

УДК 661.183.12 : 66.097 : 66.095.14 : 66.094.3

Новые каталитические системы на основе волокнистых ионитов

Ю. Г. ЕГИАЗАРОВ, Л. Л. ПОТАПОВА, В. З. РАДКЕВИЧ, В. С. СОЛДАТОВ, А. А. ШУНКЕВИЧ, Б. Х. ЧЕРЧЕС

*Институт физико-органической химии Национальной академии наук Беларуси,
ул. Сурганова, 13, Минск 220072 (Беларусь)**E-mail: ifoch@ifoch.bas-net.by*

(Поступила 23.03.2001; после доработки 14.04.2001)

Аннотация

Дан краткий обзор выполненных авторами экспериментальных работ по использованию новых каталитических систем на основе волокнистых ионитов в реакциях кислотно-основного и окислительно-восстановительного типов. Показано, что волокнистый сульфокатионит ФИБАН К-1 в Н-форме является эффективным катализатором синтеза метил-трет-алкиловых эфиров. Палладиевые катализаторы на основе щелочноземельных катионных форм сульфокатионита обладают высокой активностью в окислении водорода и позволяют реализовать процесс в автотермическом режиме (без подведения тепла в зону реакции). Волокнистый анионит ФИБАН А-5 с иммобилизованными комплексами Fe-ЭДТА является эффективным катализатором окисления сероводорода и может быть использован для изготовления рабочих элементов средств индивидуальной защиты. Полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования волокнистых ионитов в качестве катализаторов или носителей для их приготовления и открывают новые возможности для развития теории и практики катализа ионитами.

ВВЕДЕНИЕ

Катализ ионитами – одно из наиболее интенсивно развивающихся направлений химической науки и промышленности. Достаточно отметить, что такие многотоннажные промышленные процессы, как синтез метил-трет-алкиловых эфиров, гидратация изобутилена, синтез диоксана из изобутилена и формальдегида, изопрена из диоксана, паральдегида из уксусного альдегида и другие, реализованы с использованием ионитов.

Поскольку во многих случаях скорость реакции определяется внутренней диффузией, целесообразно уменьшать диаметр гранул ионита, однако при этом повышается гидравлическое сопротивление слоя катализатора. Компромисс между указанными факторами достигается не без ущерба для производства.

Использование в катализе волокнистых ионитов, обладающих значительно меньшим диаметром волокна по сравнению с гранулой

традиционных ионитов (примерно на порядок), весьма актуально, поскольку при этом существенно снижаются диффузионные затруднения, что обеспечивает соответствующее повышение скорости массообменных процессов.

Цель настоящей работы – получение экспериментальных данных по эффективности новых каталитических систем на основе волокнистых ионитов в некоторых реакциях кислотно-основного и окислительно-восстановительного типов, имеющих непосредственное отношение к решению проблем улучшения условий жизни человека.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ВОЛОКНИСТОГО СУЛЬФОКАТИОНИТА

Волокнистый сульфокатионит ФИБАН К-1, обладающий гелевой структурой, получали в две стадии. На первой стадии проводили приливочную сополимеризацию стирола и дивинил-

нилбензола к полипропиленовому штапельному волокну (диаметр волокна (21 ± 1) мкм). Для иницирования сополимеризации использовали прямой метод облучения γ -лучами изотопа ^{60}Co полипропиленового волокна, погруженного в раствор мономеров (мольное отношение стирол/дивинилбензол – 98 : 2) в метиловом спирте или в суспензии мономеров в воде.

На второй стадии проводили сульфирование полученного волокна (полистиролдивинилбензольной матрицы) концентрированной ($\approx 95\%$) серной кислотой [1].

При использовании раствора мономеров в метиловом спирте полипропиленовая нить после сульфирования практически не разрушается и функциональные группы распределяются преимущественно в периферийной области сечения волокна, а при использовании суспензии мономеров в воде полипропиленовая нить разрушается и функциональные группы распределяются равномерно по объему волокна.

В зависимости от степени прививки диаметр волокна в сульфокатионите ФИБАН К-1 может изменяться от 25 до 50 мкм. Варьируя условия синтеза, можно изменять в широких пределах степень прививки сополимера стирола и дивинилбензола к исходному волокну, обменную емкость (ОЕ), степень набухания и другие свойства волокнистого сульфокатионита.

Одним из наиболее важных свойств ионита применительно к катализу является его термостабильность. Изучая влияние природы катиона на устойчивость гранульных сульфокатионитов при их термической обработке на воздухе, авторы [2–4] показали, что солевые формы обладают более высокой термостабильностью по сравнению с Н-формой. Однако выяснение роли обменных катионов в повышении термической стабильности ионита при этом затруднительно в связи с тем, что наряду с реакциями термического разложения ионита могут протекать различные окислительно-восстановительные реакции с участием кислорода воздуха и углеводородной матрицы.

Для исследования термической устойчивости водородной, щелочных и щелочноземельных катионных форм волокнистого сульфокатионита нами использован метод масс-спек-

трометрии, обеспечивающий высокую точность получаемых результатов и практически полное отсутствие кислорода в зоне реакции. Анализ продуктов, переходящих в газовую фазу при термическом воздействии на образцы ионита, проводили на приборе МХ 1320. Навеску ионита загружали в стандартную ампулу, выполняющую функцию реактора, которую помещали в систему ввода масс-спектрометра. Нагрев образца осуществляли с помощью платиновой спирали, являющейся одновременно и датчиком температуры. Масс-спектры продуктов термодесорбции и термодеструкции записывали с помощью ПЭВМ при ионизирующем напряжении 50 В и ускоряющем напряжении 2.5 кВ.

Спектры ЭПР образцов сульфокатионита после их карбонизации на воздухе снимали на малогабаритном спектрометре с чувствительностью 10^{10} спин/г в режиме многократного сканирования. Накопленная информация о спектрах была обработана средствами программного обеспечения. В качестве внешнего стандарта применяли Mn^{2+} в структуре MgO .

В работе использовали образец волокнистого сульфокатионита с эквивалентной обменной емкостью 3.24 ммоль/г. Полностью замещенные Li-, Na-, Cs-, Mg-, Ca- и Ba-формы получали, пропуская через колонку с ионитом в Н-форме избыток раствора хлорида соответствующего металла с молярной концентрацией эквивалента 1 моль/л до нейтральной реакции фильтра. После обмена образцы отмывали дистиллированной водой до отсутствия ионов Cl^- в промывных водах и сушили на воздухе при комнатной температуре.

На рис. 1, а представлены зависимости относительного содержания ионов H_2O^+ и SO_2^+ (m/e – 18 и 64) в газовой фазе от температуры. Зависимость количества выделившейся воды от температуры (кривая 1) имеет три участка (20–110, 110–150 и 150–200 °C), разделенных четко выраженными минимумами при 110 и 150 °C.

В работе [5] показано, что вода в гранульном сульфокатионите КУ-2 находится в трех энергетически неравноценных формах: на первой стадии, в области температур 50–80 °C выделяется так называемая свободносвязан-

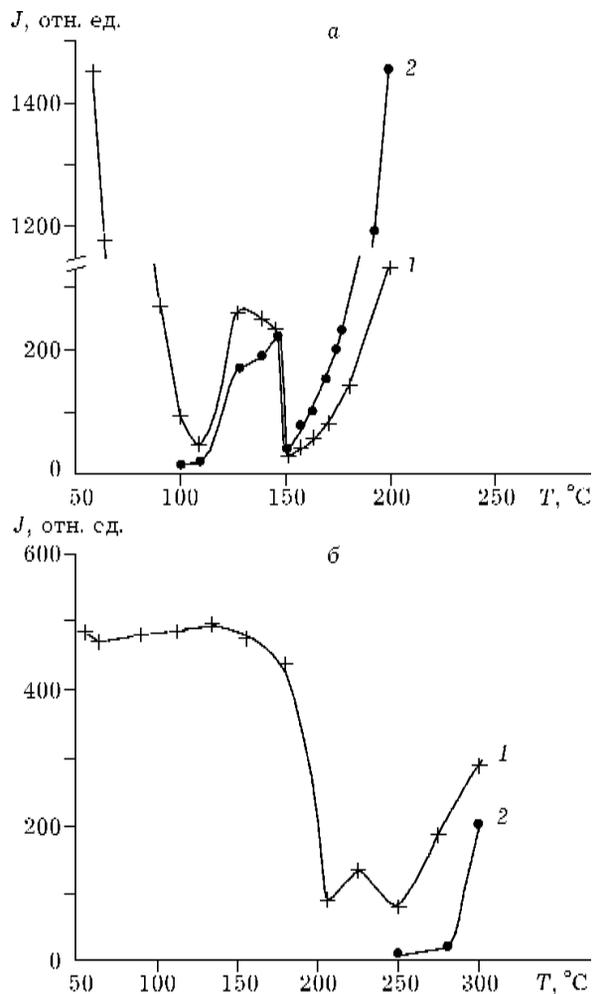


Рис. 1. Зависимость относительного содержания (J) ионов H_2O^+ (1) и SO_2^+ (2) в газовой фазе от температуры для Н-формы (а) и Mg-формы (б) волокнистого сульфокатионита.

