что внутренняя поверхность оказывается заблокированной и практически не принимает участия в реакции. Однако зависимость от пористой структуры акцептора проявляется при сравнении гранулированного акцептора с акцептором, нанесенным на носителе с развитой пористой структурой (например, CaO на силикагель КСК с удельной поверхностью около $100 \text{ m}^2/\text{г}$)^{1, 196}.

Влияние внутренней поверхности акцептора на превращение углеводорода обусловлено, с одной стороны, увеличением скорости акцептирования H_2 и регенерации акцептора, с другой стороны — увеличением вторичных превращений продуктов дегидрирования. Особенно значительному превращению в присутствии пористых контактов подвергается изопрен. Поэтому выходы последнего при дегидрировании изопентана в присутствии пористых акцепторов, так же как и в присутствии пористых неакцептирующих контактов, низки.

* * * *

Исследования в области окислительного дегидрирования углеводородов за последнее десятилетие проводились в основном в следующих направлениях.

1. Разработка теории и технологии промышленных процессов (иодное дегидрирование бутана, кислородное дегидрирование бутиленов). Технологические аспекты вопроса в данном обзоре не рассматриваются.

2. Накопление материала (главным образом эмпирического) по выходам продуктов, подбору катализаторов и условий процесса для других способов окислительного дегидрирования, которые представляют явный практический интерес и обещают промышленное использование в недалеком будущем (дегидрирование в присутствии хлор- и серусодержащих соединений, дегидрирование парафиновых углеводородов в присутствии кислорода и твердых катализаторов).

3. Поиск новых ранее неизвестных дегидрирующих агентов и связанное с этим развитие представлений об общих принципах действия дегидрирующих агентов.

Процессы окислительного дегидрирования весьма разнообразны по своему характеру. Наиболее основательно исследованные из них в первом приближении могут быть подразделены на два типа: гетерогенно-катализитические реакции и катализируемые поверхностью радикально-цепные реакции. К первой разновидности принадлежит дегидрирование олефинов в присутствии кислорода, а также может быть отнесено дегидрирование парафинов в присутствии HCl или серусодержащих веществ и кислорода. Ко второй разновидности — иодное дегидрирование (в присутствии или в отсутствие кислорода).

Накопленный экспериментальный материал показывает, что при дегидрировании с участием галогенсодержащих соединений имеют место аналогии в превращении углеводородов различных гомологических рядов, причем реакционная способность возрастает с увеличением степени ненасыщенности углеводорода. Влияние ненасыщенности в случае иодного дегидрирования настолько велико, что при дегидрировании парафинов с длиной цепи C_4 — C_5 образуются почти исключительно диолефины, а с длиной цепи C_6 — ароматические продукты. При дегидроциклизации высших парафинов в присутствии хлор- и серусодержащих соединений и кислорода, так же как и при обычной катализитической дегидроциклизации, образуется значительное количествоmonoолефинов. Для дегидрирования в присутствии кислорода, как правило, не наблюдается аналогии в поведении парафинов и олефинов.

Практическое применение иодного дегидрирования реализуется в весьма сложной системе с газообразным и твердым регенератором (акцептором); твердые акцепторы оказывают также катализитическое действие. Выяснение механизма иодного дегидрирования в присутствии кислорода и акцептора НІ проводилось главным образом путем раздельного изучения закономерностей превращения в упрощенных и модельных системах (дегидрирование в присутствии индивидуальных радикалообразующих веществ, влияние неакцептирующих контактов, реакции акцепторов с НІ и др.). Полученные результаты можно считать первым приближением к механизму превращения при одновременном протекании этих процессов в реальной системе.

