

УДК 542.97 : 547.31

## КАТАЛИТИЧЕСКОЕ ДЕГИДРИРОВАНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ

*B. K. Ска рченко*

Систематизированы данные по некоторым вопросам теории катализитического дегидрирования, имеющим отношение к механизму реакции и выяснению природы активных центров. Обсуждены промежуточные продукты реакций дегидрирования, роль отдельных элементарных стадий, природа промежуточных поверхностных соединений, побочные реакции дегидрирующих катализаторов и современные представления о структуре активных центров.

Библиография — 216 наименований.

## ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	2145
II. Промежуточные продукты реакций дегидрирования . . . . .	2145
III. Механизм катализитического дегидрирования . . . . .	2152
IV. Разновидности дегидрирующего действия катализаторов . . . . .	2158
V. Современные представления о природе активной поверхности катализаторов дегидрирования . . . . .	2164

## I. ВВЕДЕНИЕ

К реакциям катализитического дегидрирования способны углеводороды различных гомологических рядов (парафины, нафтины, олефины и циклоолефины, алкилароматические углеводороды). В результате реакции отщепляется водород и образуются более ненасыщенные соединения или происходит циклизация (дегидроциклизация). Катализаторами дегидрирования являются различные металлы и окислы. Основные побочные реакции, протекающие при катализитическом дегидрировании: крекинг, изомеризация, коксообразование. Катализитическое дегидрирование является одним из важнейших промышленных процессов переработки углеводородного сырья. Различные аспекты вопроса о дегидрировании углеводородов рассмотрены в предыдущих обзорах<sup>1-26</sup>.

## II. ПРОМЕЖУТОЧНЫЕ ПРОДУКТЫ РЕАКЦИЙ ДЕГИДРИРОВАНИЯ

## 1. Олефины как промежуточные продукты ароматизации парафинов

Основными продуктами дегидрирования *n*-парафинов  $C_{\geq 6}$  являются ароматические углеводороды наряду с небольшим количеством олефинов. Питкетли и Стейнер<sup>27</sup> на основании зависимости выхода олефинов и ароматических углеводородов от времени контакта ( $Cr_2O_3$ , 475°) высказали предположение, что ароматизация *n*-гептана протекает через промежуточное образование гептена.

Однако против этого мнения был выдвинут ряд возражений. Оболенцев и Усов<sup>28</sup> в близких условиях проведения опыта не наблюдали максимума выходов олефинов в зависимости от времени контакта. По термодинамическим расчетам Левицкого<sup>29</sup>, в присутствии больших количеств ароматических углеводородов равновесные выходы олефинов сильно снижаются. На этом основании автор<sup>29</sup> высказал предположение, что образование олефинов и ароматических углеводородов происходит парал-

льно, а низкие выходы олефинов в условиях высоких выходов ароматического углеводорода могут быть связаны с близостью к равновесию.

Казанский, Сергиенко и Зелинский<sup>30</sup> при пропускании синтиновой фракции на платинированном угле не наблюдали образования олефинов, хотя при этом в незначительной степени происходила ароматизация.

Представления о механизме ароматизации парафиновых углеводородов, минуя стадию образования олефинов, были развиты для случая окисных катализаторов в работах Платэ<sup>31</sup>, Кагана<sup>32</sup>, Кю<sup>33</sup>, а для металлических катализаторов — в работах Казанского, Платэ и Сергиенко<sup>31, 34, 35</sup>.

Рассмотрим в связи с затронутым вопросом некоторые закономерности образования олефинов и ароматических углеводородов в катализической дегидроциклизации парафинов.

Шуйкин, Тимофеева и сотр.<sup>36</sup> показали, что соотношение олефин/ароматический углеводород сильно возрастает при понижении температуры реакции дегидрирования *n*-гексана на алюмохромовом катализаторе и уменьшении времени контакта. В наших работах<sup>37–42</sup> аналогичные зависимости были установлены при дегидрировании *n*-гексана на хромомагниевом, хромовоцинковом, железоалюминиевом и других смешанных окисных катализаторах и на угле.

Снижение температуры и уменьшение времени контакта уменьшает общее количество продуктов дегидрирования. Это дало нам основание сформулировать более общее положение<sup>43</sup>: уменьшение степени превращения *n*-гексана в продукты дегидрирования сопровождается увеличением отношения олефин/ароматический углеводород в продукте. Отмеченная закономерность остается справедливой применительно к катализаторам различного химического состава и способа приготовления. Более того, отношения олефин/ароматический углеводород, а также выходы олефинов и ароматических углеводородов удовлетворительно складываются на кривые в зависимости от суммарного превращения в продукты дегидрирования. Одна из таких зависимостей приведена на рис. 1.

Аналогичные кривые получаются по экспериментальным данным многих других работ по дегидроциклизации парафинов, охватывающих *n*-парафины  $C_6$ — $C_{10}$ , свыше 20 катализаторов, различные способы приготовления катализаторов и условия реакции (температура 450—600° и объемная скорость 0,15—160 час<sup>-1</sup>). На рис. 2 приведены зависимости отношения выходов олефин/ароматический углеводород от суммарного выхода продуктов дегидрирования.

Таким образом, анализ обширного экспериментального материала показывает, что основным фактором, определяющим соотношение олефин/ароматический углеводород является степень превращения исходного сырья в продукты дегидрирования, а изменение химического состава и способа приготовления катализатора, температуры и времени контакта имеет значение главным образом лишь в той мере, в какой от них зависит степень превращения.

Закономерности, определяющие относительные выходы олефинов и ароматических углеводородов в зависимости от степени превращения, привели нас к выводу о консективном образовании ароматических углеводородов через олефины как на окисных, так и на металлических катализаторах<sup>43, 56, 63–65</sup>.

Действительно, кривые выходов олефинов и ароматических углеводородов как функции от их суммы можно рассматривать как своеобразные обобщенные кинетические кривые, построенные по данным различных опытов, причем по оси абсцисс вместо времени представлена симбатная ему величина. Кривые выходов олефинов и ароматических угле-

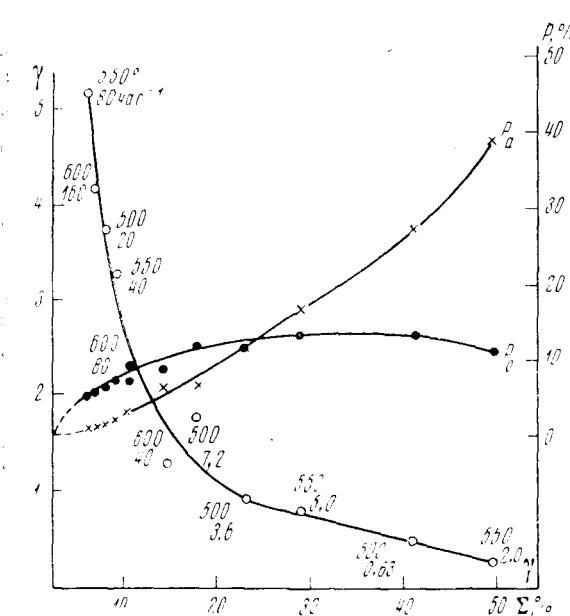


Рис. 1

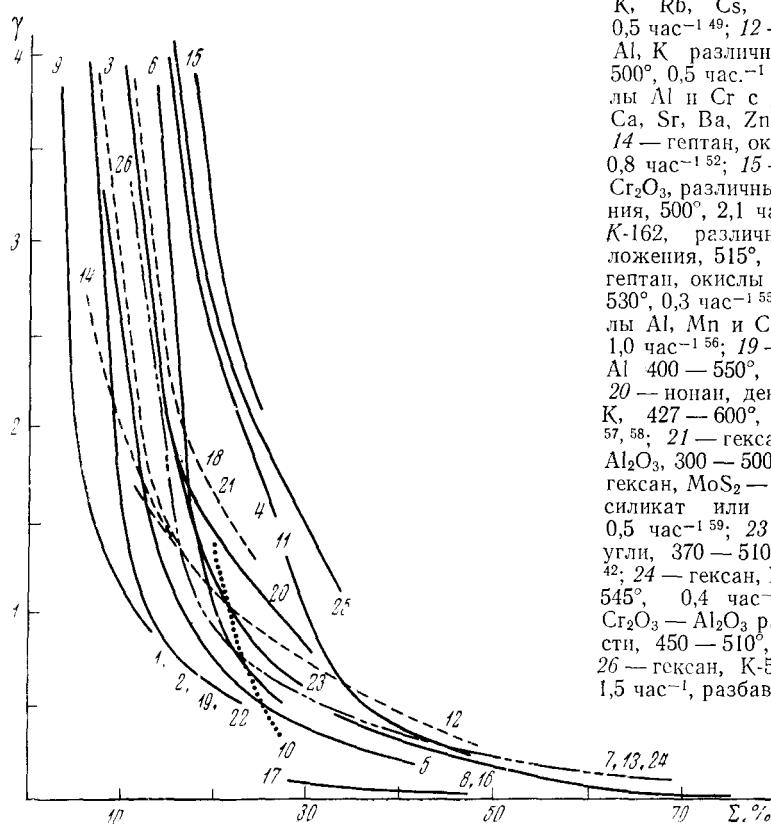


Рис. 2

Рис. 1. Выходы продуктов дегидрогенации *n*-гептана — олефинов  $P_0$ , ароматических углеводородов  $P_a$  и их отношение  $\gamma \cdot P_0/P_a$  в зависимости от суммы  $\Sigma = (P_0 + P_a)$  на алюмохромовом катализаторе при 500—600° и объемной скорости 0,63—160 час<sup>-1</sup> по экспериментальным данным Мэттокса <sup>44</sup>.

Рис. 2. Сопоставление кривых от-  
ношение  $(\gamma)$  — сумма  $(\Sigma)$  олефи-  
нов и ароматических продуктов.  
1 — гексан, окислы Fe, Cr и Al,  
500 — 525°, 0,5 час<sup>-1</sup><sup>37, 39</sup>; 2 — гек-  
сан, окислы Cr, Mg и Zn, 425 —  
500°, 0,5 час<sup>-1</sup><sup>40, 41</sup>; 3 — данные  
рис. 1; 4 — гексан,  $Al_2O_3$  —  $Cr_2O_3$ ,  
475 — 550°, 0,5 — 2,1 час<sup>-1</sup><sup>36</sup>; 5 —  
гептан,  $Cr_2O_3$ , 450 — 510°<sup>28</sup>; 6 — гек-  
сан, окислы Cr, Al и K, 450 — 600°,  
9,2 час<sup>-1</sup><sup>45</sup>; 7 — гексан,  $Al_2O_3$  —  
 $Cr_2O_3$  —  $K_2O$ , 475 — 527°, 0,4 —  
0,9 час<sup>-1</sup><sup>46</sup>; 8 — гексан,  $Al_2O_3$  —  
 $Cr_2O_3$  —  $K_2O$ , 510 — 550°, 0,37 —  
2,5 час<sup>-1</sup><sup>47</sup>; 9 — гептан, окислы V,  
Al, 450 — 510°, 0,5 час<sup>-1</sup><sup>48</sup>; 10 —  
гептан, окислы Al, Cr и Mo, 490°,  
0,15 — 0,65 час<sup>-1</sup><sup>29</sup>; 11 — гексан,  
окислы Al и Cr с добавками Li, Na,  
K, Rb, Cs, Zn или Pb, 500°,  
0,5 час<sup>-1</sup><sup>49</sup>; 12 — гексан, окислы Cr,  
Al, K различного приготовления,  
500°, 0,5 час<sup>-1</sup><sup>50</sup>; 13 — гептан, окис-  
лы Al и Cr с добавками Be, Mg,  
Ca, Sr, Ba, Zn, 530°, 0,35 час<sup>-1</sup><sup>51</sup>;  
14 — гептан, окислы Cr, K и P, 450°,  
0,8 час<sup>-1</sup><sup>52</sup>; 15 — гексан,  $Al_2O_3$  —  
 $Cr_2O_3$ , различные коксовые отло-  
жения, 500°, 2,1 час<sup>-1</sup><sup>53</sup>; 16 — гептан,  
 $K-162$ , различные коксовые отло-  
жения, 515°, 0,3 час<sup>-1</sup><sup>54</sup>; 17 —  
гептан, окислы Al, Mg, Mo, 480 —  
530°, 0,3 час<sup>-1</sup><sup>55</sup>; 18 — гексан, окис-  
лы Al, Mn и Cr, 400 — 550°, 0,5 —  
1,0 час<sup>-1</sup><sup>56</sup>; 19 — нонан, окислы Fe,  
Al 400 — 550°, 0,35 — 1,8 час<sup>-1</sup><sup>39</sup>;  
20 — нонан, декан, окислы Al, Cr,  
Cr, 427 — 600°, 0,5 — 9,2 час<sup>-1</sup><sup>45</sup>,  
<sup>57, 58</sup>; 21 — гексан, Pt — уголь или  
 $Al_2O_3$ , 300 — 500°, 0,5 час<sup>-1</sup><sup>56</sup>; 22 —  
гексан,  $MoS_2$  — силикагель, алюмо-  
силикат или  $MgO$ , 450 — 550°,  
0,5 час<sup>-1</sup><sup>59</sup>; 23 — гексан,  $Cr_2O_3$  —  
угли, 370 — 510°, 0,5 — 1,5 час<sup>-1</sup>  
<sup>42</sup>; 24 — гексан, Pt —  $Al_2O_3$  —  $Na_2O$ ,  
545°, 0,4 час<sup>-1</sup><sup>60</sup>; 25 — гексан,  
 $Cr_2O_3$  —  $Al_2O_3$  различной пористо-  
сти, 450 — 510°, 0,5 — 2,5 час<sup>-1</sup><sup>61</sup>;  
26 — гексан, K-5, 450 — 530°, 0,3 —  
1,5 час<sup>-1</sup>, разбавление водородом<sup>62</sup>

ТАБЛИЦА 1

Сравнительные данные по дегидроциклизации *n*-парафинов и моноолефинов

Катализатор	Температура, °C	Объемная скорость, час <sup>-1</sup>	Выход ароматических углеводородов при дегидроциклизации, %		Ссылки на литературу
			гептана	гептенов	
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	450		2,5	16	28
Окислы V, Al	480	0,5	6	40	68
Окислы Cr, Al, K	484	0,4	37	52	32
Окислы Cr, Al, K	470	0,8	11	31	69

водородов (рис. 1) имеют ярко выраженный коинсекутивный характер: содержание промежуточного продукта — олефина — проходит через максимум с увеличением степени превращения, а конечного — ароматического углеводорода — сначала мало и непрерывно возрастает. Наличие максимума при невысоких выходах олефинов не может быть объяснено их крекингом или близостью к равновесию<sup>65</sup>.