ная вода, локализованная в основном на внешних гидратных слоях в результате образования межмолекулярных связей по типу диполь-дипольного взаимодействия (третий гидратный слой); вода второй стадии (80–115 °C) относится ко второму гидратному слою и находится в виде кластеров, группирующихся вблизи гидрофильных участков ионита; на третьей стадии (> 115 °C) выделяется вода, взаимодействующая с противоионами по иондипольному типу и образующая первый гидратный слой.

Полученные нами результаты свидетельствуют о том, что выделение воды третьего и второго гидратных слоев из Н-формы волокнистого сульфокатионита происходит слитно (ниспадающая ветвь кривой 1 на рис. 1, а, температура 50–110 °C). В области темпера-

тур 110–150 °C выделяется вода первого гидратного слоя. Представляет интерес тот факт, что в этой температурной области наблюдается достаточно интенсивное выделение в газовую фазу ионов SO_2^+ , относительное содержание которых изменяется симбатно содержанию ионов H_2O^+ (см. рис. 1, а, кривая 2).

Выделение воды первого гидратного слоя и диоксида серы из щелочных и щелочноземельных катионных форм ионита происходит при более высоких температурах. В качестве примера на рис. 1, б представлены данные, полученные для наиболее термостабильной Mg-формы ионита: выделение воды третьего и второго гидратных слоев завершается при температуре 205 °C, а вода, непосредственно связанная с катионами, выделяется в интервале температур 205–250 °C; температура появления в газовой фазе ионов SO_2^+ составляет 250 °C.

Анализ полученных данных показывает, что деградация функциональных групп сульфокатионита с образованием ионов SO_2^+ сопряжена с разрушением гидратной оболочки катиона и связана с его поляризующим действием. Это подтверждается линейным характером зависимости температуры начала выделения воды первого гидратного слоя (рис. 2, а) и температуры начала выделения ионов SO_2^+ (см. рис. 2, б) от величины z/r^2 катионов.

Обращает на себя внимание тот факт (рис. 3), что температура начала разрушения функциональных групп на 10–40 °C превышает температуру начала выделения воды первого гидратного слоя. Это, вероятно, обусловлено тем, что аквакомплекс катиона содержит несколько молекул воды и деградация сульфогруппы связана не с началом, а с завершением разрушения гидратной оболочки катиона.

Наряду с ионами H_2O^+ и SO_2^+ в газовой фазе присутствуют также ионы с более высокой массой, образование которых, очевидно, связано с термодеструкцией полимерной матрицы. Появление органических фрагментов при нагревании Н-формы ионита наблюдается при температурах 90–100 °C, щелочных и щелочноземельных форм – при 130–250 °C, т.е. совпадает с температурой начала разрушения сульфогрупп.

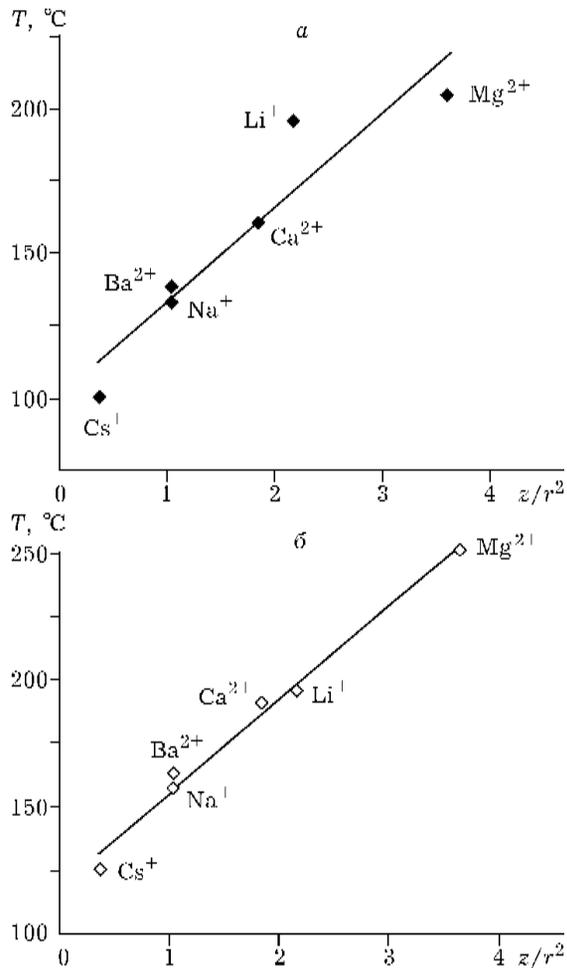


Рис. 2. Зависимость температуры начала разрушения первого гидратного слоя (а) и температуры начала десульфирования (б) ионита от поляризующего действия катиона (z/r^2).

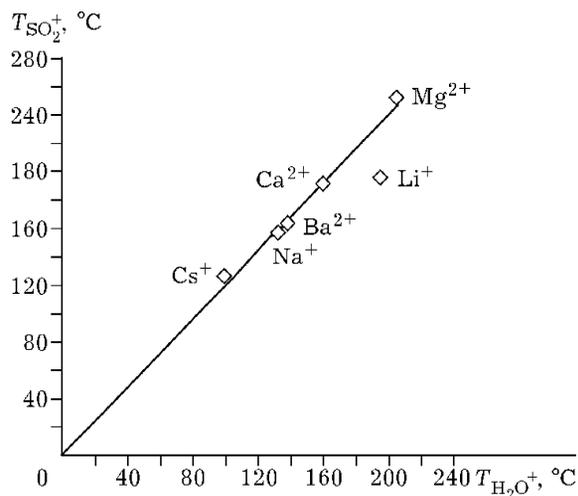


Рис. 3. Зависимость температуры начала десульфирования от температуры начала разрушения первого гидратного слоя.

В этой связи представляются интересными результаты опытов по карбонизации исследуемых образцов на воздухе, проведенных в условиях термогравиметрического метода: повышение температуры со скоростью 5 °С/мин до 250 °С и выдержка при этой температуре в течение 5 мин. Глубину процесса оценивали по концентрации парамагнитных центров (ПМЦ), образующихся при термоокислительной деструкции полистиролдивинилбензольной матрицы.

Оказалось, что концентрация парамагнитных центров, образующихся в результате карбонизации Н-формы ионита, на два порядка превышает таковую для щелочных и щелочноземельных катионных форм.

| Форма ионита | Концентрация ПМЦ, спин/г |
|--------------|--------------------------|
| Н | 1995 |
| Li | 11 |
| Na | 21 |
| Cs | 8 |
| Mg | 10 |
| Ca | 14 |
| Ba | 15 |

Полученные результаты позволяют сделать следующие выводы:

- щелочные и щелочноземельные катионные формы значительно превосходят Н-форму волокнистого сульфокатионита по термической стабильности;
- соединения щелочных и щелочноземельных элементов, образующиеся при термоокислительной деструкции соответствующих катионных форм ионита, являются ингибиторами реакций окисления, протекающих с участием кислорода воздуха.