Иодное дегидрирование следует рассматривать лишь как первый успех в окислительном дегидрировании парафинов. Дальнейшая разработка методов окислительного дегидрирования должна, вероятно, привести к созданию и других процессов с более доступными и дешевыми дегидрирующими агентами, в частности, на основе хлор- или серусодержащих соединений. Сейчас уже имеются определенные теоретические предпосылки, которые позволяют направить поиск новых систем дегидрирующих агентов — смесей радикалообразующих веществ — по рациональному пути.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. К. Скарченко, Успехи химии, 37, 3 (1968).
2. Г. А. Степанов, Окислительное дегидрирование углеводородов, Материалы совещ., (1969), Изд-во Элм, Баку, 1970, стр. 5.
3. В. А. Колобихин, Там же, стр. 17.
4. С. В. Адельсон, С. С. Розеноэр, Хим. пром-сть, 1965, 492.
5. R. King, Hydrocarb. Processing, 45, 11, 189 (1966).
6. A. Weiss, Hydrocarb. Processing, 48, 10, 125 (1969).
7. A. Farkas, Там же, 49, 7, 121 (1970).
8. И. Я. Тюряев, Теоретические основы получения бутадиена и изопрена методами дегидрирования, «Наукова думка», Киев, 1973.
9. В. Я. Штерн, Механизм окисления углеводородов в газовой фазе, Изд-во АН СССР, 1960.
10. W. Appleby, W. Avery, W. Meerbott, A. Sartor, J. Am. Chem. Soc., 75, 1809 (1953).
11. В. А. Полторак, В. В. Воеводский, Ж. физ. химии, 35, 176 (1961).
12. M. Niclause, R. Martin, A. Combes, M. Dzierzynski, Canad. J. Chem., 43, 1120 (1965).
13. В. К. Скарченко, С. П. Кузьмичев, И. И. Красавцев, Укр. хим. ж., 39, 584 (1973).
14. Л. И. Карнаухова, А. Д. Степухович, Ж. физ. химии, 49, 551 (1975).
15. J. Raley, R. Mullineaux, C. Bittner, J. Am. Chem. Soc., 85, 3174 (1963).
16. H. Teranishi, S. Benson, J. Am. Chem. Soc., 85, 2887 (1963).
17. А. Д. Степухович, в сб. Химическая кинетика и цепные реакции, «Наука», М., 1966, стр. 341.
18. Н. Н. Семенов, О некоторых проблемах химической кинетики и реакционной способности, Изд-во АН СССР, М., 1958.
19. В. Я. Штерн, в сб. Химическая кинетика и цепные реакции, «Наука», М., 1966, стр. 286.
20. J. Large, R. Martin, M. Niclause, Compt. rend., C274, 329 (1972).
21. J. Raley, R. Mullineaux, Пат. ФРГ 1194400 (1965), С. А., 63, 14697 (1965).
22. А. Д. Степухович, Е. Г. Каплан, Е. Е. Никитин, Ф. физ. химии, 31, 1437 (1957).
23. В. А. Полторак, Л. Я. Лейтис, В. В. Воеводский, Там же, 33, 2259 (1959).
24. B. Wojciechowski, K. Laidler, Canad. J. Chem., 38, 1027 (1960).
25. R. Norrish, G. Pratt, Nature, 197, 143 (1963).
26. K. Laidler, B. Wojciechowski, Proc. Roy. Soc., A259, 257 (1960).
27. J. Decarreau, B. Deschamps, G. Scacchi, M. Niclause, J. chim. phys. et phys.-chim. biol., 71, 1554 (1974).
28. P. McLean, D. McKenney, Canad. J. Chem., 48, 1782 (1970).
29. J. Muller, F. Baronnay, G. Scacchi, M. Niclause, Compt. rend., C272, 271 (1971).
30. Ю. П. Лосев, В. М. Хорунжий, Я. М. Паушкин, Г. В. Дедович, ДАН СССР, 218, 1365 (1974).
31. Ю. П. Лосев, Я. М. Паушкин, В. М. Хорунжий, Д. И. Метелица, Там же, 218, 390 (1974).