На платине и на окисных катализаторах наблюдаются аналогичные зависимости выходов олефинов и ароматических углеводородов от суммарного дегидрирования. Из этого следует, что, по крайней мере на некоторых металлических катализаторах, олефины также являются промежуточными продуктами ароматизации парафинов.

С этим выводом согласуются и другие данные. Так, скорость ароматизации моноолефинов значительно выше, чем парафинов (табл. 1) (что можно рассматривать как довод в пользу промежуточного образования моноолефинов). Добавка гексенов к *n*-гексану приводит к увеличению выходов бензола на алюмохромовом катализаторе<sup>70</sup> и на угле<sup>42</sup>.

Относительная способность парафинов к дегидрированию в олефины и ароматические продукты существенно не меняется при разбавлении водородом<sup>66</sup>, или при уменьшении давления в реакторе<sup>67</sup>, а это должно было бы иметь место, если бы выходы олефинов были ограничены равновесием.

Вывод о промежуточном образовании олефинов при ароматизации парафинов на окисных и неокисных катализаторах подтверждается также опубликованными в последние годы данными опытов с применением меченых атомов (смеси гептан — гептен при 487° и времени контакта 1,1—4 сек. на алюмохромовом катализаторе<sup>71</sup> и гексан — гексен при 360° в импульсном режиме в токе гелия на платине и никеле<sup>72, 73</sup>.

Расчеты по кинетическому уравнению Панченкова для последовательной гетерогенно-катализитической реакции в потоке<sup>74</sup> дают величину отношения констант скоростей превращения олефинов в ароматические углеводороды  $k_2$  и парафинов в олефины  $k_1$ ,  $\frac{k_2}{k_1} = 7 \div 8$ .

## 2. Дегидрирование низших парафинов в моно- и диолефины

При дегидрировании *n*-бутана и пентанов в продукте, кроме моноолефинов, образуется некоторое количество диолефинов. Основным фактором, определяющим соотношение моноолефины/диолефины в продукте, является степень удаления от равновесия. Равновесные выходы диолефинов сильно возрастают с уменьшением давления и повышением температуры реакции<sup>1, 7</sup>.

Бутилены являются промежуточными продуктами дегидрирования *n*-бутана в дивинил. К этому выводу приводят работы Баландина и сотр.

по дегидрированию бутан-бутиленовых смесей, в которых один из компонентов был мечен  $^{14}\text{C}$ . Опыты проводили на окси хрома и на алюмохромовом катализаторе. Превращению подвергалась смесь бутан : бутилен = 1 : 1. Опыты с окисью хрома проводили при  $635^\circ$  и разбавлении водой 1 : 9<sup>75</sup>.

Количественный расчет соотношения скоростей дегидрирования бутана в бутилен  $w_1$  и дивинил  $w_2$  и бутилена в дивинил  $w_3$  дал следующие результаты<sup>76</sup>. Для окиси хрома в указанных выше условиях  $w_1 : w_2 : w_3 = 20 : 1 : 1000$ ; для алюмохромового катализатора ( $600^\circ$ , 250 мм)  $w_1 : w_2 : w_3 = 18 : 1 : 25$ , т. е. в обоих случаях образование дивинила из бутана происходит практически целиком через стадию образования бутилена.

### 3. Дегидрирование нафтенов

При дегидрировании 6-членных нафтенов основными продуктами являются ароматические соединения. Однако иногда в катализаторе содержится также небольшое количество непредельных углеводородов.

Долгое время не удавалось обнаружить циклогексены в продуктах дегидрирования циклогексанов на металлах. Однако при исследовании начальных стадий превращения циклогексана на платине масс-спектротипическим методом Блок<sup>77</sup> обнаружил в газовой фазе не только циклогексен, но и циклогексадиен. Образование циклогексена и циклогексадиена при дегидрировании циклогексана на платине установили также Пал и Тетенай<sup>78</sup> путем использования импульсной техники. При этом кривые выходов циклогексена и бензола в зависимости от активности катализатора (что отвечает степени превращения) носят консекутивный характер.

О промежуточном образовании циклоолефинов говорят также данные некоторых исследований дегидрирования смесей нафтен — циклоолефин методом меченых атомов. Так, циклогексан на никеле ( $305$ — $335^\circ$ )<sup>79</sup>, метилциклогексан на алюмохромовом катализаторе ( $500^\circ$ )<sup>80</sup> ароматизируются преимущественно через промежуточный непредельный углеводород. Однако и непосредственное образование ароматического углеводорода может составлять большую долю, или даже быть преобладающим. Так, при дегидрировании циклогексана на  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ( $450^\circ$ ) и окиси гольмия ( $560^\circ$ ) только около половины бензола образуется через промежуточный циклогексен<sup>81</sup>, а на катализаторах  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Re}/\text{Al}_2\text{O}_3$  в условиях реформинга бензол образуется практически полностью, минуя стадию промежуточного циклогексена<sup>82</sup>.

Дегидрирование циклогексана в бензол без промежуточного образования циклогексена может означать, что либо отрыв всех атомов водорода происходит одновременно, либо скорость превращения промежуточного поверхностного циклогексена намного больше скорости его десорбции. Изучение дегидрирования смесей углеводородов, один из которых мечен радиоактивным углеродом, так же как и кинетический анализ, не может дать сведений о стадиях, протекающих на поверхности без выделения реагентов в газовую фазу.

При дегидрировании декалина и тетралина главным продуктом является нафталин, однако при дегидрировании первого обнаруживается также тетралин, а второго — дигидронафталин<sup>83</sup>. Выход тетралина при дегидрировании декалина с повышением температуры проходит через максимум, в то время как выход нафталина в том же температурном интервале повышается. Дигидронафталин удается обнаружить лишь на малоактивных катализаторах. Оба фактора — снижение температуры и активности катализатора — ведут к уменьшению степени превращения

ТАБЛИЦА 2

## Сопоставление способности к дегидрированию углеводородов различной степени ненасыщенности

Углеводороды	Катализаторы	Ссылки на литературу
Гептатриен > гептадиен > гептен > <i>n</i> -гептан	Окислы хрома и ванадия, $\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}$	28, 32, 68 69, 85
Циклогексадиен > циклогексен > циклогексан	$\text{Cr}_2\text{O}_3, \text{MoO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3, \text{Pt}, \text{Pd}, \text{Rh}, \text{Ir}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Fe}$	86-88
Цикlopентен > цикlopентан	$\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}$	9
Тетралин > декалин	$\text{Ni}, \text{MoO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$	88, 89
Алкил-ароматические > алкил-циклона- рафиновые	Смешанный окисный катализатор	90
Циклогексан > <i>n</i> -гексан	$\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{K}_2\text{O}$	91
Гексен-1 > циклогексан	То же	92

(см. II, 1). Это дает основание предполагать, что дегидрирование декалина протекает через стадию образования тетралина и дигидронафталина. Основными продуктами дегидрирования этилциклогексана являются этилбензол и стирол. Кинетические данные указывают на образование стирола через этилбензол<sup>84</sup>.

Скорость дегидрирования циклических углеводородов, так же как и алифатических, возрастает с увеличением ненасыщенности (табл. 2), что согласуется с данными о промежуточном образовании непредельных углеводородов при ароматизации циклогексанов.

Константы скорости дегидрирования этилциклогексана примерно на порядок меньше, чем дегидрирования этилбензола<sup>90</sup>. Тем не менее в процессе дегидрирования этилциклогексана образуются значительные количества этилбензола, которые могут намного превышать выходы стирола. Низкие выходы стирола в условиях дегидрирования этилциклогексана обусловлены, очевидно, близостью к равновесию дегидрирования этилбензола в условиях образования его из этилциклогексана<sup>93</sup>.

#### 4. Дегидрирование олефинов и алкилароматических углеводородов

В катализатах ароматизации *n*-олефинов  $C_{\geq 6}$  обнаруживаются небольшие количества более ненасыщенных олефинов с тем же числом атомов углерода.

Кривые выходов диенов и ароматических углеводородов в зависимости от времени контакта и других факторов, определяющих степень превращенияmonoолефинов (температура, активность катализатора) на различных катализаторах (алюмохромовокалиевый, никель, платина), носят консективный характер<sup>94-96</sup>. Таким образом, можно полагать, что дегидроциклизация гексенов и гептенов протекает через промежуточное образование диенов.

Закономерности в выходах продуктов ароматизации гексадиенов и гептадиенов на алюмохромовокалиевом и платиновом катализаторах говорят о том, что наряду с образованием промежуточных триенов значительную роль играет непосредственное превращение диенов в ароматический углеводород. При дегидроциклизации триенов  $C_6$  и  $C_7$  образуются промежуточные циклогексадиены<sup>85, 97</sup>.

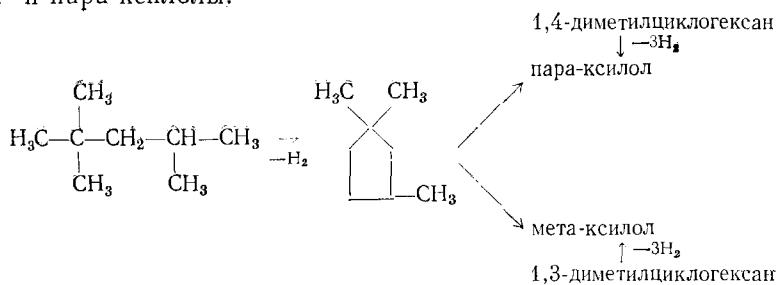
Выходы толуола из 1-гептена, 1,3-гептадиена и гептатриена на алюмохромовокалиевом катализаторе при 450° относятся как 1:5:150<sup>85</sup>, что согласуется с приведенными данными о консективном механизме дегидроциклизации олефинов.

Основными продуктами дегидрирования диэтилбензола является этилвинилбензол и дивинилбензол. Закономерности, определяющие выходы этих продуктов, говорят о том, что этилвинилбензол является промежуточным продуктом при образовании дивинилбензола<sup>98</sup>. Реакция дегидрирования диэтилбензола описывается кинетическим уравнением для гетерогенно-катализитической консективной реакции в потоке<sup>74</sup>. На смешанном окисном катализаторе при 520—560° и разбавлении диэтилбензол : вода = 1 : 3 константа скорости стадии дегидрирования этилвинилбензола в дивинилбензол примерно в 2 раза больше, чем стадии дегидрирования диэтилбензола в этилвинилбензол.

### 5. Нафтены как промежуточные продукты ароматизации парафинов

В присутствии платины на угле или окиси алюминия в продуктах дегидрирования парафинов образуются более или менее значительные количества C<sub>5</sub>-нафтенов. C<sub>5</sub>-Дегидроциклизации парафинов в нафтены способствует наличие пятичленной углеродной цепи и ее разветвленность<sup>8</sup>.

C<sub>5</sub>-Дегидроциклизация парафинов является первичной реакцией, а не протекает через образование олефинов, 6-членных нафтенов или изомеризацию. Об этом говорит ряд фактов<sup>99</sup>. Олефины труднее превратить в C<sub>5</sub>-нафтены, чем парафины; C<sub>5</sub>-дегидроциклизация парафинов с шестью атомами углерода в цепи протекает труднее, чем с пятью углеродными атомами. Во всех случаях образуются только те циклопентаны, которые должны возникать, если реакция идет без изомеризации на всех этапах. Так, при C<sub>5</sub>-дегидроциклизации изооктана получается 1,1,3- trimетилцикlopентан, который в условиях реакции частично ароматизируется в мета- и пара-ксилолы:



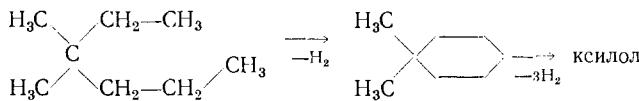
В пользу этого механизма протекания реакции ароматизации изооктана говорят следующие факты. На платиноугольном<sup>100</sup> и платиноалюминиевом<sup>101</sup> катализаторах при ароматизации 1,1,3- trimетилцикlopентана получаются те же продукты (мета- и пара-ксилолы), что и при ароматизации изооктана в тех же условиях. Напротив, в присутствии алюмохромовокалиевого катализатора ароматизация изооктана протекает по иному механизму: 1,1,3- trimетилцикlopентан и 2,2,4- trimетилпентан дают разные ароматические продукты<sup>101</sup>.