ВОЛОКНИСТЫЙ СУЛЬФОКАТИОНИТ - КАТАЛИЗАТОР КИСЛОТНО-ОСНОВНЫХ ПРОЦЕССОВ

В последние годы для снижения токсичности выхлопных газов автомобильного транспорта широко используются высокооктановые кислородсодержащие добавки к бензинам - метил-трет-бутиловый и метил-трет-амиловый эфиры (МТБЭ и МТАЭ), получаемые при взаимодействии метанола и олефинов в присутствии кислотно-основных катализаторов. Промышленный синтез МТБЭ и МТАЭ в настоящее время осуществляется с исполь-

ТАБЛИЦА 1

Влияние температуры и мольного отношения $\text{CH}_3\text{OH} : i\text{-C}_5\text{H}_{10}$ на состав катализата при синтезе МТАЭ в присутствии волокнистого сульфокатионита

| T, °C | Состав катализата, массовая доля, % | | | | | Конверсия метилбутенов, % |
|--|-------------------------------------|---------|---------|---------|------|---------------------------|
| | Метанол | 3-М-1-Б | 2-М-1-Б | 2-М-2-Б | МТАЭ | |
| $\text{CH}_3\text{OH} : i\text{-C}_5\text{H}_{10} = 1 : 1$ | | | | | | |
| 60 | 21.6 | 28.3 | 4.0 | 16.5 | 29.6 | 30.3 |
| 70 | 20.2 | 27.8 | 3.2 | 14.2 | 34.6 | 35.1 |
| 80 | 18.4 | 27.5 | 2.2 | 12.2 | 39.7 | 40.1 |
| 90 | 17.5 | 27.4 | 1.8 | 10.8 | 42.5 | 42.9 |
| 100 | 18.7 | 27.6 | 2.3 | 12.2 | 39.2 | 39.9 |
| $\text{CH}_3\text{OH} : i\text{-C}_5\text{H}_{10} = 1.5 : 1$ | | | | | | |
| 60 | 32.8 | 23.3 | 3.5 | 14.0 | 26.4 | 41.7 |
| 70 | 31.5 | 23.6 | 3.0 | 12.4 | 29.5 | 44.3 |
| 80 | 29.3 | 23.7 | 1.9 | 9.3 | 35.8 | 50.1 |
| 90 | 27.9 | 23.2 | 1.5 | 7.4 | 40.0 | 54.1 |
| 100 | 29.9 | 23.0 | 2.4 | 11.3 | 33.4 | 47.6 |
| $\text{CH}_3\text{OH} : i\text{-C}_5\text{H}_{10} = 2 : 1$ | | | | | | |
| 60 | 39.8 | 20.9 | 3.6 | 12.5 | 23.2 | 47.1 |
| 70 | 39.0 | 20.5 | 2.8 | 11.4 | 26.3 | 50.4 |
| 80 | 37.3 | 20.4 | 2.0 | 8.2 | 32.1 | 56.3 |
| 90 | 36.6 | 20.8 | 1.6 | 7.0 | 34.0 | 58.0 |
| 100 | 38.2 | 21.1 | 2.1 | 8.4 | 30.2 | 54.8 |

Примечание. Здесь и в табл. 2, 3 эквивалентная обменная емкость сульфокатионита 3.7 ммоль/г, скорость подачи сырьевой смеси 4 г/(г_{кат}·ч).

зованием гранульных макропористых сульфокатионитов – AMBERLYST 15, DOWEX M-31, КУ-23 [6–9], формованного сульфокатионита КУ-2ФПП [10] и др.

Ранее [11] нами была показана принципиальная возможность использования волокнистого сульфокатионита ФИБАН К-1 в качестве катализатора синтеза МТВЭ. Ниже представлены результаты, полученные при исследовании влияния обменной емкости волокнистого сульфокатионита и основных параметров процесса на выход МТАЭ. Для оценки эффективности использования в синтезе МТАЭ волокнистого ионита (Н-форма, эквивалентная ОЕ 1.3, 2.2 и 3.7 ммоль/г) проведены сопоставительные эксперименты с использованием гранульного макропористого сульфокатионита DOWEX M-31 (Н-форма, эквивалентная ОЕ 4.4 ммоль/г, средний размер гранул 0.35 мм).

Метилбутены получали дегидратацией изоамилового спирта на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при 310–330 °C. Полученная смесь изомеров содержала, %: 3-метил-1-бутен (3М-1-Б) – 40.0, 2-метил-1-

бутен (2М-1-Б) – 22.5 и 2-метил-2-бутен (2М-2-Б) – 37.5 (смесь № 1). Из части этой смеси путем многократной разгонки были выделены две фракции, различающиеся по изомерному составу, %: 3-метил-1-бутен – 74.0, 2-метил-1-бутен – 15.7 и 2-метил-2-бутен – 10.3 (смесь № 2); 3-метил-1-бутен – 1.2, 2-метил-1-бутен – 17.0 и 2-метил-2-бутен – 81.8 (смесь № 3).

Эксперименты проводили на проточной установке с реактором интегрального типа при температурах 60–100 °C, давлении 0.8 МПа, скорости подачи сырья (метанол + смесь № 1) 2–6 г/(г_{кат}·ч) (в статье представлены данные, полученные при скорости подачи сырья 4 г/(г_{кат}·ч)) и мольном соотношении $\text{CH}_3\text{OH} : i\text{-C}_5\text{H}_{10}$, равном 1 : 1, 1.5 : 1 и 2 : 1. При давлении 0.8 МПа и указанных температурах процесс реализуется в жидкой фазе.

Результаты экспериментов показывают (табл. 1), что с повышением температуры до 90 °C содержание МТАЭ в катализате растет, а при дальнейшем ее повышении до 100 °C

ТАБЛИЦА 2

Влияние температуры и мольного отношения $\text{CH}_3\text{OH} : i\text{-C}_5\text{H}_{10}$ на изомерный состав метилбуленов в полученных катализатах

| $T, ^\circ\text{C}$ | Состав, массовая доля, % | | |
|--|--------------------------|-----------------|-----------------|
| | 3-Метил-1-бутен | 2-Метил-1-бутен | 2-Метил-2-бутен |
| $\text{CH}_3\text{OH} : i\text{-C}_5\text{H}_{10} = 1 : 1$ | | | |
| 60 | 58.0 | 8.2 | 33.8 |
| 70 | 61.5 | 7.1 | 31.4 |
| 80 | 65.6 | 5.3 | 29.1 |
| 90 | 68.6 | 4.5 | 26.9 |
| 100 | 65.6 | 5.5 | 28.9 |
| $\text{CH}_3\text{OH} : i\text{-C}_5\text{H}_{10} = 1.5 : 1$ | | | |
| 60 | 57.1 | 8.6 | 34.3 |
| 70 | 60.5 | 7.7 | 31.8 |
| 80 | 67.9 | 5.5 | 26.6 |
| 90 | 72.3 | 4.7 | 23.0 |
| 100 | 62.7 | 6.5 | 30.8 |
| $\text{CH}_3\text{OH} : i\text{-C}_5\text{H}_{10} = 2 : 1$ | | | |
| 60 | 56.5 | 9.7 | 33.8 |
| 70 | 59.1 | 8.1 | 32.8 |
| 80 | 66.8 | 6.5 | 26.7 |
| 90 | 70.8 | 5.4 | 23.8 |
| 100 | 66.8 | 6.6 | 26.6 |

Примечание. Сырье - метанол и смесь № 1.

несколько снижается. Повышение мольного отношения $\text{CH}_3\text{OH} : i\text{-C}_5\text{H}_{10}$ при прочих равных условиях приводит к увеличению глубины превращения исходных реагентов (в табл. 1 представлены данные по конверсии метилбуленов), однако содержание целевого продукта в катализате снижается за счет избытка метанола в реакционной смеси.

Содержание индивидуальных метилбуленов в полученных катализатах (табл. 2) по отношению к их содержанию в исходной смеси (метанол + смесь № 1) изменяется по разному: доля 3-метил-1-бутена увеличивается примерно в 1.5 раза, а доли 2-метил-1-бутена и в меньшей мере 2-метил-2-бутена уменьшаются.

При синтезе МТАЭ наряду с основной реакцией протекают побочные реакции изомеризации метилбуленов (миграция двойной связи), что должно вносить существенный вклад в изомерный состав непрореагировавших олефинов [12]. В этой связи представлялось интересным получить данные по изомеризации метилбуленов на волокнистом сульфокатиони-

те в условиях, аналогичных условиям основной реакции. Результаты изомеризационных превращений метилбуленов, представленные в табл. 3, показывают, что 3-метил-1-бутен практически не превращается в другие изомеры, даже несмотря на его высокую начальную концентрацию (смесь № 2), в то время как 2-метил-1-бутен в значительной степени превращается в 2-метил-2-бутен. При изомеризации смеси № 3 превращение 2-метил-1-бутена в 2-метил-2-бутен невелико, возможно, из-за близости системы к равновесию по этим изомерам.

Таким образом, низкое содержание 2-метил-1-бутена в катализатах, полученных при синтезе МТАЭ в присутствии волокнистого сульфокатионита (см. табл. 1 и 2) может быть не только следствием его высокой реакционной способности в основной реакции, но и результатом значительной степени превращения в 2-метил-2-бутен.

На рис. 4 представлены зависимости содержания МТАЭ в катализате от температуры

ТАБЛИЦА 3

Влияние температуры на состав метилбутенов при изомеризации смесей № 2 и 3 на волокнистом сульфокатионите

| T, °C | Содержание, массовая доля, % | | |
|-----------|------------------------------|-----------------|-----------------|
| | 3-Метил-1-бутен | 2-Метил-1-бутен | 2-Метил-2-бутен |
| Смесь № 2 | | | |
| 60 | 73.6 | 13.9 | 12.5 |
| 70 | 73.8 | 8.6 | 17.6 |
| 80 | 73.5 | 7.2 | 19.3 |
| Смесь № 3 | | | |
| 60 | 1.0 | 14.5 | 84.5 |
| 70 | 1.2 | 13.1 | 85.7 |
| 80 | 1.1 | 11.8 | 87.1 |

для образцов сульфокатионита с разной ОЕ. Для всех образцов с повышением температуры до 90 °C содержание эфира в катализате повышается.

Представляет интерес сопоставление результатов, полученных в присутствии наиболее активного образца волокнистого сульфокатионита (эквивалентная ОЕ 3.7 ммоль/г) и гранульного ионита DOWEX M-31 (эквивалентная ОЕ 4.4 ммоль/г). При температурах 60–70 °C содержание МТАЭ в катализате, полученном на гранульном катализаторе, выше, чем на волокнистом. Однако при более высоких температурах активность волокнистого сульфокатионита превышает активность гранульного (см. рис. 4, кривые 3 и 4). Сниже-

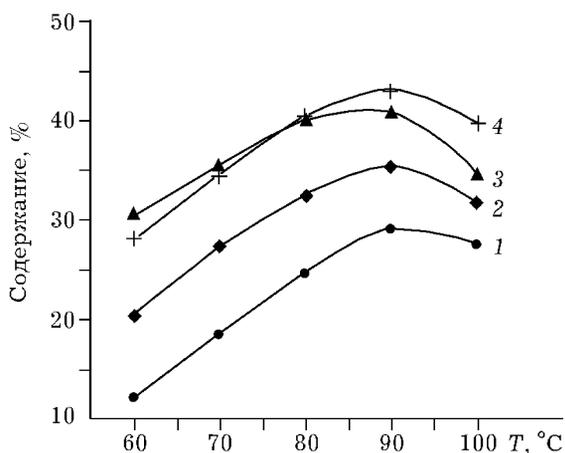


Рис. 4. Зависимость содержания МТАЭ в катализате от температуры для разных образцов ионита. Эквивалентная обменная емкость, ммоль/г: 1.3 (1), 2.2 (2), 4.4 (3) (DOWEX M-31), 3.7 (4); мольное отношение $\text{CH}_3\text{OH} : i\text{-C}_5\text{H}_{10} = 1:1$; скорость подачи сырьевой смеси 4 г/(г_{кат}·ч).

ние содержания эфира в катализате, полученном при 100 °C, по-видимому, связано с тем, что скорость обратной реакции в этих условиях выше скорости прямой реакции.

Таким образом, можно выделить следующее:

- 1) активность волокнистого сульфокатионита в синтезе МТАЭ повышается с увеличением ОЕ ионита;
- 2) из трех изомерных метилбутенов только 3-метил-1-бутен практически не принимает участия в синтезе эфира и не претерпевает изомеризационных превращений в условиях проведенного эксперимента;
- 3) при относительно высоких температурах (80–90 °C) активность волокнистого сульфокатионита (эквивалентная ОЕ 3.7 ммоль/г, гелевая структура) в синтезе МТАЭ превосходит активность гранульного (эквивалентная ОЕ 4.4 ммоль/г, макропористая структура).

Полученные результаты позволяют рассматривать волокнистый сульфокатионит гелевой структуры в качестве перспективного катализатора синтеза метил-трет-алкиловых эфиров.

МЕТАЛЛОСодержащие катализаторы окисления водорода

В последние годы сульфокатиониты привлекают внимание исследователей также и в качестве носителей для приготовления металлосодержащих катализаторов, используемых в реакциях окислительно-восстановительного типа [13–17].

В работах [18–20] нами показано, что на основе волокнистого сульфокатионита ФИБАН К-1 можно получать эффективные палладиевые катализаторы окисления водорода. Установлены оптимальные условия приготовления и активации катализаторов, исследовано влияние основных параметров процесса на конверсию водорода, показано, что для получения активного катализатора достаточно ввести в ионит 0.1–0.2 % палладия.

Ниже представлены результаты исследований влияния катионного состава ионита на скорость обмена $M^{z+} @ [Pd(NH_3)_4]^{2+}$, распределение палладия по сечению волокна, степень его восстановления и активность в окислении водорода.

На первой стадии приготовления палладиевых катализаторов активный компонент вводится в ионит методом ионного обмена из раствора хлорида тетраамминпалладия (II). Затем катализатор сушится, прогревается в токе гелия (130 °С, 1 ч) и восстанавливается в токе водорода (130 °С, 1 ч) с образованием Pd^0 .

На рис. 5 приведены кинетические кривые поглощения ионов $[Pd(NH_3)_4]^{2+}$ из контактирующего раствора различными катионными формами ионита. На ионите натриевой формы достигается практически полное поглощение катионов $[Pd(NH_3)_4]^{2+}$. Поглощение катионов тетраамминпалладия (II) магниевой, бариевой и лантановой формами составляет 95, 89 и 80 % соответственно, при этом степень заполнения фазы ионита катионом $[Pd(NH_3)_4]^{2+}$ на Na-форме ионита составляет 0.35, а на Mg-, Ba- и La-формах – 0.33, 0.31 и 0.28 соответственно. При переходе от Na-формы ионита к Mg-, Ba- и La-формам время достижения сте-

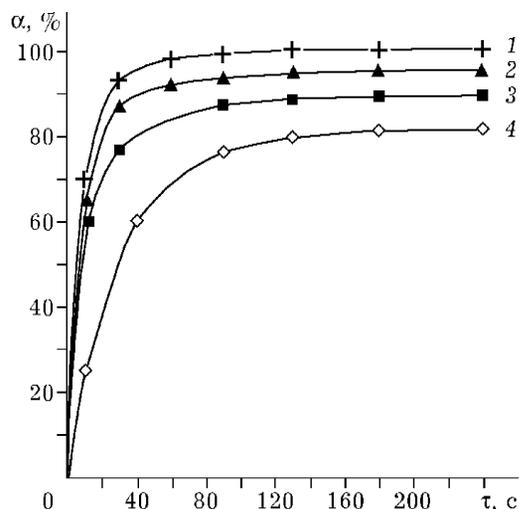


Рис. 5. Зависимость степени поглощения ионов $[Pd(NH_3)_4]^{2+}$ (а) волокнистым сульфокатионитом К-1 в Na-, Mg-, Ba- и La-формах (1–4 соответственно) от продолжительности ионного обмена.

пени завершенности процесса, равной 0.9, увеличивается от 22 до 72 с, а коэффициент разделения снижается (табл. 4).

На примере Ba-формы ионита методом микрорентгеноспектрального анализа (рис. 6, а) установлено, что функциональные группы распределены равномерно по сечению волокна. Приповерхностный слой ионита в Na-форме и в меньшей мере в Mg-форме обогащен ионами $[Pd(NH_3)_4]^{2+}$ (см. рис. 6, б, в). Для Ba-формы характерно равномерное распределение палладия по всему сечению волокна (см. рис. 6, г). Последнее свидетельствует о том, что в описанных выше условиях эксперимента система близка к ионообменному равновесию только при обмене ионов Ba^{2+} на ионы $[Pd(NH_3)_4]^{2+}$. Можно предположить, что обмен катионов Na^+ и Mg^{2+} на катионы $[Pd(NH_3)_4]^{2+}$,

ТАБЛИЦА 4

Основные характеристики синтезированных катионообменных форм сульфокатионита ФИБАН К-1

| Форма ионита | Набухание | | $t_{0.9}^*$, с | Коэффициент разделения |
|-------------------|------------------|---------------------------|-----------------|------------------------|
| | Массовая доля, % | моль H_2O / моль ионита | | |
| H-K-1 | 111.0 | 19.0 | – | – |
| Na-K-1 | 97.0 | 17.8 | 22 | > 20 |
| Mg-K-1 | 91.0 | 16.2 | 25 | 9.4 |
| Ba-K-1 | 54.8 | 11.4 | 40 | 3.1 |
| La-K-1 | 54.2 | 10.7 | 72 | 1.5 |
| $Pd(NH_3)_4$ -K-1 | 35.8 | 7.8 | – | – |

*Время достижения степени завершенности процесса, равной 0.9.

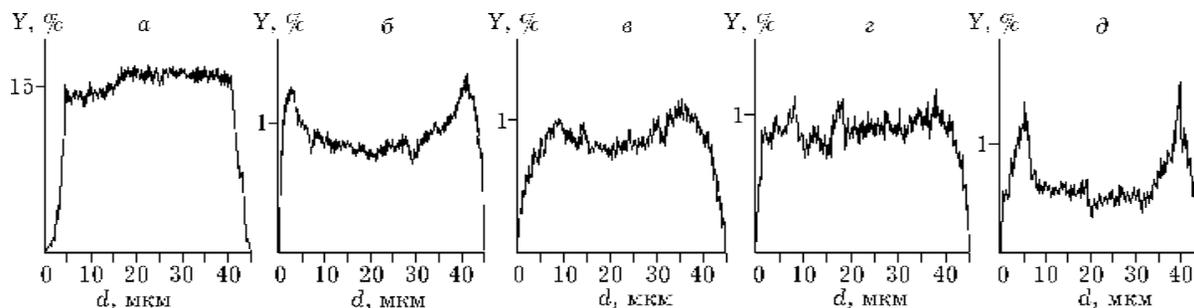


Рис. 6. Распределение бария (а) и палладия (б-д) по сечению волокна в ионообменных (а-г) и восстановленном (д) образцах ионита в Na- (б), Mg- (в) и Ba-форме (а, г, д).

протекающий с большой скоростью, приводит к образованию мало набухающего приповерхностного слоя $(\text{Pd}(\text{NH}_3)_4)$ -форма, см. табл. 4), затрудняющего проникновение в него сильно гидратированных ионов Na^+ и Mg^{2+} .

После активации катализатора на основе Ba-формы ионита в описанных выше условиях наблюдается повышенная концентрация палладия в периферийной области сечения волокна (см. рис. 6, д), что свидетельствует о миграции атомов Pd^0 в процессе восстановления образца.

Активность образцов в окислении водорода определяли на лабораторной установке с реактором интегрального типа [19]. Оказалось, что катализаторы, содержащие одинаковое количество палладия на различных катионных формах ионита и восстановленные в одних и тех же условиях, различаются по активности. Возможной причиной различной активности образцов могла быть разная степень восстановления металла.

Для подтверждения этого предположения восстановленные катализаторы обрабатывали избытком 1M раствора NaCl до полного перевода ионообменной формы палладия в раствор и рассчитывали содержание Pd^0 по разности между количеством введенного в ионит палладия и содержанием ионообменного палладия в растворе. Из данных, представленных на рис. 7, видно, что удельная активность катализатора в окислении водорода удовлетворительно коррелирует со степенью восстановления палладия на различных катионных формах ионита.

Важное значение для использования этого типа катализаторов в реальных процессах имеет то обстоятельство, что высокая тер-

мическая стабильность щелочноземельных катионных форм ионита позволяет проводить активацию катализатора в относительно жестких условиях. При этом повышается степень восстановления палладия и его частицы приобретают оптимальный размер, что в совокупности обеспечивает в заданных условиях процесса полное окисление водорода в автотермическом режиме (без подведения тепла со стороны). Так, например, при повышении температуры активации катализатора 0.2Pd / Ba-K-1 в токе водорода от 130 до 200 °C степень восстановления палладия повышается с 38 до 75 %, что приводит к резкому увеличению активности катализатора.

Таким образом, природа обменного катиона в волокнистом сульфокатионите оказывает влияние на скорость ионного обмена $\text{M}^{z+} \leftrightarrow [\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$, распределение палладия по сечению волокна и степень восстановления палладия (за счет повышения термической устойчивости ионита).

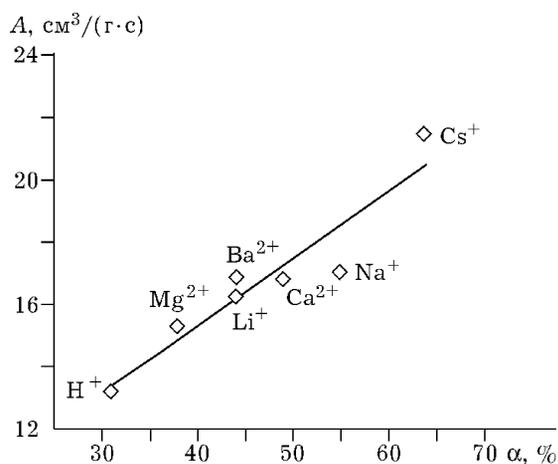


Рис. 7. Зависимость удельной активности катализатора (A) от степени восстановления палладия (α).

Анализ описанных выше экспериментальных данных по окислению водорода показывает, что на основе щелочноземельных катионных форм волокнистого сульфокатионита можно получать эффективные металлсодержащие катализаторы газофазных процессов окисления.

КАТАЛИЗАТОРЫ ОКИСЛЕНИЯ H_2S

Очистка воздуха от сероводорода в настоящее время осуществляется сорбционными или окислительными методами с применением твердых или жидких сорбентов и катализаторов. Высокую активность в жидкофазных процессах окисления H_2S молекулярным кислородом до серы проявляют этилендиаминтетраацетатные комплексы железа [21–24].

Однако в ряде случаев, например при создании индивидуальных средств защиты от сероводорода, жидкофазные каталитические системы непригодны. Для этих целей могут быть использованы катализаторы на основе полимерных носителей, в частности ионитов волокнистой структуры.

Ранее [14, 25, 26] нами были синтезированы каталитические системы с Fe-этилендиаминтетраацетатными (Fe-ЭДТА) комплексами, иммобилизованными на волокнистых анионитах различной природы [27, 28], исследовано влияние состава и структуры аминогрупп, природы противоиона, а также основных факторов процесса на их активность. Было показано, в частности, что наиболее активны каталитические системы на основе анионита ФИБАН А-5, полученного из полиакрилонитрильного волокна с использованием в качестве аминирующего агента N,N-диметиламинопропиламина. А-5 представляет собой ионит со слабоосновными третичными аминогруппами и малым содержанием карбоксильных групп (эквивалентная ОЕ по аминогруппам 4.3 ммоль/г, карбоксильным – 0.6).

В настоящем сообщении описаны результаты исследований влияния природы центрального иона, заряда комплексного аниона и степени ионизации функциональных групп на активность катализатора, а также ингибирования окислительной деструкции иммобилизованных на анионите А-5 комплексов Fe-

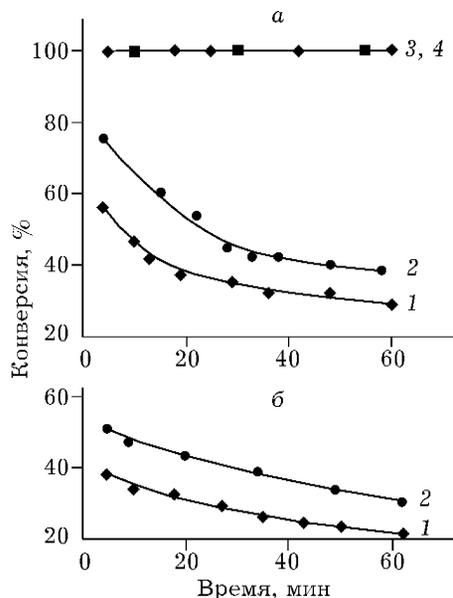


Рис. 8. Зависимость конверсии H_2S от времени в присутствии катализаторов: а – Mn-ЭДТА/А-5 (1, 2), Fe-ЭДТА/А-5 (3, 4; массовая доля комплекса 2.7 и 13 % соответственно); б – VO-ЭДТА/А-5. Объемная доля O_2 в смеси $\% : 7.9$ (1, 3, 4) и 37.5 (2).

ЭДТА. В серии экспериментов по влиянию природы центрального иона работу проводили с комплексами железа, марганца и ванадия. Массовая доля комплекса в образцах Fe-ЭДТА/А-5 составляла 13.0 и 2.7 %, в образцах Mn-ЭДТА/А-5 и VO-ЭДТА/А-5 – 12.4 и 20.5 % соответственно.

На рис. 8 представлены зависимости конверсии H_2S от времени опыта в присутствии синтезированных катализаторов. Как видно из полученных данных, оба образца Fe-ЭДТА/А-5 в условиях эксперимента обеспечивают полную конверсию сероводорода. Для образцов Mn-ЭДТА/А-5 и VO-ЭДТА/А-5 приведены результаты сопоставительных опытов при различном содержании кислорода в газовой смеси (см. рис. 8, а, б, кривые 1 и 2). Увеличение концентрации кислорода в зоне реакции заметно повышает активность катализаторов. Тем не менее даже при существенном (в 4–5 раз) повышении концентрации кислорода в зоне реакции не удается достигнуть активности катализатора Fe-ЭДТА/А-5, содержащего значительно меньшую долю комплекса.

Как известно, комплексообразование приводит к изменению окислительно-восстановительного (ОВ) потенциала пары $M^{z+}/M^{(z-1)+}$, что сильно влияет на равновесие окислитель-

но-восстановительных процессов [29, 30]. Так, для пары аквакаатионов Fe^{3+}/Fe^{2+} ОВ потенциал равен 0.77 В, а для пары Fe^{3+} -ЭДТА / Fe^{2+} -ЭДТА – 0.14 В. Следовательно, комплексобразование с ЭДТА приводит к стабилизации состояния Fe^{3+} и усилению восстановительных свойств двухвалентного железа. Можно предположить, что одной из главных причин высокой каталитической активности комплекса Fe-ЭДТА является оптимальная величина ОВ потенциала для пары Fe^{3+} -L/ Fe^{2+} -L.

ОВ потенциал для перехода Mn^{3+} -ЭДТА @ Mn^{2+} -ЭДТА равен 0.82 В [31]. Mn^{3+} -ЭДТА является сильным окислителем (стабилизируется низшая степень окисления). Восстановление VO_2^{2+} -ЭДТА до V^{3+} -ЭДТА протекает очень медленно [32], следовательно, такая система активной быть не может. ОВ потенциал для пары свободных ионов VO_2^+/VO^{2+} равен 1 В. Проведенный расчет (константы устойчивости комплексов взяты из [33]) показывает, что ОВ потенциал для пары VO_2^+ -ЭДТА/ VO^{2+} -ЭДТА равен 1.19 В. Полученный результат указывает на то, что комплекс VO_2^+ -ЭДТА – сильный окислитель (стабилизируется низшая степень окисления VO^{2+}).

Исходя из этого можно предположить, что повышение активности комплексов Mn-ЭДТА и VO-ЭДТА в окислении сероводорода при увеличении содержания кислорода в газовой смеси (см. рис. 8) обусловлено сдвигом равновесия термодинамически затрудненной реакции восстановленной формы комплекса с O_2 .

Для дальнейшего выяснения причин высокой каталитической активности катализаторов Fe-ЭДТА/A-5 были сняты ИК-спектры растворов комплекса Fe-ЭДТА: исходного и проработавшего в процессе окисления сероводорода в течение 30 мин. Самая интенсивная и наиболее характеристичная полоса поглощения в полученных спектрах, обусловленная асимметричными колебаниями COO^- -группы [34], находится в области 1570 – 1660 cm^{-1} . Эта полоса для раствора Fe-ЭДТА после опыта значительно шире, чем для исходного раствора.

Наблюдаемые различия, вероятно, следует объяснить уменьшением координационного числа иона Fe^{3+} в комплексе (по отношению к ЭДТА). Единичный острый пик в области 1600 cm^{-1} указывает [34] на возможность координационного числа 6 для иона металла

(все четыре карбоксилатные группы ЭДТА связаны с ионом металла). Широкие полосы или плечи в этой области могут быть интерпретированы двояко: либо четыре карбоксилатные группы связаны с ионом металла разными способами, либо одна карбоксилатная группа или более не связана с металлом.

Можно предположить, что на начальной стадии окислительно-восстановительного процесса, т.е. при восстановлении координированного Fe(III) сероводородом, происходит отрыв одной карбоксилатной группы и размыкание G-цикла (одного из двух глицинатных циклов, лежащих наряду с этилендиаминным циклом в экваториальной плоскости координационного полиэдра). Получается комплекс октаэдрического строения, аналогичный протонированному комплексу [35]; одна ацетатная ветвь не принимает участия в координации металла, ее место занимает ион HS^- . Размыкание именно G-, а не R-цикла (глицинатный цикл в плоскости, перпендикулярной к экваториальной) связано, по-видимому, с тем, что сопряжение трех металлоциклов, лежащих в одном сечении, вызывает наибольшие угловые искажения в комплексе. Замена одного из циклов независимой связью M- HS^- позволяет снизить угловую напряженность.

Вероятно, высокая скорость окисления H_2S может быть обеспечена в том случае, если образуется тройной комплекс гидросульфид-ион....Fe-ЭДТА....молекула кислорода [36]. В таком комплексе создаются благоприятные условия для внутрисферного переноса электрона как на центральный ион металла, так и на координированную молекулу O_2 . Этот комплекс может образоваться при внедрении молекулы кислорода во внутреннюю сферу в качестве седьмого лиганда.

ИК-спектры растворов комплекса Mn-ЭДТА показывают, что карбоксилатное окружение центрального иона не претерпевает изменений в ходе опыта. Полоса поглощения около 1600 cm^{-1} состоит из двух пиков, что находит следующее объяснение: в координационную сферу двухвалентного марганца (стабилизирована низшая степень окисления) наряду с тремя карбоксильными атомами кислорода входит карбонильный атом кислорода одной из ацетатных групп [35]. Такое ко-

ординационное окружение центрального иона в этом комплексе обусловлено, вероятно, относительно большим ионным радиусом двухвалентного марганца ($Mn^{2+} - 0.91 \text{ \AA}$, $Mn^{3+} - 0.69 \text{ \AA}$). Активный промежуточный комплекс (тройной) в данном случае не образуется, так как в координационную сферу иона Mn^{2+} (к.ч. = 7) может входить только один лабильный лиганд (H_2O или O_2). Поэтому скорость окислительно-восстановительных переходов невысока.

Таким образом, можно заключить, что высокая каталитическая активность Fe-ЭДТА в реакции окисления H_2S до элементарной серы обусловлена как термодинамическим, так и кинетическим факторами.

Зависимость количества иммобилизованного на образцах комплекса Fe-ЭДТА от pH раствора комплексоната носит сложный характер (рис. 9): с повышением pH раствора от 3 до 5 массовая доля нанесенного комплекса снижается с 21 до 13 %, затем резко возрастает при увеличении pH от 6 до 8 и снова падает при значениях $pH > 8$.

Продолжительность работы синтезированных катализаторов до проскока H_2S также зависит от pH раствора комплексоната. Из данных, представленных на рис. 10, видно, что образцы, полученные из достаточно кислого раствора ($pH 3, 4$) малоактивны: проскок H_2S наблюдается в первые же минуты опыта. Более высокую каталитическую активность проявляют образцы, полученные при $pH > 5$, максимальную – полученные при значениях pH раствора, равных 7–8.5. При дальнейшем повышении pH до 10 активность

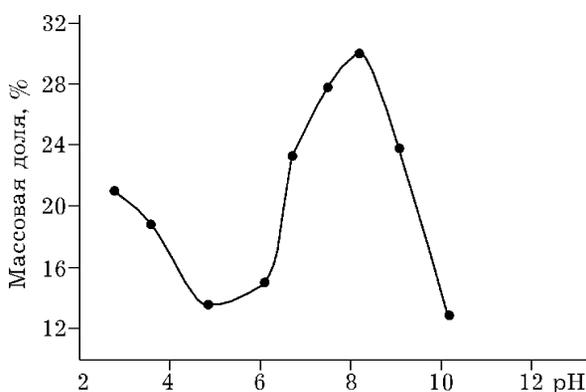


Рис. 9. Зависимость содержания комплекса от pH раствора комплексоната.

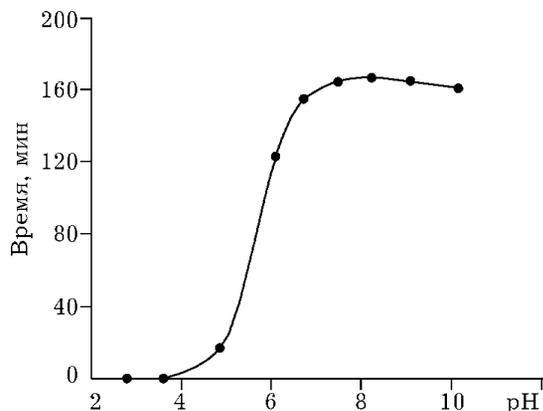


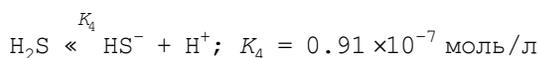
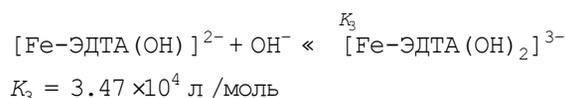
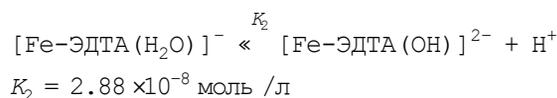
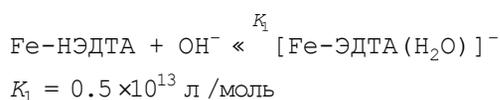
Рис. 10. Зависимость продолжительности работы образцов катализатора от pH раствора комплексоната.

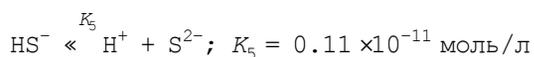
образцов несколько снижается. Обращает на себя внимание тот факт, что образец, полученный при pH раствора комплексоната, равном 3, характеризуется низкой активностью, несмотря на относительно высокое содержание комплекса (массовая доля 21 %).

При интерпретации полученных результатов следует иметь в виду, что pH раствора комплексоната одновременно влияет на следующие факторы:

- состав и степень ионизации функциональных групп анионита;
- состав и заряд этилендиаминтетраацетатных комплексов железа и их количественное соотношение;
- степень диссоциации молекул сероводорода.

Известные значения констант кислотно-основных равновесий [33, 37], приведенные ниже, позволяют рассчитать доли различных форм исходных реагентов при 20 °С:





По результатам проведенных расчетов построены зависимости доли кислотно-основных форм реагентов от pH среды (рис. 11). Видно, что с возрастанием pH среды повышаются степень гидроксिलирования комплексов и их заряд. При значениях pH, равных 4, 8.5 и 12, в растворе содержатся максимальные доли одно-, двух- и трехзарядных анионов этилендиаминтетраацетата железа соответственно.

Согласно правилу электроселективности, повышение заряда комплекса способствует увеличению его содержания в анионите. С другой стороны, с возрастанием pH раствора комплексоноватая снижается степень ионизации функциональных групп, в результате чего уменьшается поглощение комплексного аниона.

В интервале pH 3-5 в растворе присутствует только гидратированный однозарядный комплекс $[\text{Fe-ЭДТА}(\text{H}_2\text{O})]^{-1}$ и падение содержания введенного ионным обменом комплекса, очевидно, вызвано уменьшением степени ионизации функциональных групп ионита.

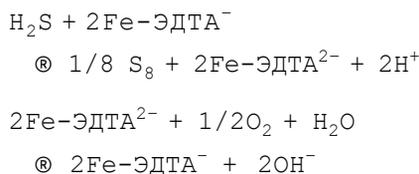
При pH 6-8.5 наблюдается повышение содержания нанесенного комплекса, которое коррелирует с увеличением доли гидроксильированного двухзарядного комплексного иона $[\text{Fe-ЭДТА}(\text{OH})]^{2-}$, а при значениях pH пропи-

точного раствора 8.5-10.5 содержание комплекса в анионите падает. Очевидно, в первом случае (переходная область от слабокислой к слабощелочной) заряд противоиона оказывает более сильное влияние на равновесие ионного обмена, а во втором (сильнощелочная среда), напротив, более сильное влияние оказывает снижение содержания ионизированных функциональных групп анионита.

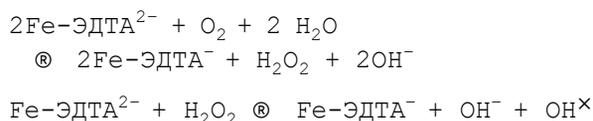
Диссоциация сероводорода в кислой среде (pH 3-5) практически не протекает, поэтому независимо от количества и состава введенного в анионит комплекса система малоактивна.

С ростом pH диссоциация H_2S усиливается (см. рис. 11, кривые 5 и 6) и соответственно повышается активность каталитической системы. Важно отметить тот факт, что при pH 8.5-10.5 наблюдается резкое падение массовой доли комплексного аниона в ионите (с 30 до 13 %, см. рис. 9), в то время как продолжительность работы образцов до проскака H_2S снижается незначительно (см. рис. 10). Последнее свидетельствует о том, что активность гидроксоформ комплексного аниона в окислении сероводорода достаточно высока, и лимитирующей стадией процесса является не окисление HS^- на активных центрах катализатора, а диссоциация сероводорода.

Процесс окисления H_2S в присутствии Fe-ЭДТА можно представить в виде следующих двух стадий:



При окислении восстановленной формы хелата протекает побочная реакция с образованием пероксида водорода, который, реагируя с Fe^{2+} , дает радикалы OH^\times [38, 39]:



ОН-радикалы могут атаковать CH_2 -группы, расположенные рядом с карбоксилатными, либо CH_2 -группы этиленовых мостиков ЭДТА. Дегградация ЭДТА под действием ОН-

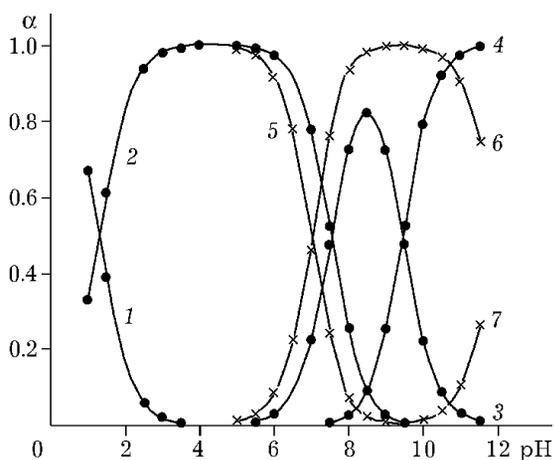


Рис. 11. Зависимость доли кислотно-основных форм реагентов (а) от pH среды: 1 - Fe-ЭДТА, 2 - $[\text{Fe-ЭДТА}(\text{H}_2\text{O})]^{-}$, 3 - $[\text{Fe-ЭДТА}(\text{OH})]^{2-}$, 4 - $[\text{Fe-ЭДТА}(\text{OH})_2]^{3-}$, 5 - H_2S , 6 - HS^- , 7 - S^{2-} .

радикалов протекает через образование более слабых хелатирующих агентов (этилендиаминтриацетата, этилендиаминдиацетата, нитрилтриацетата и др.); конечными продуктами являются H_2O , CO_2 и NH_3 .

Металлохелатные катализаторы типа Fe-ЭДТА стабилизируют, вводя добавки, которые выполняют функцию ловушек радикалов, замедляя таким образом окислительную дегградацию. В качестве таких добавок используют сульфгидрильные соединения, хлориды металлов, бензойную кислоту, имидазол, тиосульфат натрия [38–42]. Тиосульфат-ион, по литературным данным, является эффективным ингибитором свободнорадикального окисления. Его действие объясняется протеканием следующих реакций:



Были приготовлены и испытаны катализаторы с иммобилизованными комплексами Fe-ЭДТА на основе ряда ионных форм А-5. По ингибирующему действию вводимые в исходное волокно анионы можно расположить в следующий ряд: оксалат > малеинат > цитрат > ацетат > формиат > тиосульфат > сульфит > тартрат > иодид. Как видно, карбоксилатные ионы и в особенности оксалат-ион более эффективно подавляют побочную реакцию окисления хелата, чем тиосульфат-ион.

Известно, что $C_2O_4^{2-}$ может окисляться одноклетронными окислителями сначала до ион-радикала, а затем до углекислого газа [43]. Под действием OH^{\cdot} -радикалов этот процесс, очевидно, протекает так:



На рис. 12 представлены результаты испытания некоторых из синтезированных катализаторов при малом содержании H_2S в воздухе (105 мг/м^3 или 10.5 ПДК) и высокой скорости газового потока (9120 ч^{-1}) через слой катализатора (имитация респираторного режима работы). Лучшим оказался катализатор на основе оксалатной формы А-5, содержащий 16.5 % комплекса Fe-ЭДТА, который проработал со 100 % конверсией сероводорода более 52 ч.

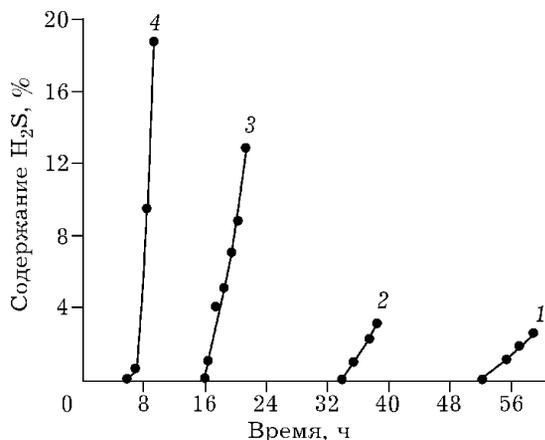


Рис. 12. Зависимость остаточного содержания H_2S от времени работы катализатора Fe-ЭДТА/А-5 на основе C_2O_4 - (1), S_2O_3 - (2) и С1-формы (3, 4) А-5, содержащего 16.5 (1), 16 (2), 29 (3) и 13 % комплекса Fe-ЭДТА. $V = 9120 \text{ ч}^{-1}$, $[H_2S] = 105.4 \text{ мг/м}^3$.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Полученные результаты показывают следующее.

1. Активность каталитических систем на основе волокнистого анионита с иммобилизованными комплексами Fe-ЭДТА в окислении сероводорода в значительной степени определяется рН раствора комплексоната, который влияет на состав комплексного аниона и степень диссоциации H_2S .

2. Продолжительность эффективной работы каталитической системы может быть увеличена при введении в анионит противоионов, являющихся ингибиторами свободнорадикальной окислительной деструкции металлокомплекса.

3. Волокнистые аниониты с иммобилизованными комплексами Fe-ЭДТА можно использовать для изготовления рабочих элементов средств индивидуальной защиты от сероводорода.

Таким образом, на основе волокнистых ионитов возможно получение достаточно эффективных каталитических систем для кислотно-основных и окислительно-восстановительных процессов.

Катализаторы на основе волокнистых ионитов гелевой структуры в ряде случаев могут быть предпочтительнее гранульных, в том числе обладающих макропористой структурой.

В отличие от гранульных, волокнистые иониты можно использовать в виде нетканого полотна в реакционных системах с низким гидравлическим сопротивлением, например в реакторах щелевого типа, а также для изготовления рабочих элементов средств индивидуальной защиты.

Полученные результаты свидетельствуют о перспективности использования волокнистых ионитов в качестве катализаторов или носителей для их приготовления и открывают новые возможности развития теории и практики катализа ионитами.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 В. С. Солдатов, А. И. Покровская, Р. В. Маршинкевич, *ЖТХ*, 57 (1984) 2030.
- 2 О. Н. Карпов, П. Е. Тулупов, В. И. Волков, *ЖФХ*, 45 (1971) 1750.
- 3 В. А. Угрянская, Т. А. Завьялова, Е. Ф. Романенко и др., Там же, 35 (1981) 2868.
- 4 В. Ф. Куренков, А. Г. Сафин, *ЖТХ*, 71 (1998) 1927.
- 5 В. Ф. Селеменев, Д. Л. Котова, Н. Я. Коренман, Г. Ю. Фрос, *ЖФХ*, 65 (1991) 2579.
- 6 A. D. J. Crause and L.G. Hammarstrom, *Appl. Catal.*, 30 (1987) 313.
- 7 К. Г. Шаронов, А. М. Рожнов, В. И. Барков, Р. И. Черкасова, *ЖТХ*, 60 (1987) 359.
- 8 С. Ю. Павлов, В. А. Горшков, В. Н. Чуркин, *Хим. пром-сть*, 5-6 (1995) 9.
- 9 М. Н. Стряжилова, Г. Н. Крѣлова, Д. Н. Чаплиц и др., Производство метил-трет-алкиловых эфиров - высокооктановых компонентов бензинов, ЦНИИТЭнефтехим, Москва, 1988.
- 10 М. Н. Стряжилова, Д. Н. Чаплиц, И. В. Ищук, Г. Е. Семина, в сб.: Исследование и разработка технологии производства мономеров и синтетических каучуков, ЦНИИТЭнефтехим, Москва, 1981, с. 88.
- 11 Б. Х. Черчес, А. А. Шункевич, Т. Н. Белоцерковская, Ю. Г. Егiazаров, *ЖТХ*, 72 (1999) 623.
- 12 Д. Н. Чаплиц, И. П. Павлова, В. Н. Чуркин и др., в сб.: Исследование и разработка технологии производства мономеров и синтетических каучуков, ЦНИИТЭнефтехим, Москва, 1981. с. 76.
- 13 K. Jerabek, *J. Mol. Catal.*, 55 (1989) 247.
- 14 G. Bar-Sela and A. Warshawsky, *J. Polym. Sci., Ht A : Polym. Chem.*, 28 (1990) 1303.
- 15 A. Biftis, V. Corain, Z. Svençrosova et al., *Appl. Catal.*, 124 (1995) 335.
- 16 A. Guyot, *Pure Appl. Chem.*, 60 (1988) 365.
- 17 R. Arshady, *Adv. Mater.*, 86 (1991) 182.
- 18 Ю. Г. Егiazаров, В. С. Солдатов., В. З. Радкевич и др., Тез. докл. XVI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии (Санкт-Петербург, 1998), т. 2, Москва, 1998, с. 292.
- 19 Yu. G. Yegiazarov, V. Z. Radkevich, J. Johann et al., *Reactive and Functional Polymers*, 44 (2000) 145.
- 20 В. З. Радкевич, А. А. Шункевич, И. Е. Кистанова и др., *ЖТХ*, 73 (2000) 1861.
- 21 Pat. 4014983 USA, 1977.
- 22 Pat. 4278646 USA, 1981.
- 23 А. И. Гриценко, И. А. Галанин, Л. М. Зиновьева, В. И. Мурин, Очистка газов от сернистых соединений при эксплуатации газовых месторождений, Недра, Москва, 1985.
- 24 A. E. Martell, R. J. Motekaitis, D. Chen et al., *Can. J. Chem.*, 74 (1996) 1872.
- 25 Л. Л. Потапова, Ю. Г. Егiazаров, В. С. Солдатов, И. С. Елинсон, Докл. НАН Беларуси, 42 (1998) 54.
- 26 Л. Л. Потапова, А. А. Шункевич, З. И. Ақулич, Ю. Г. Егiazаров, *ЖТХ*, 73 (2000) 780.
- 27 В. С. Солдатов, А. В. Цыганкова, И. С. Елинсон и др., *Вестн АН БССР. Сер. хім. наук*, 4 (1986) 15.
- 28 А. А. Шункевич, Г. И. Сергеев и И. С. Елинсон, *ЖВХО им. Д. И. Менделеева*, 35 (1990) 64.
- 29 А. Гринберг, Введение в химию комплексных соединений, Химия, Москва-Ленинград, 1966.
- 30 А. Я. Сычев, В. Г. Исак, Гомогенный катализ соединениями железа, Штиинца, Кишинев, 1988.
- 31 А. Я. Сычев, В. Г. Исак, Координационные соединения марганца в катализе, Штиинца, Кишинев, 1990.
- 32 Р. Пршибил, Комплексоны в химическом анализе, Изд-во иностр. лит., Москва, 1960.
- 33 Н. М. Дятлова, В. Я. Темкина, К. И. Попов, Комплексоны и комплексонаты металлов, Химия, Москва, 1988.
- 34 D. T. Sawyer and J. M. McKinnie, *J. Amer. Chem. Soc.*, 82 (1960) 4191.
- 35 Кристаллохимия, Сер. "Итоги науки и техники", т. 18, ВИНТИ, Москва, 1984.
- 36 Биологические аспекты координационной химии, Под ред. К. В. Яцмирского, Наукова думка, Киев, 1979.
- 37 А. А. Неяглов, Н. Г. Дигуров, Т. В. Бухаркина и др., *Кинетика и катализ*, 32 (1991) 548.
- 38 D. Chen, A. E. Martell and D. McManus, *Can. J. Chem.*, 73 (1995) 264.
- 39 D. Chen, R. J. Motekaitis, A. E. Martell and D. McManus, *Ibid.*, 71 (1993) 1524.
- 40 Pat. 4622212 USA, 1986.
- 41 Pat. 4388239 USA, 1983.
- 42 Pat. 4518576 USA, 1985.
- 43 П. Бончев, Комплексообразование и каталитическая активность, Мир, Москва, 1975.