32. G. Scacchi, M. Dzierzynski, R. Martin, M. Niclause, *Int. J. Chem. Kinet.*, 2, 115 (1970).
33. J. Esser, K. Laidler, Там же, 2, 37 (1970).
34. G. Eastmond, G. Pratt, *J. Chem. Soc.*, 1970A, 2329.
35. D. Lohr, G. Crane, J. Beckman, Пат. США 3686345 (1972); РЖХим., 1973, 12Н193.
36. L. Tischler, M. Wing, Пат. США 3773850 (1973); РЖХим., 1974, 22Н11.
37. М. Ф. Нагиев, Т. М. Нагиев, Р. М. Бабаев, Ш. А. Тагиева, Азерб. хим. ж., 1973, № 5—6, 3.
38. P. Nangia, S. Benson, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 2773 (1964).
39. В. Н. Кондратьев, Константы скорости газофазных реакций, «Наука», М., 1971.
40. S. Benson, *J. Chem. Phys.*, 38, 1945 (1963).
41. В. К. Скарченко, С. П. Кузьмичев, Г. И. Чалюк, Нефтехимия, 10, 834 (1970).
42. Е. Е. Чехов, А. Л. Цайлингольд, И. И. Иоффе, Там же, 10, 826 (1970).
43. Е. Е. Чехов, А. Л. Цайлингольд, И. И. Иоффе, Там же, 7, 717 (1967).
44. R. Mullineaux, J. Raley, *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 3178 (1963).
45. Y. Chung, S. Sandler, *Combust. and Flame*, 6, 295 (1962).
46. C. Selwitz, J. Stanmyer, *J. Chem. Engng Data*, 8, 582 (1963).
47. C. Cullis, A. Fish, J. Gibson, *Proc. Roy. Soc.*, A284, 108 (1965).
48. R. Sampson, *J. Chem. Soc.*, 1963, 5095.
49. Г. А. Сачян, Г. Ш. Алавердян, А. Б. Налбандян, ДАН СССР, 204, 883 (1972).
50. J. Knox, *Combust. and Flame*, 9, 297 (1965).
51. В. К. Скарченко, С. П. Кузьмичев, Кинетика и катализ, 11, 845 (1970).
52. В. К. Скарченко, С. П. Кузьмичев, Г. И. Чалюк, Н. С. Кругликова, Окислительное дегидрирование углеводородов, Материалы совещ. (1969), Изд-во Элм, Баку, 1970, стр. 203.
53. С. П. Кузьмичев, В. К. Скарченко, Кинетика и катализ, 11, 652 (1970).
54. С. П. Кузьмичев, Канд. дисс., Ин-т нефтехим. синтеза АН СССР, М., 1969.
55. С. П. Кузьмичев, В. К. Скарченко, И. Я. Тюряев, Хим. пром-сть Укр., 1967, № 4, 49.
56. А. П. Гаврилов, В. Ф. Кочубей, Ф. М. Моин, Кинетика и катализ, 16, 1126 (1975).
57. Е. Е. Чехов, Канд. дисс., ВНИИНефтехим., Л., 1968.
58. С. В. Адельсон, Г. М. Адельсон-Вельский, В. И. Веденеев, И. Г. Кацнельсон, В. И. Никонов, ДАН СССР, 192, 594 (1970).
59. С. В. Адельсон, И. Г. Левитина, В. И. Никонов, А. В. Сакович, Кинетика и катализ, 13, 1327 (1972).
60. С. В. Адельсон, Ж. физ. химии, 46, 1996 (1972).
61. Л. Я. Марголис, Гетерогенно-катализическое окисление углеводородов, «Химия», М., 1967.
62. Т. Г. Алхазов, А. Е. Лисовский, М. Г. Сафоров, А. М. Дадашева, Кинетика и катализ, 13, 509 (1972).
63. Э. Этигоя, Т. Батанабэ, Р. Накамура, Коге катаку дзасси, 72, 1092 (1969).
64. В. А. Колобихин, Е. Н. Емельянова, Нефтехимия, 4, 829 (1964).
65. Т. Г. Алхазов, М. С. Беленький, Я. П. Скорупко, Х. З. Секушиова, Изв. ВУЗ'ов, нефть и газ, 1966, № 7, 59.
66. А. И. Гельштейн, С. С. Строева, Ю. М. Бакши, Ю. А. Мищенко, Основы предвидения катализического действия, т. 1, «Наука», М., 1970, стр. 251.
67. Т. Я. Гусман, Б. Р. Серебряков, М. А. Далин, Хим. и технол. топлив и масел, 1967, № 4, 1.
68. I. Niculescu, E. Angelescu, J. Grigoriu, T. Crisan, E. Grigoriu, *Chim. et ind.-gén. chim.*, 104, 1731 (1971).
69. P. Batist, J. Bouwens, G. Schuit, *J. Catal.*, 25, 1 (1972).
70. Ю. М. Бакши, Р. Н. Гурьянова, Н. К. Данилова, А. И. Гельштейн, Нефтехимия, 9, 81 (1969).
71. Ю. М. Бакши, Р. Н. Гурьянова, А. Н. Мальян, А. И. Гельштейн, Там же, 7, 537 (1967).
72. И. Нисикава, Т. Уэки, Г. Мори, Коге катаку дзасси, 72, 2493 (1969); РЖХим., 1970, 12Б1877.
73. Х. З. Секушиова, А. А. Вартанов, Т. Г. Алхазов, М. С. Беленький, Изв. ВУЗ'ов, Химия и хим. технол., 13, 102 (1970).
74. C. Adams, H. Voge, C. Morgan, M. Armstrong, *J. Catal.*, 3, 379 (1964).
75. Б. Р. Серебряков, Л. С. Акимова, М. А. Далин, Нефтехимия, 8, 839 (1968).
76. А. А. Вартанов, М. С. Беленький, Т. Г. Алхазов, Там же, 6, 387 (1966).
77. M. Niwa, Y. Ishida, Y. Murakami, *J. Chem. Soc. Japan., Chem. Ind. Chem.*, 1973, 661.
78. С. Г. Гагарин, Р. Р. Алиев, М. И. Яновский, Н. И. Ходяков, А. К. Жомов, Теор. и экспер. химия, 8, 244 (1972).
79. Ю. Н. Усов, Е. В. Скворцова, Х. Г. Вайстуб, Нефтехимия, 8, 844 (1968).
80. А. Н. Мальян, Ю. М. Бакши, А. И. Гельштейн, Кинетика и катализ, 9, 585 (1968).
81. Р. Р. Алиев, С. Г. Гагарин, М. И. Яновский, А. К. Жомов, Нефтехимия, 8, 851 (1968).

82. Б. Р. Серебряков, Д. М. Хитеева, М. А. Далин, Хим. пром-сть, 1968, 816.
83. Р. Р. Алиев, А. Д. Берман, А. К. Жомов, Н. К. Локтева, С. З. Рогинский, М. И. Яновский, Кинетика и катализ, 9, 610 (1968).
84. Т. Г. Вайстуб, А. Д. Берман, Е. В. Скворцова, Ю. Н. Усов, М. И. Яновский, Нефтехимия, 11, 495 (1971).
85. Ю. М. Бакши, Н. К. Данилова, Р. Н. Гурьянова, А. И. Гельбштейн, Там же, 11, 810 (1971).
86. P. Batist, H. Prette, G. Schuit, J. Catal., 15, 267 (1969).
87. G. Schuit, Chim. e ind., 51, 1307 (1969).
88. К. Ю. Аджамов, Т. Г. Алхазов, М. Г. Беленький, А. Е. Лисовский, Кинетика и катализ, 9, 1279 (1968).
89. К. Ю. Аджамов, И. Б. Анненкова, Уч. зап. ин-та нефти и химии, 9, № 2, 65 (1971).
90. C. Adams, Chem. and Ind., 1970, 1644.
91. W. Sachtler, Catal. Reviews, 4, 27 (1970).
92. Л. Я. Марголис, Основы предвидения катал. действия, т. 1, «Наука», 1970, стр. 225.
93. C. Adams, T. Jennings, J. Catal., 3, 549 (1964).
94. О. В. Крылов, Л. Я. Марголис, Кинетика и катализ, 11, 432 (1970).
95. С. Б. Раджабли, В. М. Хитеева, Т. Г. Алхазов, М. С. Беленький, Азерб. хим. ж., 1970, № 4, 18.
96. М. А. Далин, Б. Р. Серебряков, И. К. Колчин, Л. В. Скалкина, Нефтехимия, 9, 76 (1969).
97. А. В. Крылова, Л. Я. Марголис, Г. А. Воробьева, О. Г. Докукина, Изв. АН СССР, сер. хим., 1970, 1791.
98. И. И. Вовяно, Я. Б. Горюховатский, сб. Катализ и катализаторы, вып. 2, «Нaukova dumka», Киев, 1966, стр. 29.
99. B. Grzybowska, Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. sci. chim., 22, 525 (1974).
100. Т. Г. Алхазов, М. С. Беленький, В. М. Хитеева, Р. И. Алексеева, Азерб. хим. ж., 1967, № 2, 82.
101. Т. Г. Алхазов, М. С. Беленький, Р. И. Алексеева, Основы предвидения катализитического действия, т. 1, «Наука», М., стр. 212.
102. В. П. Щукин, С. А. Веньяминов, Г. К. Боресков, Кинетика и катализ, 11, 1236 (1970).
103. F. Nozaki, M. Ichino, J. Chem. Soc. Japan, Chem. Ind. Chem., 1973, 1397.
104. K. Fujimoto, T. Kunugi, J. Japan Petrol. Inst., 17, 739 (1974).
105. P. Batist, C. Kapteijns, B. Lippens, G. Schuit, J. Catal., 7, 33 (1967).
106. Н. Н. Сазонова, С. А. Веньяминов, Г. К. Боресков, Кинетика и катализ, 15, 419 (1974).
107. В. П. Щукин, С. А. Веньяминов, Г. К. Боресков, Там же, 12, 621 (1971).
108. R. Rennard, W. Kehl, J. Catal., 21, 282 (1971).
109. Н. Н. Сазонова, С. А. Веньяминов, Г. К. Боресков, Кинетика и катализ, 14, 1169 (1973).
110. W. Sachtler, N. de Boer, Ргос. III Internat. Congr. Catalys., Amsterdam, 1964.
111. Ф. Трифило, П. Чентола, И. Паскуон, П. Иру, Основы предвидения катализитического действия, т. 1, «Наука», М., 1970, стр. 218.
112. Г. К. Боресков, С. А. Веньяминов, Н. Н. Сазонова, Ю. Д. Панкратов, А. Н. Питтаев, Всес. конф. по механизмам гетерогенно-катализитических реакций, М., 1974, докл. № 103.
113. В. И. Маринчева, Там же, докл. № 88.
114. А. И. Гельбштейн, Ю. А. Мищенко, П. П. Нечипорук, Н. Д. Гольдштейн, Там же, докл. № 89.
115. В. П. Щукин, В. А. Обрубов, В. Н. Зайцев, Химия и технол. элементоорганич. соединений и полимеров, Казань, вып. 1—2, 1972, стр. 110.
116. Б. Гжебовска, К. Герман, Е. Хабер, Е. Слонински, см. ¹¹², докл. № 105.
117. В. Н. Штырков, Г. А. Козлова, Ю. А. Кручинин, А. С. Садовский, А. И. Гельбштейн, Там же, докл. № 92.
118. I. Matsuura, G. Schuit, J. Catal., 20, 19 (1971).
119. В. Захтлер, Механизм и кинетика сложных катализитических реакций, М., 1970, стр. 73.
120. T. Otsubo, H. Miura, Y. Morikawa, T. Shirasaki, J. Catal., 36, 240 (1975).
121. В. А. Колобихин, В. М. Соболев, Е. Н. Емельянова, И. Я. Тюряев, сб. Научные основы подбора и производ. катализаторов, СО АН СССР, стр. 237, 1964.
122. I. Pasquon, F. Trifiro, C. Caputo, Chim. e ind. (Ital.), 55, 168 (1973).
123. Ф. Вейсс, Ж. Марион, Ж. Метцгер, Ж. Коньон, Кинетика и катализ, 14, 45 (1973).
124. В. Б. Казанский, Там же, 14, 95 (1973).
125. P. Villa, G. Caputo, F. Sala, F. Trifiro, J. Catal., 31, 200 (1973).
126. F. Trifiro, Chim. e ind. (Ital.), 53, 577 (1971).
127. Т. Г. Алхазов, К. Ю. Аджамов, О. В. Крылов, Л. Я. Марголис, См. ¹¹², докл. № 91.

128. Ю. Н. Усов, Е. В. Скворцова, Т. Г. Вайстуб, И. К. Кучкаева, Нефтехимия, 12, 481 (1972).
129. А. Е. Лисовский, Т. Г. Алхазов, А. М. Дадашева, Ш. А. Фейзуллаева, Кинетика и катализ, 16, 456 (1975).
130. Т. Г. Алхазов, А. Е. Лисовский, М. Г. Сафаров, В. Б. Лапин, Н. А. Курбанов, Там же, 14, 1182 (1973).
131. H. Kluksdahl, Пат. США 3119883 (1964); С. А., 60, 9145 (1964).
132. E. Tomezsko, Пат. США 3697614 (1972); РЖХим., 1973, 16П114.
133. N. Mc Donald, A. Mc Intire, Пат. США, 3119111 (1964); С. А., 60, 9088 (1964).
134. Г. А. Степанов, А. Л. Цайлингольд, Ф. С. Пилипенко, В. М. Соболев, Г. К. Боресков, Р. А. Буянов, Авт. свид. СССР № 222375 (1970); РЖХим., 1971, 14Н19.
135. B. Berlus, D. Walker, Пат. США 3862255 (1975); РЖХим., 1975, 19П115.
136. D. Walker, Пат. США 3789017 (1974); РЖХим., 1974, 23П240.
137. R. Cichowski, Пат. США 3758609 (1973); РЖХим., 1974, 16П131.
- 138: L. Albright, E. Winter, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 5, 244 (1966).
139. Ю. Д. Нориков, А. В. Боболев, Э. А. Блюмберг, Изв. АН СССР, сер. хим., 1964, 826.
140. K. Salooja, Comb. and Flame, 8, 203 (1964).
141. Л. М. Стаднюк, В. И. Гомонай, Укр. хим. ж., 29, 1052 (1963).
142. P. Boultry, P. Courty, J. Daumas, R. Montarnal, Bull. soc. chim. France, 1968, 4050.
143. В. К. Скарченко, Успехи химии, 40, 2145 (1971).
144. M. Jouy, J. Balaceanu, Proc. II Intern. Congr. Catalysis, Paris, v. 1, 1960, p. 645.
145. В. К. Скарченко, Н. С. Кругликова, Г. И. Чалюк, В. П. Лукьяненко, Э. Е. Голубова, Нефтехимия, 8, 692 (1968).
146. В. К. Скарченко, Н. С. Кругликова, В. П. Лукьяненко, И. Я. Тюряев, Э. Е. Голубова, Нефт. и газ. пром., 1966, № 5, 46.
147. В. К. Скарченко, Н. С. Кругликова, С. П. Кузьмичев, Л. П. Василенко, Укр. хим. ж., 35, 618 (1969).
148. С. В. Адельсон, Б. Л. Иванковский, В. И. Никонов, А. В. Сакович, Промышл. синтетич. каучука, 1971, № 7, 7.
149. И. И. Задко, С. В. Адельсон, Сб. Нефть и газ, МИНХГП, М., 1972, стр. 252.
150. С. В. Адельсон, А. В. Сакович, В. И. Никонов, ДАН БССР, 16, 338 (1972).
151. А. В. Сакович, Канд. дисс., МИНХГП, М., 1972.
152. И. И. Задко, С. В. Адельсон, В. И. Никонов, Нефтепереработка и нефтехимия, 1973, № 7, 22.
153. С. В. Адельсон, В. И. Никонов, Е. И. Борзенко, А. А. Лебедева, Нефтехимия, 14, 843 (1974).
154. W. Beard, Пат. США 3769362 (1973); РЖХим., 1974, 19Н9.
155. И. И. Иоффе, В. В. Кикоть, Нефтехимия, 11, 505 (1971).
156. Г. А. Тарасова, З. А. Соломатина, С. Я. Ройтберг, Там же, 13, 382 (1973).
157. О. Д. Стерлигов, Г. А. Тарасова, З. А. Соломатина, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 2599.
158. С. В. Адельсон, Р. Н. Юдинсон, Н. И. Лебедева, Я. М. Паушкин, Хим. пром-сть, 1971, 174.
159. Г. А. Тарасова, С. Я. Ройтберг, Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 1811.
160. M. Gabliks, L. Groce, Пат. США 3308182 (1967); РЖХим., 1969, 6П173.
161. О. Д. Стерлигов, И. М. Аринич, Т. В. Дудукина, Изв. АН СССР, сер. хим., 1971, 2833.
162. L. Bajars, Англ. пат. 1011762 (1965); РЖХим., 1966, 22Н7.
163. L. Bajars, Бельг. пат. 617891 (1962); С. А., 59, 5073 (1963).
164. L. Bajars, Пат. США 3308194 (1967); РЖХим., 1968, 15Н16.
165. L. Bajars, Пат. США 3308195 (1967); РЖХим., 1968, 15Н17.
166. L. Bajars, Пат. США 3308199 (1967); РЖХим., 1968, 15Н20.
167. R. Mantell, L. Bajars, Пат. США 3247273 (1966); С. А., 64, 19484 (1966).
168. Г. А. Тарасова, З. А. Соломатина, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 1288.
169. Б. А. Кренцель, Хлорирование парафиновых углеводородов, «Наука», М., 1964.
170. Л. А. Энглин, Т. Д. Гужновская, ЖВХО, 14, 288 (1969).
171. А. Г. Лиакумович, С. Б. Косогоров, Хим. пром-сть, 1970, 900.
172. Г. А. Тарасова, З. А. Соломатина, Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, 1547.
173. О. Д. Стерлигов, И. М. Аринич, Т. В. Дудукина, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 195.
174. N. Gaspar, I. Pasternak, Canad. J. Chem. Eng., 49, 248 (1971).
175. C. Adams, J. Catal., 11, 96 (1968).
176. A. Jones, R. Benslay, Пат. США 3647910 (1972); РЖХим., 1973, 3Н12.
177. W. Haag, J. Miale, Пат. США 3787517 (1974); РЖХим., 1975, 2Н7.
178. M. Vadekar, I. Pasternak, N. Gaspar, Canad. J. Chem. Eng., 52, 788 (1974).
179. Н. Д. Пирогова, Р. М. Тырченкова, О. Б. Литвин, Промыл. синтетич. каучука, 1973, № 8, 16.
180. В. К. Скарченко, Проблемы кинетики и катализа, 12, 207 (1968).

181. *M. Vadekar, I. Pasternak*, Canad. J. Chem. Eng., 48, 664 (1970).
182. *M. A. Ряшенцева, Ю. А. Афанасьева, Х. М. Миначев*, Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, 1449.
183. *I. Pasternak, M. Vadekar*, Canad. J. Chem. Eng., 48, 212 (1970).
184. *И. Я. Тюряев, Л. П. Шаповалова, Т. А. Плавинская, С. Б. Гриненко, М. А. Бого-молрова*, Нефтехимия, 6, 677 (1966).
185. *С. В. Адельсон, М. М. Никонова*, Тр. МИНХП, 72, 9 (1967).
186. *Г. А. Степанов, В. А. Колобихин, Р. В. Чугунникова, М. И. Мясоедов*, Хим. промышл., 1967, 260.
187. *В. А. Колобихин, М. И. Мясоедов, Е. Н. Емельянова, Р. В. Чугунникова*, Там же, 1969, 420.
188. *В. П. Мусиенко, А. П. Резник, И. Я. Тюряев*, сб. Газоконденсаты и нефти, Изд-во Быым, Ашхабад, 1968, стр. 238.
189. *А. П. Резник, И. Я. Тюряев, В. П. Мусиенко*, Хим. пром-сть Укр., 1968, № 2, 11.
190. *С. В. Адельсон, М. М. Никонова*, Хим. и технол. топл. и масел, 1969, № 6, 8.
191. *Г. И. Чалюк, В. К. Скарченко, И. Я. Тюряев*, ДАН УРСР, 1967Б, 1106.
192. *Г. И. Чалюк, В. К. Скарченко, Т. В. Лепетень*, Ж. физ. химии, 43, 2144 (1969).
193. *Е. С. Воронцов*, Успехи химии, 37, 167 (1968).
194. *Г. И. Чалюк*, Канд. дисс., МИНХП, М., 1974.
195. *А. Л. Цайлингольд, Г. А. Степанов, Е. Е. Чехов, Т. П. Вернова*, Хим. пром-сть, 1967, 186.
196. *В. К. Скарченко, В. П. Лукьяненко, Н. С. Кругликова*, сб. Нефтехимия и нефте-переработка, «Наукова думка», Киев, вып. 4, (1971), стр. 146.

Институт газа АН УССР, Киев