При ароматизации *n*-парафинов C<sub>≥6</sub> образование C<sub>5</sub>-нафтенов невелико, и доля ароматического продукта, образующегося через C<sub>5</sub>-нафтен, становится незначительной<sup>102</sup>.

Высказывались предположения<sup>22, 31, 102</sup>, что ароматизация неразветвленных парафинов C<sub>≥6</sub> протекает через промежуточное образование циклогексанов, хотя обнаружить последние в продуктах реакции до сих пор удавалось лишь очень редко и только в виде следов. Трудность обнаружения циклогексана при дегидроциклизации *n*-гексана нельзя объяснить его высокой реакционной способностью. Хотя циклогексан дегидрируется легче, чем гексан, но в обычных условиях реакции дегидри-

дрирование циклогексана отнюдь не может достигать полного превращения [циклогексан, например, дегидрируется труднее, чем гексен-1 (табл. 2), легко обнаруживаемый в продуктах реакции дегидроциклизации]. Исследуя дегидрирование смесей гексан—циклогексан и гексен—циклогексан, в которых один из реагентов был мечен  $^{14}\text{C}$ , Пал и Тетены<sup>78</sup> недавно показали, что ни при ароматизации гексана, ни гексена на платине и никеле циклогексан промежуточно практически не образуется.

Напротив, при ароматизации разветвленных гексанов промежуточное образование 6-членных нафтенов может составлять, по-видимому, более или менее значительную долю. Так, для парафина, содержащего четвертичный атом углерода, образование конъюгированной связи затруднено: она может возникнуть только после изомеризации или диметилирования. Ароматизация 3,3-диметилгексана на платиноугольном катализаторе, согласно Казанскому и сотр.<sup>35</sup>, протекает через промежуточный 1,1-диметилциклогексан:



который был обнаружен в продуктах реакции.

При ароматизации парафинов с длиной цепи больше шести атомов углерода следует учитывать также возможность образования промежуточных нафтснов  $C_{>6}$ . Так, при ароматизации *n*-октана на «некислотном» алюмохромовом катализаторе<sup>103</sup> был выделен метилциклогептан, который, как полагают авторы, является промежуточным продуктом образования ксиолов.

Из рассмотренного материала следует, что наблюдается аналогия в механизме дегидрирования различных углеводородов. Реакции дегидрирования, сопровождающиеся удалением двух и более молекул водорода, являются ступенчатыми. Промежуточный продукт, как правило, выделяется в объеме прежде, чем претерпевает дальнейшее превращение. В некоторых случаях (дегидрирование циклогексана в бензол) преобладающим может стать и другое направление реакции — непосредственное превращение в конечный продукт.

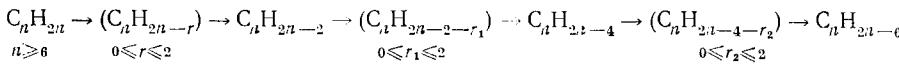
Ароматизация *n*-парафинов  $C_{\geq 6}$  происходит через образование олефинов, диолефинов и (в меньшей степени) триолефинов. Циклизация происходит на более поздних стадиях реакции. Такое направление реакции является основным как на окисных, так и на металлических катализаторах. Промежуточное образование 5- или 6-членных нафтенов вносит значительный вклад в образование ароматического продукта, по-видимому, лишь при дегидрировании некоторых разветвленных углеводородов.

### III. МЕХАНИЗМ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ДЕГИДРИРОВАНИЯ

## 1. Некоторые элементарные стадии и природа промежуточных поверхностных соединений

Если природу объемных промежуточных продуктов дегидрирования можно считать в большинстве случаев установленной, то для суждения о поверхностных промежуточных соединениях имеется еще мало данных.

Схема дегидрирования может быть представлена как последовательность объемных и поверхностных промежуточных соединений. Например, для ароматизации олефина или нафтина:



(1)

(в скобках — поверхностные соединения). Каждая из стадий схемы (1) может в свою очередь состоять из двух или большего числа ступеней. И наоборот, не все указанные стадии являются обязательными, и при определенных условиях возможно одновременное отщепление более двух атомов водорода от дегидрируемой молекулы или превращение на некоторых стадиях может протекать ступенчато, но без выделения в газовую фазу промежуточных соединений.

С увеличением реакционной способности дегидрируемых углеводородов наряду с поверхностными превращениями существенное значение приобретают гомогенные стадии. Так, известно, что гексатриены уже при  $360^{\circ}$  термически циклизуются в циклогексадиен<sup>97, 104</sup>, а при  $300^{\circ}$  циклогексадиен превращается в бензол<sup>105</sup>.

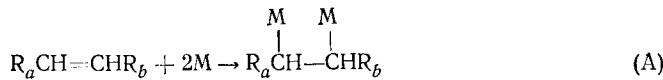
Согласно мультиплетной теории промежуточное поверхностное соединение образуется через двухточечную (дублетную) или шеститочечную (секстетную) адсорбцию дегидрируемой молекулы. При этом должны соблюдаться структурное и энергетическое соответствие между катализатором и реагирующей молекулой<sup>15</sup>.

По дублетному механизму, согласно Баландину, происходят такие реакции, как дегидрирование парафинов до олефинов, олефинов до диолефинов, алкилароматических до алкенилароматических, т. е. реакции, сопровождающиеся разрывом двух связей C—H. По секстетному механизму протекает реакция непосредственного дегидрирования циклогексана в бензол, сопровождающаяся разрывом шести связей C—H. С<sub>5</sub>-Дегидроциклизация парафинов в нафтины, согласно Либерману<sup>99</sup>, в отличие от остальных реакций дегидрирования протекает по секстетно-дублетному механизму: дублетной реакции предшествует секстетный способ адсорбции.

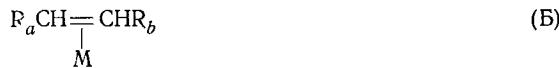
Некоторые сведения о природе поверхностных промежуточных соединений углеводородов были получены в последние годы путем изучения хемосорбции углеводородов на катализаторах методами ИК-, ЭПР-спектроскопии и др.

По современным представлениям, возможны следующие типы адсорбции олефина на металле<sup>106</sup>:

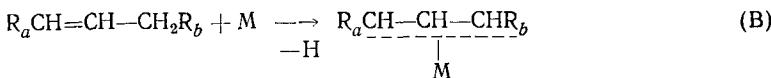
σ-диадсорбированный:



ассоциативно π-адсорбированный

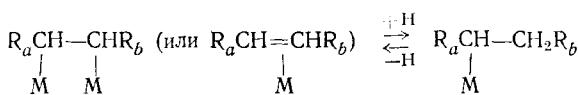


и диссоциативно адсорбированный олефин, образующий соединения π-аллильного типа:



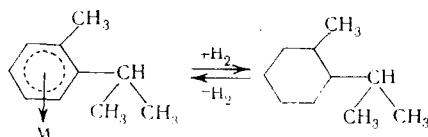
Представление об образовании промежуточного соединения через одноточечную адсорбцию не предполагает такой существенной роли геометрического фактора, как это имеет место в мультиплетной теории.

При обработке водородом адсорбированного олефина происходят изменения в ИК-спектре, которые указывают на образование поверхностных алкильных радикалов:



Адсорбированный алкильный радикал, очевидно, связан с поверхностью одной  $\sigma$ -связью.

Образование устойчивой частично гидрированной формы наблюдается также при хемосорбции разветвленных циклических углеводородов на никеле, например<sup>108</sup>:



Наоборот, в испытанных условиях (комнатная температура, остаточное давление  $10^{-5}$  мм) при гидрировании адсорбированного бензола образуется циклогексан, легко десорбирующийся с поверхности. Это, по мнению авторов<sup>107</sup>, объясняется тем, что при адсорбции незамещенного шестичленного циклического углеводорода последний связан с металлом  $\pi$ -связью, менее прочной, чем  $\sigma$ -связь.

В условиях, более близких к реальным условиям дегидрирования (температура до  $200^\circ$ ), при адсорбции циклогексана имеет место образование поверхностного циклогексила. Об этом говорят данные по масс-спектроскопии ионов, десорбирующихся с платины под действием импульса поля<sup>77</sup>. Путем изучения спектров ЭПР на поверхности никеля установлено также наличие поверхностного соединения с более высоким содержанием углерода, которое, как предполагают<sup>109</sup>, является промежуточным продуктом коксообразования.

При покрытии около 10% поверхности никеля циклогексан оказывает ускоряющее влияние на орто-пара-конверсию водорода, причем катализическое действие возрастает с температурой предварительной адсорбции углеводорода<sup>110</sup>. Ускорение реакции орто-пара-конверсии водорода связано, очевидно, с радикалоподобной природой некоторых поверхностных соединений — продуктов частичной диссоциации молекулы углеводорода.

## 2. Циклические промежуточные соединения ароматизации парафинов

Некоторые данные о строении нестабильных промежуточных соединений могут быть получены при исследовании дегидрирования углеводородов, содержащих меченные атомы углерода, изучении зависимости состава продуктов и скоростей процесса от строения исходного парафина.

По Твигу—Херингтону<sup>111</sup> для того, чтобы линейная молекула могла замкнуться в цикл, должна произойти двухточечная адсорбция по двум атомам углерода. Например, для *n*-гептана относительная вероятность циклизации будет равна  $4/6$ , так как циклизации благоприятствует адсорбция 1—2, 2—3, 5—6 и 6—7 и не благоприятствует адсорбция 3—4 и 4—5.

Куо<sup>112</sup> при расчете относительной вероятности ароматизации исходил из представления об одноточечной адсорбции. Тогда вероятность циклизации должна быть равна отношению числа циклизуемых поверхностных радикалов к общему их числу. Для *n*-гептана число циклизуемых полугидрированных радикалов равно четырем, а общее их число равно семи, и, таким образом, вероятность циклизации равна  $4/7$ .

Схема Куо так же, как и Твига — Херингтона, допускает возможность последующей изомеризации адсорбированного углеводорода.

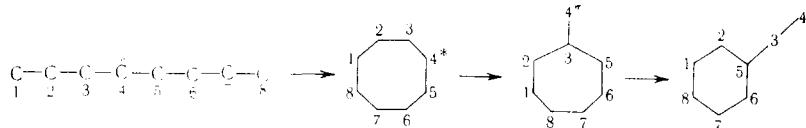
По Раику<sup>113</sup>, вероятность циклизации определяется произведением относительного числа возможных столкновений молекулы с катализатором на относительную химическую активность атомов. Первая величина выражается для первичного, вторичного и третичного углеродов отношением 3:2:1, а вторая соответственно 1:2:10. Относительная вероятность замыкания для *n*-гептана по этому методу расчета будет равна 0,54.

Каждый из описанных способов расчета в ряде случаев хорошо объясняет относительную скорость дегидрирования различных углеводородов и состав продуктов ароматизации, различаясь большим или меньшим приближением к экспериментальным данным для отдельных парафинов. В настоящее время, однако, для расчета вероятности циклизации парафинов требуется уточнение в свете новых данных, свидетельствующих о промежуточном образовании олефинов с открытой целью, вследствие чего циклизация происходит на более поздних стадиях, чем первоначальная адсорбция исходного парафина (см. II, 1, 4).

При дегидроциклизации *n*-октана на различных катализаторах образуется этилбензол и все три изомера ксилола<sup>103, 111, 114—116</sup>. По схеме Твига — Херингтона, образование этилбензола может произойти через 1—6- и 3—8-адсорбцию, а орто-ксилола — через 2—7-адсорбцию. *m*- и *p*-Ксилолы образуются путем изомеризации циклической структуры 1—6 или 3—8 с промежуточным образованием бициклов. Можно предположить также изомеризацию путем миграции  $\text{CH}_3$ -группы вокруг цикла в промежуточном поверхностном соединении 2—7<sup>115</sup> или за счет реакции *n*-октан  $\rightarrow$  изооктан<sup>116</sup>.

Однако циклизация алифатического углеводорода в шестичленное кольцо не является единственным возможным путем, ведущим к ароматизации парафиновых углеводородов. (Об образовании промежуточного пятичленного цикла см. II, 5.) О других возможностях циклизации свидетельствуют многочисленные данные Пайнса и сотр.

Так, в одной из работ<sup>103</sup> исследовалась дегидроциклизация меченого 4-<sup>14</sup>C-*n*-октана при 522° на «некислотном» алюмохромовом катализаторе, неактивном для изомеризации углеводородов. Опыт показал, что этилбензол имеет радиоактивность в боковой цепи. Перемещение метки в боковую цепь этилбензола трудно объяснить как-нибудь иначе, чем образование промежуточного восьмичленного цикла:

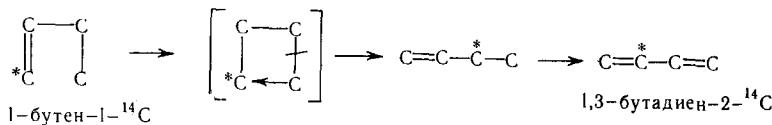


Боковая цепь содержит 5—7,8% <sup>14</sup>C, что соответствует 20—31% вклада механизма через образование поверхностного циклооктана. Для объяснения возникновения других продуктов нужно допустить также замыкание в семичленный и в обычный шестичленный цикл.

Предположения о замыкании открытой цепи в циклы с различным числом атомов углерода и изомеризации промежуточных циклических поверхностных соединений были выдвинуты также для объяснения закономерностей ароматизации углеводородов, содержащих семь<sup>117—119</sup> и пять<sup>120, 121</sup> углеродных атомов в цепи.

Циклические промежуточные соединения и их изомеризация могут играть существенную роль даже при дегидрировании низших углеводородов. Так, по недавним данным Окамото и сотр.<sup>122</sup>, при дегидрировании 1-бутена-1-<sup>14</sup>C над алюмохромовым катализатором происходит пере-

группировка  $^{14}\text{C}$  из положения 1 в бутене-1 в положение 2 в 1,3-бутадиене. Степень перегруппировки  $^{14}\text{C}$  в бутадиене при  $675^\circ$  равна 23 %. Перегруппировка  $^{14}\text{C}$  не может быть объяснена рекомбинацией  $\text{C}_2$ -продуктов крекинга, и указывает на образование 4-членного цикла, например:



### 3. Лимитирующие стадии и кинетические уравнения

Имеются данные в пользу того, что наиболее медленной стадией дегидрирования различных углеводородов является химическое превращение.

Скорость дейтерообмена циклогексана, а следовательно, и его адсорбции и десорбции на  $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Re}/\text{Al}_2\text{O}_3$  значительно больше, чем дегидрирования<sup>123</sup>. Такой же вывод можно сделать и о скорости адсорбции и десорбции водорода: пара-ортоп-конверсия водорода на  $\text{Ni}-\text{ZnO}$  проходит значительно быстрее дегидрирования циклогексана<sup>124</sup>. Расчет стехиометрического числа лимитирующей стадии дегидрирования *n*-бутана на алюмохромовом катализаторе дает величину, близкую к единице<sup>125</sup>.

В предположении, что скорость мономолекулярной стадии дегидрирования на квазиодиородной поверхности является лимитирующей и адсорбция реагентов описывается изотермой Лэнгмюра, для протекания процесса вдали от равновесия были выведены<sup>16</sup> кинетические уравнения вида

$$w = k \frac{b_1 p_1}{1 + \sum b_i p_i} \quad (2)$$

( $b_i$  — адсорбционные коэффициенты реагентов). Уравнение (2) в зависимости от относительных величин адсорбционных коэффициентов и концентрационных соотношений реагентов дает эффективные порядки от 0 до 1 по исходному углеводороду и от —1 до 0 по продуктам, что соглашается с опытом<sup>16, 33, 74, 124, 126—140</sup>.

Такое толкование кинетических коэффициентов уравнений получило широкое признание. Было проведено довольно много работ по определению адсорбционных коэффициентов реагентов на различных катализаторах, в том числе катализаторах дегидрирования. По данным<sup>16, 136—138, 141—143</sup>, кинетические адсорбционные коэффициенты возрастают в ряду парафины  $\approx$  нафтены  $\leqslant$  ароматические  $<$  олефины  $<$  диолефины и сравнительно мало различаются на таких катализаторах, как алюмохромовый, алюмомолибденовый, никель на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Описанная трактовка кинетических коэффициентов в ряде случаев сталкивается с противоречиями, вследствие чего физический смысл их все еще, по-видимому, остается спорным.

Так, согласно величинам относительных адсорбционных коэффициентов дегидрирование парафинов тормозится продуктами — олефинами. Однако эти данные не согласуются с результатами непосредственного измерения адсорбции. Так, хемосорбция изопентана оказывается больше, чем изоамилена<sup>144</sup>. Представления о сильной адсорбции олефинов не согласуются также, например, с кинетическими данными по дегидроциклизации. Консекутивное уравнение для дегидроциклизации *n*-парафинов

оправдывается лишь в форме, отвечающей сильной адсорбции продукта — ароматического углеводорода, но не олефина<sup>74</sup>. В то же время, по другим данным (см. выше), кинетические адсорбционные коэффициенты ароматических углеводородов меньше, чем олефинов.

В позднее опубликованной работе<sup>145</sup> хроматографическим методом было показано, что адсорбция углеводородов — парафинов и олефинов — на алюмохромокалиевом катализаторе в условиях дегидрирования меньше, чем адсорбция водорода. Эти результаты дают возможность объяснить литературные данные по торможению дегидрирования парафинов олефинами в рамках механизма торможения реакции водородом<sup>145</sup>. К сказанному можно добавить, что иногда при обработке экспериментальных данных по уравнениям типа (2) получаются величины адсорбционных коэффициентов  $b_i < 0$ <sup>146</sup>, что не согласуется с допущениями, принятыми при выводе кинетического уравнения, которое в таком случае следует считать полуэмпирическим, или оно должно быть выведено из других предпосылок. Действительно, положение о том, что скорость химического превращения является лимитирующей, вряд ли можно считать универсальным, так как скорости отдельных стадий могут сильно варьировать в зависимости от реагента и состояния поверхности катализатора.

Кинетические уравнения, аналогичные уравнению (2) или его частным формам, но с иным физическим смыслом постоянных коэффициентов, могут быть выведены также из предпосылок, что лимитирующими стадиями являются хемосорбция исходного углеводорода (дегидрирование циклогексана на алюмохромовом катализаторе)<sup>147</sup> или десорбция продуктов (дегидрирование метилциклогексана на Pt — Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sup>148</sup>.

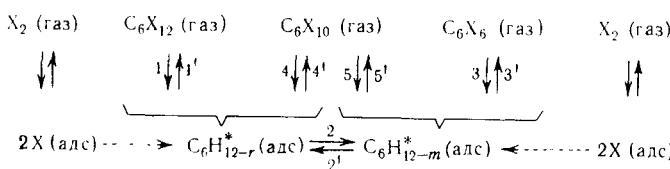
В обычно применяемых условиях дегидрирования углеводородов, по-видимому, значительное влияние оказывают процессы переноса, и при достаточно высокой температуре и малых размерах пор катализатора лимитирующей стадией реакции может стать диффузия реагентов.

В нашей работе<sup>61</sup> исследовалось влияние пористой структуры алюмохромового катализатора на превращение *n*-гексана. Изменение размера пор достигалось методом замены интермицеллярной жидкости. При температуре выше 470° и преобладающем радиусе пор образцов меньше 40 Å (размер зерен 2—5 мкм) наблюдалась зависимость скорости реакции от размера пор, т. е. влияние на скорость реакции процессов переноса. Вместе с тем экспериментальные данные достаточно удовлетворительно описываются кинетическим уравнением, выведенным при допущении отсутствия диффузионного торможения.

Диффузионное торможение отмечено также другими авторами: дегидрирование *n*-бутана<sup>7</sup> и дегидроциклизация *n*-гептана<sup>54</sup> на алюмохромовых катализаторах, дегидрирование циклогексана на платине, нанесенной на окись алюминия<sup>149</sup>.

При совместном протекании дегидрирования и дейтерообмена циклогексана на Ni—ZnO-катализаторе с повышением температуры от 201 до 298° степень обмена проходит через максимум, в то время как дегидрирование возрастает.

Согласно предлагаемой авторами схеме<sup>150</sup>:



(где  $X = H$  или  $D$ ) реакция  $H - D$ -обмена циклогексана протекает через промежуточное поверхностное соединение  $C_6H_{12-r}^*$  (адс.), а дегидрирование циклогексана, кроме того, — через второе промежуточное поверхностное соединение  $C_6H_{12-m}^*$  (адс.). Стадии 1, 3, 4 и 5, а также адсорбции и десорбции водорода быстрые, стадия (2) превращения одного промежуточного поверхностного соединения в другое является медленной, определяющей скорость.

Максимум скорости изотопного обмена объясняется влиянием одновременно протекающего дегидрирования на концентрацию  $C_6H_{12-r}^*$  (адс.). Реакции обмена не требуют медленных стадий (2) или (2'), и поэтому идут быстро уже при низких температурах. По мере увеличения температуры скорость реакции дегидрирования начинает резко возрастать, что ведет к уменьшению степени обмена. В согласии со схемой при введении бензола в систему скорость обмена уменьшается, а при добавлении циклогексена существенно не изменяется.

В соответствии с данными, изложенными в III, 1, соединения  $C_6H_{12-r}^*$  (адс.) могут быть диссоциативно адсорбированным циклогексеном, связанным двумя  $\sigma$ -связями, а  $C_6H_{12-m}^*$  (адс.) —  $\pi$ -комплекс или ряд быстро превращающихся  $\pi$ -комплексов. Первое поверхностное соединение может соответствовать ре-берной (дублетный механизм), а второе — плоскостной (секстетный механизм) ориентации циклогексана на поверхности<sup>150</sup>.

#### IV. РАЗНОВИДНОСТИ ДЕГИДРИРУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ КАТАЛИЗАТОРОВ

Катализаторы дегидрирования весьма многочисленны и разнообразны по своему химическому составу. Так, еще по сводке из книги Платэ<sup>31</sup> количество элементов, упоминаемых в качестве активных компонентов катализаторов ароматизации парафинов, составляло 51 и включало элементы почти всех групп периодической системы, а главным образом IV—VI групп. Число известных катализаторов и способов их приготовления непрерывно пополняется.

Один и тот же катализатор, если он достаточно активен, способен к дегидрированию углеводородов различных гомологических рядов и строения. Так, на алюмохромокалиевых катализаторах были получены достаточно высокие выходы продуктов дегидрирования низших  $n$ -парафинов  $C_3$ — $C_5$  и ароматизации  $n$ -парафинов  $C_6$ — $C_7$ , циклогексана, дегидрирования этилбензола, олефинов, разветвленных парафинов, пятичленных нафтенов, алкилгидроароматических и других углеводородов<sup>9, 32, 70, 91, 151, 152</sup>.

Ниже рассматривается вопрос о влиянии катализатора на относительные выходы различных продуктов дегидрирования.

##### 1. Недегидрирующие побочные и вторичные реакции

Как правило, не наблюдается параллелизма между дегидрирующей активностью катализаторов и активностью их в реакциях крекинга и изомеризации<sup>7, 31, 153—155</sup>. Это говорит о том, что реакции изомеризации и крекинга обусловлены не теми активными центрами, которые ответственны за дегидрирование.

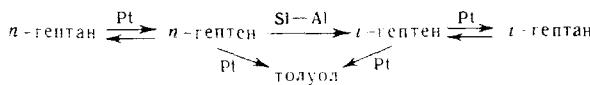
Многочисленные факты, показывающие роль кислотности поверхности алюмохромовых катализаторов в изомеризации парафинов, приведены в работах Пайнса и сотр.<sup>156</sup>

Изомеризация углеводородов на дегидрирующем катализаторе может не только быть побочной реакцией, но и в некоторых случаях является важной стадией процессов дегидрирования. Так, ароматизация

парафинов с длиной цепи не более пяти атомов углерода обязательно включает стадию изомеризации.

При отравлении алюмохромового катализатора пиридином или хинолином уменьшается не только изомеризующая активность, но и выходы «ненормальных» продуктов дегидроциклизации *n*-октана (*m*- и *p*-ксиолов), которые, как полагают, образуются через стадию изомеризации *n*-октана в изооктан или через промежуточные циклические соединения<sup>116</sup> (см. об этом также III, 2).

С другой стороны, в условиях риформинга (давление водорода, «би-функциональные» катализаторы) дегидрирование может быть одной из стадий изомеризации углеводорода. Так, при контактировании *n*-гептана с алюмосиликатом или платиной, нанесенными на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , изогептаны не образуются; в присутствии же смеси этих контактов выход изогептанов равен 24 %. При этом образуется также толуол<sup>157</sup>. Изомеризация, по-видимому, протекает через промежуточные стадии дегидрирования-гидрирования:



## 2. Дегидрирование циклогексана в циклогексен и бензол

Согласно мультиплетной теории, дегидрирование циклогексана с промежуточным образованием объемного циклогексена протекает так же, как и дегидрирование парафинов в олефины,— на дублетных центрах, а непосредственное дегидрирование циклогексана в бензол — на секстетных.

В ранних работах предполагалось, что дублетные центры присущи окисным катализаторам, а сектетные — металлическим. В последнее время с усовершенствованием экспериментальной методики исследования катализических реакций обнаруживается все больше фактов, показывающих промежуточное образование циклогексена и циклогексадиена в присутствии металлических катализаторов (см. II, 3). С другой стороны, Баландин и сотр. установили факты протекания реакции дегидрирования циклогексана на окисных катализаторах ( $\alpha$ -Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), обладающей свойствами, характерными для сектетных реакций. Поэтому возможность протекания дублетных и сектетных реакций в настоящее время признается как на окислах, так и на металлах<sup>15, 16</sup>.

Другой причиной наличия или отсутствия промежуточного непредельного продукта в объеме может быть, по-видимому, способность катализатора к образованию различного типа  $\pi$ - или  $\sigma$ -связей металл — адсорбированный углеводород (см. III, 1). Так, например, скорости десорбции циклогексена, связанного с поверхностью одной  $\pi$ -связью или двумя  $\sigma$ -связями могут сильно различаться между собой, вследствие чего циклогексен в одном случае выделяется, а во втором — не выделяется в объем.

### 3. Ароматизация и образование олефинов

В литературе неоднократно высказывалось предположение, что дегидрирование парафинов в олефины и ароматизация их на окисных катализаторах протекают на разных активных центрах<sup>31, 53, 158</sup>. В качестве основного довода выдвигался тот факт, что отношение олефин/ароматический углеводород при испытании катализаторов различного химического состава изменялось в широких пределах, а отравление активного

катализатора ароматизации приводило главным образом к снижению выходов ароматических углеводородов и гораздо меньше влияло на выходыmonoолефинов.

Так, при отравлении алюмохромового катализатора фурфуролом или циклопентадиеном содержание бензола в катализате при дегидроциклизации гексана уменьшается с 8—9 до менее 1%, а алкенов с 18—19 до 6—7% (при 500°)<sup>53</sup>. Подобная картина наблюдалась также при закоксовании катализатора ароматизации в процессе опыта<sup>31</sup> и отравлении катализатора дегидроциклизации этиленом<sup>158</sup>.

Поскольку дегидрование высших парафинов в олефины представляло более трудную задачу, чем их ароматизация, изложенные представления привели к широкому развитию работ по подбору избирательных катализаторов дегидрирования парафинов  $C_{\geq 6}$  в олефины, которые были бы неактивны для реакции ароматизации. Различными авторами были получены катализаторы, которые давали олефины с высокими отношениями олефины/ароматика или вовсе без ароматических углеводородов в продукте<sup>37—42, 49, 50, 159—163</sup>. Так, например, дегидрирование *n*-гексана на образце  $Cr_2O_3$  — уголь АГ-5 при 430° и объемной скорости 1,5 час.<sup>-1</sup> дает выход гексенов ~ 10% при избирательности 90—95%, а выход бензола при этом меньше 1%<sup>42</sup>.

Однако, как впервые было указано нами<sup>43</sup>, высокая избирательность катализаторов к образованию олефинов связана прежде всего с их малой активностью. Увеличение отношения олефины/ароматика с уменьшением степени превращения сырья в продукты дегидрирования является общим свойством рассматриваемого процесса, независимо от причин, приведших к уменьшению превращения: произошло ли последнее в результате дезактивации катализатора, или изменения температуры, или времени контакта. Низкие степени превращения — общее условие для повышения выходов промежуточного продукта, каковым являются олефины при дегидроциклизации парафина.

Поэтому для объяснения экспериментальных данных по отравлению катализаторов дегидроциклизации, так же как и других данных по зависимости относительного выхода олефинов и ароматических углеводородов от химического состава катализаторов, нет необходимости прибегать к представлениям о существовании двух типов дегидрирующих активных центров.

В прежние годы высказывалось предположение<sup>31, 34</sup>, что ароматизация на окисных катализаторах происходит по дублетному, а на металлах — по сектетному механизму. При этом имелось в виду, что на окисных катализаторах дегидроциклизация парафинов протекает через промежуточное образование олефинов, а на металлах — непосредственно в ароматические углеводороды. Эти предположения были основаны главным образом на результатах одной из ранних работ<sup>30</sup>, согласно которой на платиновоугольном катализаторе протекает превращение парафиновых углеводородов из синтиновой фракции в ароматические без образования олефинов, добавление которых отравляло катализатор по отношению к реакции ароматизации.

Однако в дальнейших исследованиях по ароматизации индивидуальных углеводородов было получено много данных, свидетельствующих об аналогии в превращениях парафинов на окислах и неокисных катализаторах. Так, в наших работах<sup>56, 64, 65</sup> показано, что относительная способность платины, а также сульфида молибдена и катализаторов, содержащих угли, к дегидрированию в олефины и ароматические углеводороды практически не отличается от таковой для окисных катализаторов (рис. 2). Дегидроциклизация *n*-гексана на платине и никеле так же, как

и на окисных катализаторах, протекает через промежуточное образование олефинов (см. II, 1, 5).

Это говорит о том, что вряд ли стоит противопоставлять металлические и окисные катализаторы по природе активных центров в реакциях дегидроциклизации.

Величины отношения олефин/ароматический углеводород в зависимости от их суммы, по данным различных исследований, образуют семейство кривых (рис. 2) вместо одной кривой, как это было бы в идеальном случае, если бы суммарное превращение в продукты дегидрирования было единственным фактором, определяющим выходы олефинов и ароматических углеводородов. Расхождение кривых на рис. 2 отражает тот факт, что на соотношение олефинов и ароматических углеводородов в продукте, кроме суммы превращения, оказывают влияние также и некоторые другие факторы. Одной из основных причин расхождения кривых  $P_o/P_a = (P_o + P_a)$  на рис. 2 является, по-видимому, различие в экспериментальной методике, использованной в различных работах или сериях опытов<sup>65\*</sup>.

Для решения вопроса о степени влияния химического состава на относительную способность катализаторов к дегидрированию в олефины и ароматические углеводороды (не связанного с изменением активности), нужны дополнительные данные с учетом влияния других факторов, могущих иметь значение (например вторичных термических превращений продуктов, наличия примесей в сырье и т. д.).

Рассмотрим с этой точки зрения представленные в координатах отношение — сумма олефинов и ароматических углеводородов, данные одной из последних работ Тимофеевой<sup>164</sup> по дегидроциклизации *n*-гексана и *n*-нонана на различным образом промотированных алюмохромовых катализаторах (рис. 3). Большинство экспериментальных точек укладываются в пределах узкой полосы  $\frac{P_o}{P_a} = f(P_o + P_a)$ , из которой выделяются две группы точек: одна из них относится к образцу 2 (К-16) — по гекса-

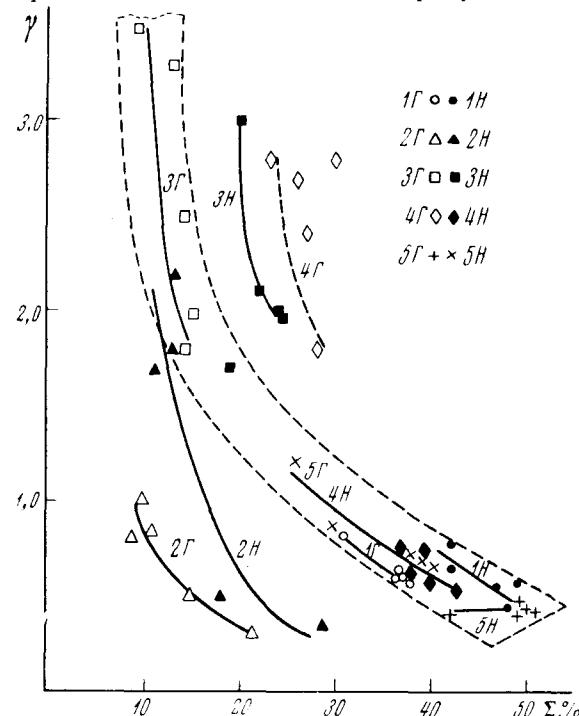


Рис. 3. Экспериментальные данные статьи<sup>164</sup> в координатах отношение ( $y$ ) — сумма ( $\Sigma$ ) олефинов и ароматических углеводородов. Г — гексан, Н — нонан, 1 —  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Cr}_2\text{O}_3\text{—Na}_2\text{O}$ , 2 — К-16, 3 — К-5, 4 —  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Cr}_2\text{O}_3$ , 5 —  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Cr}_2\text{O}_3\text{—K}_2\text{O}$

\* Это следует учитывать при обработке экспериментального материала. Иначе вместо кривых зависимости  $P_o$ ,  $P_a$  и  $P_o/P_a$  от  $(P_o + P_a)$  получились бы более или менее широкие полосы, и тогда оказалось бы справедливым возражение<sup>164</sup> против применимости метода для изучения вопросов теории.

ну и нонану, а вторая — к образцам 4 (алюмохромовый катализатор) — по гексану и 3 (К-5) — по нонану.

Следуя автору<sup>164</sup> из этого можно было бы заключить, что образец 2 является несколько менее избирательным, а образцы 3 и 4 — более избирательными, чем образцы 1 и 5 (К- и Na-алюмохромовые). Нам представляется, однако, такой вывод преждевременным. Действительно, для образцов 3 и 4 результаты по *n*-гексану и *n*-нонану не согласуются между собой. Данные для образца 4 по гексану не согласуются с другими данными тех же авторов<sup>45, 49, 50</sup>, полученных на алюмохромовых катализаторах, содержащих и не содержащих щелочные металлы, которые удовлетворительно укладывались на кривые  $\frac{P_o}{P_a} = f(P_o + P_a)$  (см. рис. 2).

Расхождение величин олефин/ароматический углеводород в работе<sup>164</sup> может быть, по-видимому, связано с влиянием методики анализа продуктов, которая не была одной и той же во всех опытах.

Сделанный вывод об однотипности активных центров дегидрирования и ароматизации парафинов согласуется с экспериментальным материалом по катализитическим свойствам различных веществ.

Наиболее активными катализаторами для реакций дегидрирования низших парафинов в олефины и ароматизации парафинов  $C_{\geq 6}$  являются промотированные алюмохромовые катализаторы, причем, как правило, вводимые в катализатор добавки или изменение способа приготовления или обработки катализатора оказывают аналогичное влияние (активизация, разрабатываемость и т. д.) на обе реакции, а также на дегидрирование шестичленных нафтенов (табл. 3).

#### 4. Дегидрирование углеводородов, содержащих и не содержащих двойную связь

Из соотношения продуктов превращения циклогексана в бензол и метилцикlopентан и метилцикlopентана в бензол и циклогексан Гензель и сотр.<sup>186</sup> сделали вывод, что при действии сернистых соединений утрачивается активность фторированного алюмоплатинового катализатора по отношению к стадии превращения циклогексана в бензол, но не циклогексана в циклогексен, и, следовательно, что указанные реакции протекают на разных активных центрах. Подразделение активных центров катализаторов на такие, которые дегидрируют парафины и олефины, принимает Пайнс<sup>156</sup>, а также некоторые авторы более ранних работ.

Однако при отравлении Pt—F—Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-катализатора тиофеном наблюдается более резкое уменьшение выходов бензола при дегидрировании циклогексана, чем при дегидрировании циклогексена<sup>187</sup>, что не согласуется с данными<sup>186</sup>.

К выводу о том, что для разграничения активных центров дегидрирования парафинов и олефинов нет достаточных оснований, приходим и при анализе экспериментального материала по влиянию химического состава на активность катализатора. Как правило, все активные катализаторы дегидрирования парафинов оказываются активными и в дегидрировании олефинов. О том, что это так, свидетельствуют хотя бы данные о промежуточном образовании олефинов при ароматизации парафинов, которое в противном случае не могло бы иметь места.

Наблюдается параллелизм, с одной стороны, в относительной реакционной способности насыщенных и ненасыщенных углеводородов на катализаторах различной природы, и, с другой стороны, — в соотношении активностей различных катализаторов по отношению к дегидрированию указанных углеводородов. Так, реакционная способность углеводородов

ТАБЛИЦА 3

## Влияние добавок некоторых веществ на свойства катализаторов дегидрирования

Исходное вещество	Добавки	Углеводороды	Влияние на катализические свойства	Ссылки на литературу
$\text{Cr}_2\text{O}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$	Окислы щелочных металлов	Парафины $\text{C}_3 - \text{C}_7$ , циклогексан, изопентены	Повышение активности	165—175
То же	$\text{CaO}$ , $\text{SrO}$ , $\text{BaO}$	<i>n</i> -Бутан, <i>n</i> -гептан, циклогексан	То же	51, 167, 176, 177
»	Окислы Fe	<i>n</i> -Бутан, <i>n</i> -гексан	Уменьшение активности	37, 178
»	Окислы щелочных металлов	Изопентан, <i>n</i> -гептан, циклогексан	Замедление разработки	168, 173, 179
»	$\text{K}_2\text{O}$	<i>n</i> -Бутан, <i>n</i> -гептан	Уменьшение коксообразования	167, 180
$\text{MnO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$	Окислы K, Rb, Cs, Ce, Nd, Hf	<i>n</i> -Гексан, <i>n</i> -гептан, циклогексан	Повышение активности	179, 181, 182
$\text{Pt} - \text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Na}_2\text{O}$	<i>n</i> -Гексан, циклогексан	Активность проходит через максимум	183
$\text{Pd} - \text{Al}_2\text{O}_3$ с добав. HF	Окислы редкоземельных элементов	<i>n</i> -Гексан, циклогексан, метилциклогексан	Повышение активности	185

возрастает с увеличением ненасыщенности на алюмохромовом, алюмо-молибденовом катализаторах, платине, никеле и др. (см. табл. 1 и 2). Различия в удельных активностях отдельных металлов по отношению к реакциям дегидрирования циклогексана, циклогексена и циклогексадиена достигают нескольких порядков<sup>87</sup>. Если пренебречь сравнительно небольшими изменениями (в 2—3 раза), то удельные активности металлов для дегидрирования всех трех углеводородов располагаются в ряд:



Естественно, представление об однотипности активных центров для дегидрирования насыщенных и ненасыщенных углеводородов не означает того, что для обеих реакций оптимальными должны быть одни и те же катализаторы.

Индивидуальные особенности углеводородов могут проявляться в побочных реакциях и вторичных превращениях продуктов. Так, например, способность к закоксовыванию катализатора у бутадиена значительно больше, чем у бутана или бутилена<sup>183</sup>. Для уменьшения коксообразования процесс дегидрирования *n*-бутилена в дивинил проводят в присутствии водяного пара, а пары воды отравляют алюмохромовые катализаторы. Поэтому для дегидрирования *n*-бутиленов применяют не алюмохромовый, а другие катализаторы, стойкие по отношению к воде, например железохромокалиевый.

Разумеется, могут иметь значение и другие факторы, например соотношение скоростей отдельных элементарных стадий. Так, если лимитирующей стадией дегидрирования менее реакционноспособного из двух сравниваемых углеводородов является химическое превращение, то на скорость реакции дегидрирования более реакционноспособного углеводорода на том же катализаторе будут, возможно, оказывать влияние и такие факторы, как скорость адсорбции или внутренней диффузии. Поэтому для обоих углеводородов оптимальные катализаторы должны быть разными.

### 5. C<sub>5</sub>-Дегидроциклизация

Не наблюдается параллелизма между активностью различных катализаторов по отношению к C<sub>5</sub>-дегидроциклизации парафинов и к другим реакциям дегидрирования углеводородов. Так, активность платины на угле для C<sub>5</sub>-дегидроциклизации изооктана в 1,1,3-триметилцикло-пентан не зависит от изменения температуры формирования катализатора от —10 до 40°, а при уменьшении содержания платины в катализаторе от 20 до 5% способность его к C<sub>5</sub>-дегидроциклизации резко падает<sup>189</sup>. Активность же платиноугольного катализатора к дегидрированию циклогексана в первом случае проходит через максимум, а во втором остается практически без изменения.

Эти данные, указывающие на то, что C<sub>5</sub>-дегидроциклизация парафиновых углеводородов в нафтеновые протекает на иных активных центрах, чем реакция дегидрирования циклогексана, находятся в согласии с экспериментальным материалом по подбору катализатора. Известно, что на многих активных катализаторах дегидрирования — металлах (палладий, осмий и иридий на угле, никель на угле и окиси алюминия и др.) и окислах — до сих пор не удалось осуществить реакцию C<sub>5</sub>-дегидроциклизации парафинов, протекающую только на платине<sup>8, 102, 190</sup>.

Сказанное, по-видимому, не относится к C<sub>5</sub>-дегидроциклизации олефинов, которая, в противоположность парафинам, протекает не только на платине, но и на алюмохромовом катализаторе (например, C<sub>5</sub>-дегидроциклизация диметилпентадиена в диметилцикlopентадиен<sup>191</sup>).

## V. СОВРЕМЕННЫЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЯ О ПРИРОДЕ АКТИВНОЙ ПОВЕРХНОСТИ КАТАЛИЗАТОРОВ ДЕГИДРИРОВАНИЯ

### 1. Платина и некоторые металлические катализаторы

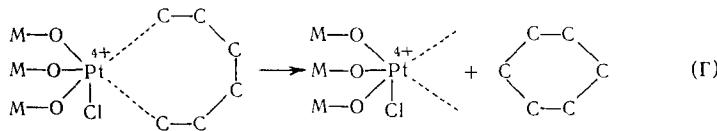
Каталитическая активность металлов в реакциях дегидрирования обусловлена их способностью к образованию химических связей с молекулами углеводорода газовой фазы.

По современным данным<sup>106</sup>, σ-диадсорбированный олефин (А) на переходном металле образуется путем регибридизации атомов углерода олефиновой связи до sp<sup>2</sup>-гибридизации с последующим образованием двух σ-связей между атомами углерода и металла. В π-адсорбированном олефине (Б) атомы углерода находятся в состоянии sp<sup>2</sup>-гибридизации, причем атомы и группы, связанные с атомами углерода, расположены почти в одной плоскости, параллельной поверхности: в образовании π-связи непосредственно участвует один атом металла поверхности. В последние годы широко обсуждается вопрос о роли поверхностных химических соединений между металлом катализатора и носителем или адсорбированным реагентом. Этим соединениям приписывают в ряде случаев роль активных центров превращения.

Мак-Генри и сотр.<sup>192</sup> нашли в алюмоплатиновом катализаторе комплексное соединение платины, которое может быть экстрагировано разбавленным раствором HF или ацетилацетоном. В катализаторе, полученном путем пропитки окиси алюминия раствором H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>, растворимый платиновый комплекс может содержать также хлор и промотор — щелочной металл. Платина может перейти в растворимое в кислотах состояние не только путем образования комплекса с алюминием, но также и за счет нестехиометрического поглощения кислорода<sup>193</sup>. Поэтому содержащаяся в катализаторах растворимая платина весьма неоднородна по своему составу.

В ряде работ наблюдалась частичная корреляция между дегидрирующей активностью и количеством растворимой платины, содержащейся в катализаторе.

Бурсиан и сотр.<sup>194</sup> приписывают комплексу алюмоплатинового катализатора структуру с координационно-ненасыщенным ионом  $\text{Pt}^{4+}$ , и участие его в реакции дегидроциклизации происходит как указано на схеме (на примере *n*-гексана):



где  $M$  — катион носителя или структурного промотора. Таким образом, катализитическое действие центров, содержащих ионы  $\text{Pt}^{4+}$ , связывается с координационными свойствами.

Положительная сторона представлений о платиновом комплексе как активном компоненте катализатора состоит в том, что они отражают общность природы металлических и окисных катализаторов: активность последних также связывается с присутствием катионов определенной валентности (см. ниже).

Однако растворимый комплекс, присутствующий в алюмоплатиновом катализаторе, при восстановлении катализатора может разлагаться с образованием металлической платины, в то время как активность катализатора при этом довольно высока<sup>193</sup>. Это означает, что наличие платинового комплекса не является обязательным фактором, определяющим активность катализатора. Об этом говорит также катализитическая активность чистых металлов без носителя.

Конкретно против схемы (Г) можно выдвинуть то возражение, что, согласно имеющимся данным, первоначальными промежуточными продуктами ароматизации *n*-гексана являются гексены и гексадиены, а циклизация происходит только после этого и является быстрой стадией (см. II, 1 и 5). Поэтому, если бы ионы  $\text{Pt}^{4+}$ , входящие в комплекс, были способны только к стадии циклизации в процессе ароматизации *n*-гексана, то они были бы слабыми центрами, не играющими существенной роли в катализе.

Вопрос о природе растворимой платины тесно связан с вопросом о ее дисперсности. Так, по Крафту и Шпиндлеру<sup>193</sup>, наиболее дисперсная платина при обработке воздухом при 500° почти полностью переходит в растворимую форму, а после восстановления катализатора дисперсность платины еще более возрастает. Дисперсность платины и других металлов на носителе может достигать высокой степени, вплоть до атомной<sup>195—197</sup>.

При испытании активности алюмоплатиновых катализаторов, приготовленных различным образом и содержащих различные количества растворимой платины, структура платины, так же как и природа носителя, имела второстепенное значение по сравнению с величиной поверхности<sup>193</sup>. Таким образом, наблюдаемая корреляция между содержанием платиноалюминиевого комплекса и активностью катализаторов может быть объяснена тем, что образование и последующий распад комплекса способствуют увеличению дисперсности платины.

Действие щелочных промоторов алюмоплатиновых катализаторов может заключаться, помимо подавления кислотных центров, в предотвращении рекристаллизации платины благодаря участию промотора в образовании растворимого комплекса.

Высказывались предположения о катализитической роли соединений, образующихся между платиной и носителем — углем («псевдосендвичевые» комплексы, или комбинация кристаллитов платины и секстетов графита<sup>198—200</sup>). Однако данных по этому вопросу еще очень мало.

Согласно Вуду<sup>201</sup>, для протекания дегидрирования циклогексана на металлическом катализаторе требуется адсорбированный водород. Этот вывод вытекает из того факта, что в исследованных условиях при полном удалении водорода из реактора реакция прекращалась. Опыты проводили при 125°, откачку водорода производили через проницаемую для него мембрану из вещества катализатора — сплава палладий — серебро. По мнению автора<sup>201</sup>, активным центром реакции дегидрирования на исследованном катализаторе является адсорбированный атом водорода.

## 2. Окись хрома и некоторые окисные катализаторы

По современным представлениям, адсорбированный углеводород на окислах металлов присоединяется к ионам металла, а не кислорода<sup>16, 202</sup>. Образование связи между адсорбированным углеводородом и ионом переходного металла происходит за счет незаполненных *d*-уровней металла или путем образования *s* — *d*-связи.

Некоторые авторы<sup>167, 203</sup> установили корреляцию между количеством  $\text{Cr}^{6+}$ , содержащейся в алюмохромовом катализаторе, и его дегидрирующей активностью, и в связи с этим высказали предположение, что носителем катализической активности является содержащийся в катализаторе шестивалентный хром.

Это предположение, однако, недостаточно обосновано, так как в условиях реакции восстановление  $\text{Cr}^{6+}$  и других возможных соединений с валентным состоянием хрома выше трех происходит быстро<sup>204</sup>, а активность алюмохромового катализатора сохраняется продолжительное время. При регенерации алюмохромового катализатора в токе  $\text{CO}_2$  высшие окислы хрома не образуются, а вместе с тем такие катализаторы не менее активны, чем регенерированные воздухом<sup>205</sup>.

Количество  $\text{Cr}^{6+}$  в катализаторе зависит от условий и продолжительности окисления и природы промотора. Корреляция между активностью и количеством  $\text{Cr}^{6+}$  в катализаторе, наблюдавшаяся в некоторых случаях, могла быть связана с тем, что восстановление высших окислов хрома в условиях реакции все же не является достаточно полным, и остающийся невосстановленным хром, будучи составной частью, например шпинели с алюминатом металла-добавки, оказывает промотирующее действие.

Ван-Рейн и сотр.<sup>147</sup> из измерений магнитных моментов и сигналов ЭПР алюмохромовых катализаторов, подвергавшихся различной окислительно-восстановительной обработке, сделали вывод, что высшие окислы хрома восстанавливаются в токе сухого водорода, т. е. в условиях, благоприятствующих получению активного алюмохромового катализатора, не только до трех-, но и до двухвалентного хрома. Соотношение между 2- и 3-валентными окислами хрома определяется равновесием:



Дальнейшие экспериментальные подтверждения образования двухвалентного хрома при восстановлении алюмохромовых катализаторов были получены Рубинштейном и сотр.<sup>206</sup> Так, при обработке тщательно восстановленных алюмохромовых катализаторов водой наблюдается выделение водорода. При обработке  $\text{H}_2\text{O}$  катализатора, восстановленного дейтерием, в газе обнаружен только протий. Это значит, что водород образуется при разложении воды ионами  $\text{Cr}^{2+}$ , обладающими восстановительными свойствами, а не выделяется в результате десорбционного вытеснения водой.

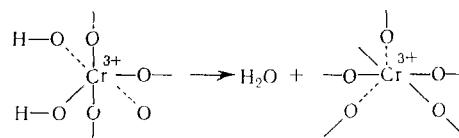
Вычисление из объема выделившегося водорода количества  $\text{Cr}^{2+}$  приблизительно совпадает с количеством хемосорбированного на ката-

лизаторе углеводорода. Количество же содержащегося в катализаторе  $\text{Cr}^{3+}$  было примерно в 40 раз больше<sup>207</sup>.

Однако  $\text{CrCl}_2$  значительно менее активен в реакции дегидроциклизации, чем  $\text{CrCl}_3$ <sup>208</sup>. Имеются и другие данные, не согласующиеся с предположением о роли ионов  $\text{Cr}^{2+}$  как активных центров дегидрирования. Так, по условиям равновесия реакции (3)  $\text{Cr}^{2+}$  не должен присутствовать в катализаторе при парциальном давлении паров воды в газе выше  $1,7 \cdot 10^{-3}$  мм рт. ст. Вместе с тем при давлении паров воды в реагирующем газе 20 мм рт. ст. алюмохромовый катализатор сохраняет значительную активность<sup>205</sup>. Снижение же парциального давления паров воды в газе до  $3 \cdot 10^{-4}$  мм рт. ст. приводило к падению катализитической активности.

Особенно активной катионной структурой в реакциях с участием водорода на полупроводниках является  $d^3$ <sup>209</sup>. Такую электронную конфигурацию имеет ион хрома в  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Согласно Казанскому и Швецу<sup>210</sup>, активными центрами дегидрирования являются координационно ненасыщенные ионы  $\text{Cr}^{3+}$ .

В образцах, содержащих адсорбированную воду, все ионы  $\text{Cr}^{3+}$  находятся в октаэдрической конфигурации. При отщеплении одной молекулы воды координация понижается до квадратной пирамиды:



а отщепление следующих молекул воды может приводить к дальнейшему понижению координации. Для выяснения, являются ли присутствующие на поверхности катализаторов, десорбировавших воду при высокой температуре, координационно ненасыщенные ионы  $\text{Cr}^{3+}$  активными центрами дегидрирования, необходимы дальнейшие исследования.

Некоторые авторы высказывали предположение, что активность алюмохромовых катализаторов обусловлена образованием специфической смешанной структуры между компонентами катализатора.

Крылова, Козуненко и Кобозев<sup>211</sup> наблюдали максимум содержания стирола в катализате дегидрирования этилбензола и парамагнитной восприимчивости при содержании хрома в катализаторе  $\sim 2\%$ . Максимум удельной восприимчивости при небольшом содержании хрома связан, по-видимому, с образованием  $\delta$ -фазы  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Что касается активности катализатора, то следует иметь в виду, что окись хрома достаточно активна сама по себе<sup>7, 16</sup>, и смешанная алюмохромовая структура, если бы она играла существенную роль в катализе, должна была бы быть весьма активной.

Однако испытанные в работе<sup>211</sup> образцы были мало активными (содержание стирола в катализате было лишь в 2—2,5 раза больше, чем при термическом превращении) и, по-видимому, обладали значительной кислотностью. Поэтому наблюдавшееся при увеличении содержания хрома выше 2% снижение выходов стирола могло быть связано с образованием побочных продуктов. Действительно, при дегидрировании менее реакционноспособных углеводородов — парафинов — не наблюдалось максимума активности при столь небольших добавках хрома, как 2%<sup>7</sup>.

Буянов и сотр.<sup>212</sup> связывают активность железохромовоцинковых катализаторов в реакции дегидрирования бутиленов с присутствием в нем хромовой шпинели. Однако значительной дегидрирующей актив-

ностью обладают окись железа<sup>38, 213</sup> или окись цинка<sup>214</sup>, не содержащие хрома, не говоря уже о самой окиси хрома. Поэтому в железохромоцинковых катализаторах активными центрами могут быть, по-видимому, ионы любого металла, входящего в состав катализатора. Образование же твердых растворов и смешанных структур скорее способствует стабильности катализатора, препятствуя рекристаллизации и нежелательным химическим превращениям катализатора, что может быть особенно важно при дегидрировании бутилена и других олефинов ввиду жесткости условий эксплуатации этих катализаторов.

Имеющиеся данные не дают также оснований полагать, что дегидрирующая способность хромомагниевых или хромосиликагелевых катализаторов обусловлена образованием активных смешанных структур<sup>41, 215</sup>. Остается неясной природа активирующего действия малых количеств воды. Полностью обезвоженные катализаторы дегидрирования неактивны<sup>7</sup>. При увеличении содержания воды в сырье активность алюмохромовых катализаторов проходит через максимум.

Можно предположить, что вода входит в состав активных центров катализатора, оказывая промотирующее действие. Обратимое отравление алюмохромового катализатора более значительными ее количествами может быть объяснено блокированием активных центров. Действительно, предварительная адсорбция воды подавляет хемосорбцию *n*-гексана на алюмохромовом катализаторе<sup>216</sup>. В этом случае происходит только физическая адсорбция *n*-гексана, которая не сопровождается дегидроциклизацией.

\* \* \*

Из рассмотренного материала следует, что вопрос о структуре активных центров даже для наиболее изученных катализаторов остается спорным.

Носителями катализитической активности в реакциях дегидрирования могут быть атомы металла (в металлических), атомы или ионы металла (в нанесенных металлических) и ионы металла в окисных катализаторах. В состав активных центров входят также, по-видимому, хемосорбированные атомы или молекулы (водород в случае металлического, вода в случае окиснохромового катализатора). Дегидрируемая молекула может быть связана с поверхностью одно-, двух- или многоточечной адсорбцией с различными типами химической связи ( $\sigma$ -связь или разновидности координационных связей).

Тем не менее наблюдается лишь небольшое число разновидностей дегидрирующего действия катализаторов на углеводороды. Имеется достаточно оснований полагать, что дегидрирование и ароматизация парафинов протекают на одних и тех же активных центрах, и, по-видимому, то же можно сказать относительно парафинов и олефинов, а также нафтенов (кроме случая непосредственного превращения шестичленных нафтенов в ароматические углеводороды).

Для всех этих случаев, при которых проявляется аналогия в действии катализаторов различной природы и превращении углеводородов различных гомологических рядов и строения, следует предпочесть модель промежуточного соединения с одно- или двух-, но не с многоточечной адсорбцией, а из существующих гипотез о структуре активных центров те, которые связывают активность с самим веществом катализатора и его дисперсностью, а не с теми или иными соединениями его с носителями. По-видимому, активный катализатор, как, например, платина или окись хрома, сохраняет значительную дегидрирующую способность на любом носителе различной природы, способном обеспечить стабильность его дисперсности.

Наоборот, более специфические реакции дегидрирования ( $C_5$ -дегидроциклизация парафинов, дегидрирование нафтенов без промежуточного образования циклоолефинов) могут быть объяснены действием многоточечных активных центров или различием типа связи адсорбированной молекулы с поверхностью катализатора по сравнению с другими реакциями дегидрирования.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. К. Керби, сб. Химия углеводородов нефти, Гостоптехиздат, 1958, т. 2, стр. 189.
2. К. Кеагбу, сб. *Catalysis*, Ed. by Emmett, N. Y., 1955, т. 3, стр. 453.
3. Г. Стейнер, сб. Катализ в нефтехим. и нефтеперераб. промышл. Гостоптехиздат, 1959, стр. 270.
4. О. Б. Литвин, И. Л. Фридштейн, Хим. пром., 1955, № 8, 38.
5. В. Комаревский, Ч. Риз, Ф. Морриц, сб. Катализич. фотохим. и электролитич. реакции, ИЛ, М., 1960, стр. 133.
6. Б. Н. Долгов, Катализ в органической химии, Ленинград, 1959.
7. Г. Д. Любарский, Усп. химии, 27, 316 (1958).
8. Б. А. Казанский, А. Л. Либерман, сб. 5-й Междунар. нефт. конгресс, Гостоптехиздат, М., 1961, стр. 241.
9. Н. И. Шуйкин, Т. И. Нарышкина, Там же, стр. 261.
10. J. Gladbiqu, W. Keely, T. O'Hara, R. Vapse, Ind. Eng. Chem., 51, 1111 (1959).
11. Н. Соппог, Chem. a. Ind., 1960, 1454.
12. О. Вепп, Chem. Techn., 12, 706 (1960).
13. Д. Хорнадей, Ф. Феррелл, Д. Миллс, сб. Новейшие достижения нефтехим. и нефтеперераб., Гостоптехиздат, 1963, т. 4, стр. 275.
14. Ч. Рис, Ф. Морриц, Там же, стр. 180.
15. А. А. Баландин, Мультиплетная теория катализа, ч. 1, изд. МГУ, 1963.
16. То же, ч. 2, 1964.
17. А. Д. Сулимов, Катал. реформинг бензинов, «Химия», 1964.
18. И. Я. Тюряев, Физ.-хим. и технологич. основы получения дивинила, «Химия», 1966.
19. В. Т. Склляр, Е. В. Лебедев, В. А. Закупра, Высшие моноолефины, «Техника», Киев, 1964.
20. J. Reidel, Oil a. Gas J., 55, № 45, 166, № 48, 87, № 49, 114, № 50, 110 (1957).
21. L. Nowakowski, Wiadomosci Chem., 17, 553 (1963).
22. Н. Нанс, Chem. Revs., 53, 353 (1953).
23. А. З. Шихмамедбекова, Дегидриров. изопентенов в изопрен, Азернешр., Баку, 1963.
24. О. Д. Стерлигов, Т. Г. Олферева, Н. Ф. Кононов, Усп. химии, 36, 1200 (1967).
25. В. К. Скарченко, Там же, 37, 3 (1968).
26. Р. А. Буянов, Закоксование и регенерация катализаторов дегидрирования, «Наука», Новосибирск, 1968.
27. R. Pitkethly, H. Steiner, Trans. Faraday Soc., 35, 979 (1939).
28. Р. Д. Оболенцев, Ю. Н. Усов, ЖХХ, 21, 1438 (1951).
29. И. И. Левицкий, Изв. АН СССР, ОХН, 1959, 425.
30. Б. А. Казанский, С. Р. Сергиенко, Н. Д. Зелинский, ДАН, 27, 664 (1940).
31. А. Ф. Платэ, Катализич. ароматизация парафинов, Изд. АН СССР, 1948.
32. М. Я. Каган, Л. А. Эриванская, И. В. Трофимова, ДАН, 82, 913 (1952).
33. Kuo Hsie-Shien, Scient. Sinica, 11, 1075 (1962).
34. С. Р. Сергиенко, Изв. АН СССР, ОХН, 1941, 177.
35. Б. А. Казанский, А. Л. Либерман, М. И. Батуев, ДАН, 61, 67 (1948).
36. Е. А. Тимофеева, Н. И. Шуйкин, Ю. Н. Плотников, В. М. Клейменова, ДАН, 125, 1272 (1959).
37. В. К. Скарченко, П. Н. Галич, И. Т. Голубченко, В. С. Фролова, В. П. Мусиенко, Кинетика и катализ, 5, 548 (1964).
38. В. К. Скарченко, П. Н. Галич, В. П. Мусиенко, В. С. Фролова, И. Т. Голубченко, сб. Нефтехимия, изд. АН ТуркмССР, Ашхабад, 1963, стр. 76.
39. В. К. Скарченко, В. С. Фролова, И. Т. Голубченко, В. П. Мусиенко, П. Н. Галич, Кинетика и катализ, 5, 932 (1964).
40. В. С. Фролова, Р. И. Полатайко, В. К. Скарченко, В. П. Мусиенко, П. Н. Галич, Нефт. и газ. промышл., 1964, № 3, 54.
41. В. П. Мусиенко, Р. И. Полатайко, В. К. Скарченко, В. С. Фролова, П. Н. Галич, Укр. хим. ж., 30, 915 (1964).
42. О. Д. Коновалчиков, П. Н. Галич, А. А. Петров, В. К. Скарченко, Кинетика и катализ, 5, 561 (1964).

43. В. К. Скарченко, ДАН УССР, **1963**, 1058.
44. W. Mattox, J. Am. Chem. Soc., **66**, 2059 (1944).
45. Ю. Н. Плотников, В. С. Смирнов, Е. А. Тимофеева, В. М. Клейменова, Н. И. Шуйкин, Кинетика и катализ, **2**, 267 (1961).
46. Е. А. Тимофеева, В. С. Смирнов, Ю. Н. Плотников, Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 1433.
47. Б. А. Казанский, А. З. Дорогочинский, М. И. Розенгарт, А. В. Лятер, М. Г. Митрофанов, Кинетика и катализ, **2**, 258 (1961).
48. А. Ф. Платэ, Г. А. Тарасова, ЖХО, **13**, 36 (1943).
49. Е. А. Тимофеева, Н. И. Шуйкин, Т. П. Добрынина, Ю. Н. Плотников, Г. С. Петряева, Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 480.
50. Е. А. Тимофеева, Н. И. Шуйкин, Т. П. Добрынина, Г. С. Петряева, Ю. Н. Плотников, Там же, **1960**, 292.
51. Б. А. Казанский, М. И. Розенгарт, З. Ф. Кузнецова, ДАН, **127**, 1228 (1959).
52. Б. А. Казанский, М. И. Розенгарт, Л. А. Фрейберг, Там же, **134**, 1360 (1960).
53. Е. А. Тимофеева, Н. И. Шуйкин, Т. П. Добрынина, Кинетика и катализ, **2**, 574 (1961).
54. М. И. Розенгарт, Б. А. Казанский, ДАН, **119**, 716 (1958).
55. А. И. Аджиева, Изв. вузов, Нефть и газ, **1959**, № 11, 89.
56. В. К. Скарченко, Н. С. Кругликова, Нефт. и газ промышл., **1967**, № 4, 42.
57. Е. А. Тимофеева, Н. И. Шуйкин, Ю. Н. Плотников, В. М. Клейменова, ДАН, **129**, 128 (1959).
58. Е. А. Тимофеева, В. С. Смирнов, В. И. Заева, Кинетика и катализ, **1**, 300 (1960).
59. Р. И. Полатайко, Н. С. Кругликова, В. С. Фролова, П. Н. Галич, В. К. Скарченко, Нефт. и газ. промышл., **1965**, № 2, 53.
60. Н. Р. Бурсиан, С. Б. Коган, З. А. Давыдова, Кинетика и катализ, **4**, 783 (1963).
61. О. Д. Коновалчиков, П. Н. Галич, В. П. Мусиенко, В. К. Скарченко, А. А. Петров, Кинетика и катализ, **5**, 350 (1964).
62. О. Д. Коновалчиков, П. Н. Галич, сб. Нефтепереработка и нефтехимия, вып. 2, «Наукова думка», Киев, 1967, стр. 80.
63. В. К. Скарченко, сб. Нефтехимия, Изд-во АН УССР, Киев, 1964, стр. 5.
64. В. К. Скарченко, Тезисы докладов Всесоюзн. совещ. по глубокому механизму катализ. реакций, Изд. АН СССР, М., 1964, стр. 61.
65. В. К. Скарченко, Проблемы кинетики и катализа, **12**, 207 (1968).
66. О. Д. Коновалчиков, Канд. диссерт. Ин-т нефтехим. процессов АзССР, Баку, 1964.
67. Ю. Н. Плотников, Е. А. Тимофеева, Н. И. Шуйкин, Нефтехимия, **4**, 225 (1964).
68. А. Ф. Платэ, Г. А. Тарасова, ЖХО, **22**, 765 (1952).
69. Ю. М. Жоров, Г. М. Панченков, Л. Г. Рулык, Нефтехимия, **7**, 868 (1967).
70. А. А. Петров, Там же, **1**, 604 (1961).
71. В. Г. Липович, О. И. Шмидт, М. А. Лурье, И. В. Калечиц, Там же, **9**, 661 (1969).
72. Z. Raai, R. Tetenyi, Kem. Közl., **28**, № 1, 13 (1967); РЖХим., **1968**, 6П134.
73. Z. Raai, R. Tetenyi, Acta chim. hung., **54**, 175 (1968).
74. Г. М. Панченков, Ю. М. Жоров, А. С. Казанская, И. М. Колесников, К. А. Венкатачalam, Тр. Ин-та НХиГП им. Губкина, **51**, 154 (1964).
75. А. А. Баландин, М. Б. Нейман и др., Изв. АН СССР, ОХН, **1957**, 157.
76. А. А. Баландин, О. К. Богданова, Г. В. Исагулянц, М. Б. Нейман, Е. И. Попов, Там же, **1958**, 18.
77. Й. Блок, 4-й Междунар. конгресс по катализу, М., 1968.
78. Z. Raai, R. Tetenyi, Acta chim. Hung., **55**, 273 (1968).
79. R. Tetenyi, L. Vabergnies, S. Thomson, Там же, **34**, 335 (1962).
80. Г. В. Исагулянц, Е. Н. Комарова, А. А. Баландин, ДАН, **164**, 1307 (1965).
81. Ю. И. Дербенцев, М. А. Марков, Г. В. Исагулянц, Х. М. Миначев, А. А. Баландин, ДАН, **155**, 128 (1964).
82. Г. В. Исагулянц, М. А. Ряшенцева, Ю. И. Дербенцев, Х. М. Миначев, А. А. Баландин, Нефтехимия, **4**, 229 (1964).
83. Н. И. Шуйкин, Т. И. Нарышкина, З. А. Ращупкина, Там же, **6**, 22 (1966).
84. Н. И. Шуйкин, И. И. Левицкий. Изв. АН СССР, ОХН, **1953**, 1003.
85. М. И. Розенгарт, Е. С. Мортиков, Б. А. Казанский. ДАН, **166**, 619 (1966).

86. Г. В. Исагуляц, А. А. Баландин, Ю. И. Дербенцев, Е. И. Комарова, Кинетика и катализ, **5**, 171 (1964).
87. Р. Тетепуи, K. Schachtler, Acta chim. hung., **50**, 129 (1966).
88. Ю. Н. Усов, Е. В. Скворцова и др., Нефтехимия, **7**, 172 (1967).
89. Р. Тетепуи, K. Schachtler, Acta chim. Hung., **29**, 199 (1961).
90. О. К. Богданова, А. А. Баландин, И. П. Беломестных, ДАН, **133**, 841 (1960).
91. Е. А. Тимофеева, Н. И. Шуйкин и др., Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, 893.
92. М. И. Розенгарт, В. Г. Брюхапов, В. Л. Полинин, Ю. Г. Дубинский, Б. А. Казанский, Нефтехимия, **9**, 693 (1969).
93. И. И. Левицкий, Н. И. Шуйкин, Изв. АН СССР, ОХН, **1953**, 1012.
94. М. И. Розенгарт, Е. С. Мортиков, Б. А. Казанский, ДАН, **158**, 911 (1964).
95. З. Пал, М. И. Розенгарт, Acta chim. hung., **49**, 395 (1966).
96. Z. Patal, R. Teteplui, Там же, **53**, 193 (1967).
97. Z. Patal, R. Teteplui, Там же, **58**, 105 (1968).
98. О. К. Богданова, А. А. Баландин, И. П. Беломестных, Изв. АН СССР, сер. хим., **1963**, 2100.
99. А. Л. Либерман, Кинетика и катализ, **5**, 128 (1964).
100. Б. А. Казанский, А. Л. Либерман, Г. В. Лоза, Т. В. Васина, ДАН, **128**, 1188 (1959).
101. G. Lester, J. Cat., **13**, 187 (1969).
102. Ю. В. Фомичев, И. В. Гостунская, Б. А. Казанский, ДАН, **180**, 383 (1968).
103. H. Pines, C. Goetschel, S. Csicsery, J. Org. Chem., **28**, 2713 (1963).
104. K. Lewis, H. Steiner, J. Chem. Soc., **1964**, 3080.
105. S. Benson, R. Shaw, Trans. Faraday Soc., **63**, 985 (1967).
106. Д. Бонд, П. Уэллс, сб. Катализ. физ.-химия гетерогенного катализа. «Мир», М., 1967, стр. 351.
107. A. Palazov, A. Andreev, D. Shopov, C. r. Acad. Bulg. Sci., **18**, 1145 (1965).
108. Д. Шопов, А. Палазов, Кинетика и катализ, **8**, 862 (1967).
109. Д. Шопов, А. Палазов, А. Андреев, 4-й Междунар. конгресс по катализу, М., 1968, препр. № 30.
110. Н. А. Гайдай, С. Л. Киперман, М. В. Тихомиров, Пробл. кинетики и катализа, **14**, 135 (1970).
111. F. Nergington, E. Rideal, Proc. Roy. Soc., **A184**, 447 (1945).
112. H. S. Kuo, Sci. Sinica, **11**, 1237 (1962).
113. С. Е. Райнк, Пробл. кинетики и катализа, **6**, 262 (1949).
114. L. Fogelberg, R. Görg, B. Ranby, Acta chem. Scand., **21**, 2041 (1967).
115. I. Niculescu, M. Gruia, A. Papia, V. Dumitrescu, Rev. roumaine chim., **10**, 523 (1965).
116. В. Л. Полинин, М. И. Розенгарт, Б. А. Казанский, Изв. АН СССР, сер. хим., **1967**, 1435.
117. J. Mitchell, J. Am. Chem. Soc., **80**, 5848 (1958).
118. H. Pines, C. Chen, J. Org. chem., **26**, 1057 (1961).
119. J. Feighan, B. Davis, J. Cat., **4**, 594 (1965).
120. F. Cannings, A. Fisher, J. Ford, P. Holmes, R. Smith, Radioisotopes, Phys. Sci. Ind. Proc. Conf. Use, Copenhagen, 1962, т. 3, стр. 205.
121. H. Pines, M. Csicsery, J. Cat., **1**, 313 (1962).
122. Y. Okamoto, J. Hurrel, H. Koymata, Bull. Chem. Soc. Japan, **40**, 2333 (1967).
123. Г. В. Исагуляц, М. А. Ряшенцева, Ю. И. Дербенцев и др., Нефтехимия, **5**, 501 (1965).
124. А. А. Андреев, Д. М. Шопов, С. Л. Киперман, Кинетика и катализ, **7**, 120 (1966).
125. Р. Аткинс, Д. Хаппел, 4-й Междунар. конгресс по катализу, М., 1968, Симп. Механизм и кинетика сложн. катал. реакций, препр. № 4.
126. S. Noda, R. Hudgins, P. Silveston, Canad. J. chem. Engng, **45**, 294 (1967).
127. Г. А. Тарасова, Б. А. Казанский, Нефтехимия, **4**, 561 (1964).
128. Н. С. Рац, Н. С. Кио, Жаныляо сюэбао, 3, 179 (1968); РЖХим., **1969**, 34281.
129. Ю. Н. Усов, Е. В. Скворцова, Н. И. Кувшинова, Г. А. Райкова, В. Ф. Ильин, Кинетика и катализ, **7**, 809 (1966).
130. В. С. Гаджи-Касумов, С. Л. Киперман, Г. В. Исагуляц, А. А. Баландин, Там же, **7**, 273 (1966).
131. В. С. Гаджи-Касумов, С. Л. Киперман, Г. В. Исагуляц, А. А. Баландин, Там же, **8**, 609 (1967).
132. Л. Е. Мартышкина, Ж. В. Стрельникова, В. П. Лебедев, Вестн. МГУ, сер. хим., **1966**, в. 6, 21.

133. А. А. Андреев, С. Л. Киперман, Кинетика и катализ, **6**, 869 (1965).
134. А. А. Андреев, Д. М. Шопов, С. Л. Киперман, Кинетика и катализ, **7**, 1092 (1966).
135. А. В. Сагалович, А. Л. Клячко-Гурвич, А. А. Слинкин, Изв. АН СССР, сер. хим., **1968**, 106.
136. Ю. Н. Усов, Е. В. Скворцова, Н. И. Кувшинова, Л. А. Еловатская, Г. В. Алферова, Нефтехимия, **7**, 341 (1967).
137. S. Sagta, L. Foggi, Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., **4**, 281 (1965).
138. Г. М. Панченков, И. М. Колесников, Нефтехимия, **2**, 480 (1962).
139. О. В. Брагин, А. Л. Либерман, ДАН, **148**, 338 (1963).
140. О. В. Брагин, Г. К. Гурьянова, А. Л. Либерман, Там же, **160**, 823 (1965).
141. Ю. Н. Усов, Е. В. Скворцова, Н. И. Кувшинова, Изв. вузов, Химия и хим. технол., **10**, 816 (1968).
142. Ю. Н. Усов, Н. И. Кувшинова, Е. В. Скворцова, Г. Г. Наследкова, Нефтехимия, **8**, 529 (1968).
143. Ю. Н. Усов, Н. И. Кувшинова, Г. Г. Наследкова, Там же, **9**, 687 (1969).
144. А. М. Рубинштейн, К. И. Словецкая, Т. Р. Бруева, Кинетика и катализ, **2**, 584 (1961).
145. К. П. Лавровский, А. Л. Розенталь, Т. А. Денисова, Нефтехимия, **8**, 332 (1968).
146. А. Я. Розовский, В. В. Щекин, Тр. Ин-та нефти АН СССР, **10**, 275 (1957).
147. L. Van Reijen, W. Sachtleb, R. Cossee, D. Brouwer, Тр. Амстерд. конгресса по катализу, 1964, стр. 829.
148. J. Sinfelt, H. Hurnwitz, R. Shulman, J. Phys. Chem., **64**, 1559 (1960).
149. L. Barnett, R. Weaver, M. Gilkeson, Am. Inst. of Chem. Engng J., **7**, 211 (1961).
150. А. А. Андреев, Б. С. Гудков, С. Л. Киперман, Д. М. Шопов, Кинетика и катализ, **9**, 47 (1968).
151. Б. А. Казанский, О. Д. Стерлигов, А. П. Беленькая, сб. Научные основы подбора и произв. катализаторов, Новосибирск, 1964, стр. 336.
152. Г. Н. Маслянский, Н. Р. Бурман, ЖОХ, **28**, 2656 (1958).
153. В. К. Скарченко, Алюмосиликатные катализаторы, Изд. АН УССР, Киев, 1963.
154. В. С. Гаджи-Касумов, Г. В. Исагулянц, А. А. Баландин, Изв. АН СССР, сер. хим., **1966**, 921.
155. А. Л. Либерман, К. Х. Шнабель, Б. А. Казанский, Кинетика и катализ, **2**, 547 (1961).
156. H. Pines, C. Goetschel, J. Org. Chem., **30**, 3530 (1965).
157. P. Nix, P. Weisz, J. Cat., **3**, 179 (1964).
158. A. Popescu, I. Nicolescu, An. Univ. «Parhon», Ser. Stiint. natur., **9**, № 26, 149 (1960).
159. L. Hughes, Ам. пат. 3222417 (1965); РЖХим., **1967**, 5Н7.
160. L. Hughes, Ам. пат. 3248451 (1966); РЖХим., **1968**, 5Н17.
161. J. Roth, J. Abell, A. Schaefer, Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., **7**, 254 (1968).
162. J. Mc Nepp, Ам. пат. 3322849 (1967); РЖХим., **1968**, 20Н14.
163. С. Р. Сергиенко, В. Д. Медведева, сб. Газоконденсаты и нефти, «Быльм», Ашхабад, 1968, стр. 219.
164. Е. А. Тимофеева, Кинетика и катализ, **7**, 494 (1966).
165. R. Kline, W. Starnes, Ам. пат. 3285985 (1966); C. A., **66**, 12744 (1967).
166. L. Nowakowski, M. Tapirowski, Przem. Chem., **45**, 671 (1966).
167. И. Л. Фридштейн, Н. А. Зимина, сб. Научные основы подбора и производств. катализаторов, Новосибирск, 1964, 274.
168. О. Д. Стерлигов, Н. А. Елисеев, А. П. Беленькая, Кинетика и катализ, **8**, 141 (1967).
169. Б. А. Казанский, М. И. Розенгард, З. Ф. Кузнецова, ДАН, **126**, 787 (1959).
170. S. Nowak, H. Vieweg, Erdoel Kohle, **18**, 618 (1965).
171. Ю. Н. Усов, Е. В. Скворцова, Н. И. Кувшинова, Б. А. Еловатская, Тр. Грозн. нефт. ин-та, 1960, № 23, 174.
172. J. Bridges, G. