

УДК 541.128:542.941.7:546.131

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА МЕДЬСОДЕРЖАЩИХ СОЛЕВЫХ ТРЕГЕРНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ИХ АКТИВНОСТЬ В РЕАКЦИИ ДИКОНА. ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ ДИКОНА ОТ СООТНОШЕНИЯ ХЛОРИДОВ МЕДИ И КАЛИЯ В СОЛЕВОМ ТРЕГЕРНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ $\text{CuCl}_2\text{—KCl}$

© 2019 г. **А. Г. Аглулин***

Государственный научный центр РФ АО «НИФХИ им. Л.Я. Карпова»,
пер. Обуха, 3-1/12, стр. 6, Москва, 105064 Россия

*E-mail: avetisov@nifhi.ru

Поступила в редакцию 04.04.2018 г.

После доработки 13.12.2018 г.

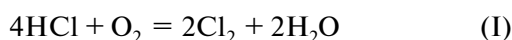
Принята к публикации 21.12.2018 г.

Безградиентным методом в интервале температур 350–425°C изучено влияние мольного соотношения KCl/CuCl_2 от 0 до 2.5 в катализаторе $\text{CuCl}_2\text{—KCl}$ (носитель) на активность реакции Дикона. Установлена существенная роль процессов гидратации компонентов солевых катализаторов в гомогенизации реакционного слоя. Эксперименты не противоречат ранее предложенной кинетике и механизму реакции. На основе поляризационных представлений, использованных ранее в механизме реакции, дано возможное объяснение результатов экспериментов.

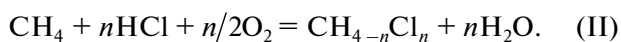
Ключевые слова: реакция Дикона, трегерный катализатор, хлористая медь, мольное соотношение компонентов, скорость реакции

DOI: 10.1134/S0453881119030018

Реакция окисления хлористого водорода в молекулярный хлор (реакции Дикона)



сохраняет свою актуальность прежде всего из-за перспективной возможности получения дешевого хлора из абгазного хлористого водорода. Наиболее популярными катализаторами ее являются медьсодержащие солевые композиции в трегерной форме либо в виде расплавов [1–6]. Кроме того, эта реакция лежит в основе окислительного хлорирования некоторых алифатических углеводородов, например метана [7–9]:



Появление альтернативных катализаторов (например, [10, 11], рассмотренных в [9]) не снизило интереса к традиционным медьсодержащим солевым катализаторам из-за отсутствия реальных достижений в этих двух реакциях.

В ранее проведенных исследованиях влияние состава медьсодержащих катализаторов на их активность в реакции Дикона было изучено мало. Имеющаяся информация ограничена и противоречива даже для трегерного бинарного катализатора $\text{CuCl}_2\text{—KCl}$. Так, согласно пионерскому ис-

следованию [4], константа скорости реакции (I) является экстремальной функцией мольного отношения хлоридов калия и меди с максимумом, близким к 0.1. По нашим же предварительным оценкам [12], максимум активности реакции соответствует составу с отношением этих компонентов, близким к 0.5. Однако в работе [13] максимум активности, по мнению авторов, принадлежит эквимольным количествам хлоридов калия и меди в катализаторе ($\text{KCl/CuCl}_2 = 1$). Такой же результат был получен в работе [7], но в условиях проведения реакции (II).

Настоящее расширенное исследование должно было внести определенность в этом спорном вопросе. Также представляло интерес сопоставить его результаты с новыми представлениями о механизме реакции Дикона [9].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследование влияния мольного соотношения хлоридов KCl/CuCl_2 в диапазоне от 0 до 2.5 в катализаторе на скорость окисления HCl проводили безградиентным проточно-циркуляционным методом [14, 15] при атмосферном давлении в интервале температур 350–425°C. Приготовле-

ние трегерных катализаторов и их анализ на содержание меди аналогичны описанным ранее [9]. В качестве носителей использовали, как и в работе [9], диатомит ДН-2 ($S_{уд} \approx 1\text{--}1.5 \text{ м}^2/\text{г}$) и силикагель КСК ($S_{уд} \approx 340 \text{ м}^2/\text{г}$) оба с размером зерен 0.25–0.5 мм. Как было показано [4], использование такого размера частиц в условиях реакции Дикона исключает влияние внутренней диффузии в грануле катализатора при температурах 350–425°C.

В готовом катализаторе с содержанием каталитических солей ~25 мас. % (6.7 мас. % Cu) поверхность диатомита практически полностью покрыта соевым расплавом. В силикагелевом катализаторе того же состава площади поверхности солевого расплава и поверхности, свободной от расплава, составляют 180 и 170 $\text{м}^2/\text{г}$ соответственно [16–18]. Как было показано в работе [19] и установлено нами, силикагель инертен в реакции окисления HCl.

В настоящее время не вызывает сомнения тот факт, что окисление HCl может протекать в объеме медьсодержащего солевого расплава, диспергированного на носителе. Однако экспериментальная оценка удельных скоростей реакции (I) при разных соотношениях компонентов в катализаторе представляется невыполнимой из-за возможности неполного, частичного плавления хлорида меди [20]. Судя по фазовым диаграммам [21, 22], неизбежна фазовая неоднородность медьсодержащей солевой системы, а также изменение состава ее активной части в расплаве. При определенных соотношениях солевых компонентов обнаружено их выпадение из расплава в виде твердых фаз. Например, при K/Cu = 0.1 таким компонентом должен быть хлорид меди. В случае K/Cu = 0, т.е. на твердом хлориде меди ($T_{пл} = 596^\circ\text{C}$) без модификаторов, реакционная зона, скорее всего, должна быть ограничена его поверхностью. Поэтому с учетом данных фазового термического анализа принято считать медьсодержащие солевые катализаторы реакции Дикона в ряде случаев только частичными расплавами [20].

Опыты при различных соотношениях солевых компонентов в катализаторах проводили с учетом возможных их особенностей. Для получения истинных удельных скоростей реакции требовалось определить условия, гарантирующие участие в реакции всего объема солевого катализатора и всех его активных центров. Для этого была использована апробированная ранее [9] методика сопоставления скоростей реакции на катализаторах с разной толщиной солевой пленки на носителе. Последнее достигалось либо изменением общего количества солей одного и того же состава на носителе, либо существенным изменением величины удельной поверхности носителя в катализаторе. Замена диатомита ДН-2 на силикагель

КСК-2 более чем на порядок уменьшает среднюю толщину солевой пленки в катализаторе при таком же содержании солей [16, 17]. В соответствии с этой методикой оказалось возможным наблюдать [9] постоянство константы скорости реакции при существенно разной толщине солевой пленки с эквимольным соотношением хлоридов меди и калия. Такой экспериментальный факт явился основанием для вывода об участии в реакции всего объема солевого расплава и доступности его активных центров в этом катализаторе для реактантов.

Опыты, как и в работе [9], проводили вдали от равновесия в условиях нулевого порядка по хлористому водороду. Последнее обстоятельство облегчало выявление кинетических закономерностей реакции на разных катализаторах и в этих условиях практически исключало возможные изменения их фазового и химического составов под воздействием реакционной среды. В исходную смесь продукты реакции — хлор и водяной пар — не добавляли. Поэтому, в согласии со стехиометрией уравнения реакции (I), их концентрации во всех опытах были одинаковыми.

Чтобы избежать искажения соотношения хлоридов в катализаторах и наблюдаемых скоростей реакции из-за летучести хлоридов меди при температурах 400 и 425°C, опыты, как и в работе [9], проводили в течение ограниченного времени.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Изучение влияния величины парциального давления хлористого водорода в реакционной смеси (P_{HCl}) на скорость его окисления (r_{HCl}) при достаточно постоянных уровнях P_{O_2} и P_{Cl_2} показало, что характер зависимости r_{HCl} от величины P_{HCl} (включая аналогичные опыты при эквимольном соотношении хлоридов меди и калия [9]) не зависит от соотношения компонентов в катализаторе. Во всех случаях значение $P_{\text{HCl}}^{\min}$, ниже которого скорость окисления HCl начинает снижаться, остается примерно на одном уровне ~4 кПа (рис. 1). Можно не без основания полагать, что в условиях нулевого порядка реакции по хлористому водороду (независимо от соотношения K/Cu) термическое разложение хлорида меди в катализаторах сопровождается быстрой его регенерацией за счет стадий взаимодействия хлористой меди и оксихлорида меди с кислородом и с HCl. Поэтому следует ожидать только минимальные концентрации промежуточных форм соединений меди в составе катализаторов в этих условиях. При $P_{\text{HCl}} < P_{\text{HCl}}^{\min}$, как было показано [9], из-за дисбаланса в скоростях основных стадий изменяются стационарный состав катализатора с образованием кислородсо-

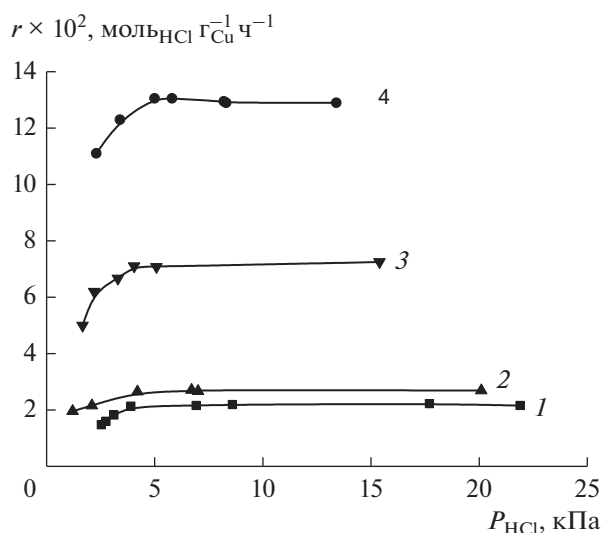


Рис. 1. Зависимости скоростей окисления HCl (r) от P_{HCl} на медькальциевых трегнерных катализаторах при температуре 375°C в реакциях Дикона (1–3) и оксихлорирования метана (4) при различных мольных отношениях солевых компонентов: 1 – K/Cu = 1.5 (P_{O_2} = 12 кПа, P_{Cl_2} = 1.3 кПа), 2 – K/Cu = 0.1 (P_{O_2} = 10 кПа, P_{Cl_2} = 3 кПа), 3 – K/Cu = 0.5 (P_{O_2} = 12 кПа, P_{Cl_2} = 4 кПа), 4 – K/Cu = 1.0 (P_{O_2} = 11 кПа, P_{Cl_2} = 0.7 кПа, $P_{\text{C}_2\text{H}_4}$ = 48 кПа). Во всех случаях величина P_{Cl_2} характеризует область нулевого порядка реакции по хлористому водороду.

державших соединений меди и сама кинетика реакции.

Учитывая наблюдающееся химическое сходство рассматриваемых катализаторов, предположим, что (как и при эквимольном соотношении хлоридов калия и меди [9]) кинетический порядок реакции по хлору в условиях нулевого порядка по хлористому водороду равен -0.65 . Правдоподобность принятого показателя торможения реакции хлором подтверждается величиной кинетического порядка по кислороду, близкому (как и в [9]) к ~ 0.75 (рис. 2) независимо от состава катализатора. Соответствующее уравнение

$$r = k_1 P_{\text{O}_2}^{0.75} / P_{\text{Cl}_2}^{0.65} \quad (1)$$

оказалось соответствующим экспериментальным данным (табл. 1). Изменение соотношения KCl/CuCl₂ в катализаторах от 0.1 до 0.5 практически не влияет на величину наблюдаемой энергии активации (36–38 ккал/моль). Результаты проведенного кинетического исследования не противоречат представлению о двухмаршрутном механизме реакции (I), предложенном ранее [9].

В опытах на катализаторе CuCl₂/носитель при полном отсутствии хлорида калия (табл. 2), опи-

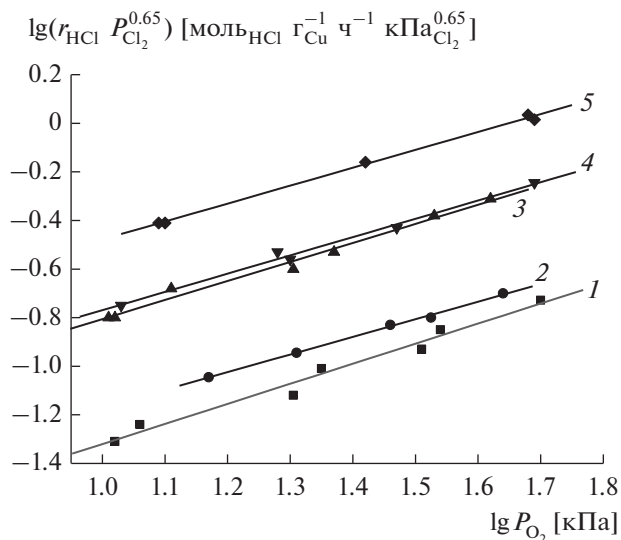


Рис. 2. Кинетические порядки по кислороду в реакции Дикона на медькальциевом солевом катализаторе при различных мольных отношениях компонентов: KCl/CuCl₂ = 0.1 (1 – 375°C, 4 – 400°C), KCl/CuCl₂ = 0.25 (5 – 400°C), KCl/CuCl₂ = 0.5 (3 – 375°C), KCl/CuCl₂ = 1.5 (2 – 400°C).

раясь на механизм реакции (I) [9], можно исключить маршрут окисления HCl с участием координационно-ненасыщенных активных центров в комплексе CuCl₄²⁻. Поэтому реакция (I) на этом катализаторе должна протекать только по одному маршруту, и для ее анализа можно использовать уравнение

$$r = k_2 P_{\text{O}_2} / P_{\text{Cl}_2} \quad (2)$$

Полученное повышенное значение энергии активации реакции (~ 59 ккал/моль) иллюстрирует, таким образом, роль активатора в составе солевого катализатора, каковым в данном случае является хлорид калия. Присутствие ионов калия во внешней сфере комплекса CuCl₄²⁻ – активного центра реакции (I) – приводит к появлению координационно-ненасыщенных аналогов CuCl₄²⁻ и ослаблению связей в нем.

Опыты с варьированием толщины солевой пленки в катализаторах двумя описанными в методической части способами при значениях K/Cu от 0.1 до 1.5 (табл. 1) показали постоянство констант уравнения (1) в пределах каждого состава. Это дает основание констатировать факт участия в реакции всех имеющихся в объеме каждого катализатора активных центров, независимо от соотношения солевых компонентов. Особо отметим, что такой вывод распространяется и на составы с явной фазовой неоднородностью (например, при K/Cu = 0.1 (табл. 1, оп. 2–7)) и даже на катализатор на основе твердого хлорида меди (K/Cu = 0).

Таблица 1. Скорости (r) и константы уравнения (1) для скорости окисления HCl (k_1) на медькальциевом нанесенном катализаторе при различных температурах и мольных отношениях KCl/CuCl_2

№ опыта	Носитель	Cu, мас. %	T, °C	P _i , кПа			r _{HCl} × 10 ⁴ , моль _{HCl} г _{Cu} ⁻¹ ч ⁻¹	k ₁ × 10 ⁴ , моль _{HCl} г _{Cu} ⁻¹ ч ⁻¹ кПа ^{-0.1}
				O ₂	HCl	Cl ₂		
Мольное отношение KCl/CuCl ₂ = 0.1								
1	КСК-2	11.2	350	20.3	17.8	1.42	214	28.1
2	ДН-2	1.35	375	11.0	11.5	1.85	392	96.8
3		3.57		11.5	10.2	1.45	455	92.5
4		6.7		9.8	9.7	1.53	437	104
5		8.9		10.0	12.6	1.40	408	90.3
6	КСК-2	9.6	375	10.3	10.3	1.46	416	92.5
7		10.9		32.4	17.6	3.53	522	87.3
8	ДН-2	9.3	400	48.9	11.55	5.65	1790	298
Мольное отношение KCl/CuCl ₂ = 0.25								
9	ДН-2	8.9	350	12.7	8.7	1.44	282	54.5
10		8.9	375	12.1	11.6	3.13	613	198
11		8.7	400	12.3	11.4	6.16	1193	592
12		8.8	425	12.2	10.2	9.77	2340	1577
Мольное отношение KCl/CuCl ₂ = 0.5								
13	КСК-2	8.8	350	20.2	17.1	2.22	450	79
14		8.8	375	12.5	15.4	4.18	705	269
15		9.1	400	12.1	9.4	7.34	1420	800
16	ДН-2	8.9	400	4.6	14.6	4.43	902	756
17	КСК-2	9.3	400	19.8	11.3	9.50	1770	813
18		9.3	425	8.4	13.2	11.01	2390	2320
Мольное отношение KCl/CuCl ₂ = 1.0								
19	ДН-2	6.7	350	9.3	9.5	0.93	312	55.9
20			375	44.9	9.0	3.78	1240	171
21			400	32.1	12.7	5.06	1730	368
22			415	10.0	6.0	4.25	1440	656
Мольное отношение KCl/CuCl ₂ = 1.5								
23	КСК-2	6.6	350	21.3	18.9	0.83	217	19.4
24		6.4	375	19.4	19.1	1.28	350	44.5
25		6.2	400	28.9	18.1	3.40	675	120
26		6.1	425	15.4	20.1	4.40	875	295
27		6.0	450	13.6	26.45	6.09	1064	486
28	ДН-2	5.85	400	43.4	12.4	3.14	955	119
Мольное отношение KCl/CuCl ₂ = 2.5								
29	ДН-2	4.4	375	22.2	11.7	0.52	159	10.2
30		4.3	400	34.3	17.6	1.03	345	24.8

Таблица 2. Скорости (r) и константы уравнения (2) для скорости окисления HCl (k_2) на катализаторе CuCl₂/носитель

№ пп	Носитель	Cu, мас. %	T, °C	P _i , кПа			$r_{\text{HCl}} \times 10^4$, моль _{HCl} г _{Cu} ⁻¹ ч ⁻¹	$k_2 \times 10^4$, моль _{HCl} г _{Cu} ⁻¹ ч ⁻¹
				O ₂	HCl	Cl ₂		
1	ДН-2	9.9	350	45.4	11.0	0.73	112	1.80
2				22.3	10.9	0.46	87	1.79
3	КСК-2	11.5		20.3	20.8	0.51	75	1.88
4		11.4		36.6	15.6	0.67	95	1.74
5	ДН-2	9.0		40.5	23.1	0.54	133	1.83
6		9.2		15.9	23.7	0.38	75	1.80
7		9.8	375	27.5	34.6	1.40	297	15.1
8		8.6	400	23.2	33.5	3.36	581	84.3
9		8.4	425	18.3	25.8	6.20	1210	410

Резкое увеличение поверхности нанесенного хлорида меди посредством замены диатомита на силикагель (табл. 2, оп. 1–6), как можно видеть, не изменяет величину константы скорости реакции, отнесенной к грамму меди в катализаторе.

Таким образом, можно утверждать, что в условиях реакции нулевого порядка по хлористому водороду медьсодержащие солевые трегерные катализаторы разного состава проявляют свойства гомогенных расплавов, диспергированных на носителях. В силу этого их исходная в ряде случаев фазовая неоднородность не препятствует участию в реакции всех доступных потенциальных активных центров в реакционном слое катализаторов. На этом основании давно сложившееся представление [20] о том, что медьсодержащие солевые катализаторы представляют собой частичные расплавы в условиях реакции, по нашему мнению, ошибочно при условии отсутствия диффузионных осложнений для реагентов в объеме солевого расплава.

Полученные неожиданные факты можно объяснить, если принять их в качестве прямого доказательства существенной роли процессов гидратации компонентов солевых катализаторов в условиях реакции Дикона. В пользу этого свидетельствует способность к гидратации щелочных катионов [22–25] и хлоранионов [25] и их устойчивость в таком виде в широком диапазоне температур. Тенденция к гидратации наблюдается также на атомах и ионах переходных металлов и лантаноидов. Примером может служить предложенная в работе [26], по данным рентгеноструктурного анализа, модель ближнего порядка в концентрированном водном растворе хлорида лантана, рассматриваемого авторами скорее как расплав гидратированной соли, поскольку в нем нет свободной воды.

Судя по всему, гидратация солевых катализаторов в ходе реакции является главным фактором

их гомогенизации. Полученные в отсутствие диффузионных ограничений в реакционных слоях катализаторов оценки удельных скоростей реакции (табл. 1) позволяют на этом основании достоверно судить о влиянии соотношения солей на их активность в реакции. Применимость уравнения (1) к этим экспериментам, кроме случая с K/Cu = 0, дает основание считать, что предложенный в [9] двухмаршрутный механизм окисления HCl сохраняется независимо от соотношения компонентов в катализаторе. В соответствии с ним поляризующее действие внешнесферных ионов калия должно приводить к ускорению реакции за счет ослабления связей во внутренней координационной сфере комплекса CuCl₄²⁻ и образования координационно-насыщенных его аналогов – активных центров второго маршрута. Исходя из этого, следует ожидать повышения удельной активности катализатора с ростом в нем отношения KCl/CuCl₂. Однако на практике эти ожидания оправдываются только частично при изменении величины этого отношения от 0.1 до 0.5 независимо от температуры (рис. 3). При дальнейшем повышении отношения K/Cu в составе катализатора, вопреки ожиданиям, происходит явное падение константы уравнения (1) при несколько пониженном, но стабильном уровне энергии активации (32–33 ккал/моль).

Неизменность кинетики и, судя по всему, механизма реакции и полное участие в каждом случае всех имеющихся активных центров дают основание предположить уменьшение их числа в катализаторах с ростом в них отношения KCl/CuCl₂. Естественной причиной такой тенденции, по нашему мнению, может быть взаимодействие хлорида калия с хлоридом меди, поставщиком ионов Cu²⁺, существующих в расплаве в комплексной форме CuCl₄²⁻ [27]. Реакция этих солей, согласно [19], протекает легко с образованием неустойчивого

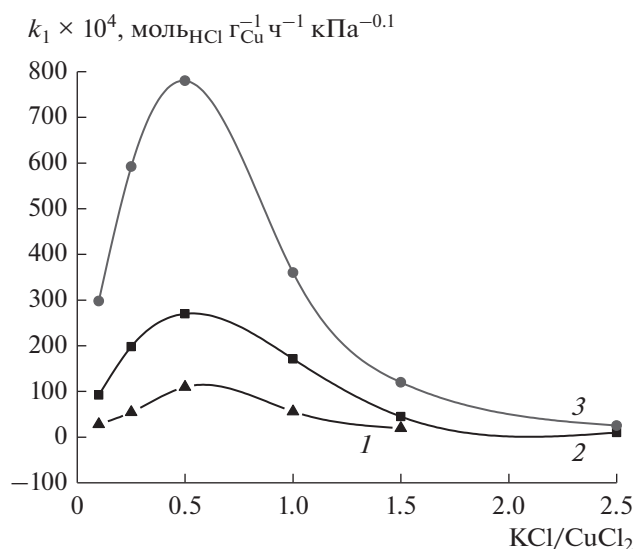


Рис. 3. Влияние мольного отношения $KCl/CuCl_2$ в медькальциевом катализаторе в условиях нулевого порядка реакции по хлористому водороду на величину наблюдаемой константы скорости реакции Дикона при различных температурах, °C: 350 (1), 375 (2) и 400 (3).

соединения K_2CuCl_4 , разлагающегося на инертные KCl и $KCuCl_3$.

Таким образом, образование двойной соли $KCuCl_3$ хотя и способствует в ряде случаев переводу медьсодержащих солей в расплав при более низких температурах и повышению их стабильности, должно, по нашему мнению, одновременно понижать активность катализатора в реакции с ростом отношения K/Cu . На этом основании можно утверждать, что зависимости на рис. 3 получены без учета возможного существенного изменения стационарной концентрации активной формы меди в условиях реакции с изменением соотношения солей в катализаторе. Для получения правдоподобной информации о влиянии соотношения хлоридов на активность катализатора необходимо сохранение постоянства концентрации активной формы меди в подобных экспериментах. Совершенно очевидно, что соответствующие корректировки актуальны, поскольку они могут принципиально изменить характер зависимостей на рис. 3. Решение этой задачи возможно только при контроле концентрации активной формы меди в катализаторах (например, на основе знания кинетики образования $KCuCl_3$ в условиях реакции или другими методами). Но приближенные оценки все же возможны при сопоставлении результатов экспериментов, проведенных на катализаторах с существенно разными соотношениями компонентов, учитывая легкость реакции взаимодействия хлоридов меди и калия [29].

Суть такого приблизительного подхода можно понять, если сравнить, например, оп. 10 и 24 (табл. 1) при температуре 375 °C на катализаторах с соотношениями хлоридов 0.25 и 1.5, заведомо отличающихся, по нашему мнению, уровнем потерь в них активной меди. В оп. 10 можно не без основания условно принять уровень потерь минимальным, а величину константы уравнения (1) ($k_1 = 198 \times 10^{-4} \text{ моль}_{HCl} \cdot \Gamma_{Cu}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{кПа}^{-0.1}$) практически неискаженной, что нельзя признать для оп. 24 с наблюдаемой величиной $k_1 = 44.5 \times 10^{-4} \text{ моль}_{HCl} \cdot \Gamma_{Cu}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{кПа}^{-0.1}$. Если предположить, что ~90% активной меди в условиях этого опыта не смогло появиться из-за возросшей скорости превращения $CuCl_2$ в $KCuCl_3$ (что вполне реально из-за легкости его образования [15] и повышенной концентрации хлористого калия), то соответствующая поправка приводит к новой оценке величины константы уравнения (1) $k_1 \approx 400 \times 10^{-4} \text{ моль}_{HCl} \cdot \Gamma_{Cu}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1} \cdot \text{кПа}^{-0.1}$. Подобные пологоколичественные поправки с учетом температуры и влияния концентрации хлоридов в катализаторах с похожим результатом приводят в итоге вместо наблюдения падения к постоянному росту активности катализатора с повышением отношения $KCl/CuCl_2$. Это дает основание не отказываться от существенной роли поляризационных взаимодействий в механизме реакции Дикона [9] во всем диапазоне соотношений компонентов медькальциевого солевого катализатора. Но подтверждение этого вывода, тем не менее, нуждается в дополнительной информации.

БЛАГОДАРНОСТИ

Выражаю благодарность Р.Н. Гурьяновой за участие в работе, а также А.Г. Зыскину и Н.В. Язвиковой за помощь в оформлении статьи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rideal E.K., Tayler H.S.* Catalysis in Theory and Practice. London: Macmillan & Co, 1926.
2. *Engel W.F., Waale M.J., Muller S.* // Chem. Ind. (London). 1962. P. 76.
3. *Ruthven D.M., Kenney C.N.* // Chem. Eng. Sci. 1967. V. 22. P. 1561.
4. *Шаховцева Г.А., Васильева И.Б., Авемисов А.К., Гельбштейн А.И.* // Кинетика и катализ. 1970. Т. 11. № 6. С. 1469.
5. *Amrute A.P., Mondelli C., Hevia M.A.G., Pérez-Ramírez J.* // J. Phys. Chem. 2011. V. 115. P. 1056.
6. *Sun Y., Li C., Guo Y., Zhan W., Guo Y., Wang L., Wang Y., Lu G.* // Catal. Today. 2018. V. 307. P. 2.
7. *Garcia C.L., Resasco D.E.* // Appl. Catal. 1987. V. 29. P. 55.

8. Трегер Ю.А., Розанов В.Н., Флид М.Р., Карташов Л.М. // Успехи химии. 1988. Т. 57. С. 577.
9. Аглулин А.Г. // Кинетика и катализ. 2014. Т. 55. № 5. С. 599.
10. Li C., Sun Y., Hess F., Djerdj I., Sann J., Voepel P., Cop P., Guo Y., Smarsly B.M., Over H. // Appl. Catal. B. Environ. 2018. V. 239. P. 628.
11. Li C., Hess F., Djerdj I., Chai G., Sun Y., Guo Y., Smarsly B.M., Over H. // J. Catal. 2018. V. 357. P. 257.
12. Бакиш Ю.М., Аглулин А.Г. // Современное состояние и перспективы развития теоретических основ производства хлорорганических продуктов. Тез. докл. II Всесоюз. науч. конф. Баку: Азинефтехим, 1978. Т. 1. С. 19.
13. Гельбштейн А.И., Бакиш Ю.М. // Журн. физ. химии. 1988. Т. 62. № 10. С. 2649.
14. Темкин М.И., Киперман С.Л., Лукьянова Л.И. // Докл. АН СССР. 1950. Т. 74. № 4. С. 763.
15. Темкин М.И. // Кинетика и катализ. 1962. Т. 3. № 4. С. 509.
16. Курляндская И.И., Кудрявцева Т.Ф. // Современное состояние и перспективы теоретических основ производства хлорорганических продуктов. Тез. докл. III Всесоюз. конф. Баку: Азинефтехим, 1981. С. 28.
17. Кудрявцева Т.Ф. Дисс. канд. хим. наук. М.: ГосНИИ-Ихлорпроект, 1981.
18. Курляндская И.И., Бакиш Ю.М., Кудрявцева Т.Ф., Дмитриева М.П., Гельбштейн А.И. // Кинетика и катализ. 1984. Т. 25. № 3. С. 598, 603.
19. Zurowski K. // J. Therm. Anal. 1992. V. 38. P. 2369.
20. Fontana C.M., Gorin E., Kidder G.A., Meredith C.S. // Ind. Eng. Chem. 1952. V. 44. P. 363.
21. Воробей М.П., Скиба О.В. // Журн. неорган. химии. 1970. Т. 15. № 5. С. 1414.
22. Dzidic J., Kabarle P. // J. Phys. Chem. 1970. P. 1466.
23. Kikuchi O., Yamaguchi K., Morihashi K., Yokoyama Y., Nakayama M. // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1993. V. 66. № 8. P. 2412.
24. Zidi Zouhaier S.J. // J. Chem. Phys. 2012. V. 137. № 12. P. 124107.
25. Arshadi M., Yamdagni R., Kebarle P. // J. Phys. Chem. 1970. P. 1475.
26. Grigoriev H., Siekierski S. // J. Phys. Chem. 1993. V. 97. № 20. P. 5400.
27. Волков С.В., Грищенко В.Ф., Делимарский Ю.К. Координационная химия солевых расплавов. Киев: Наук. думка, 1977.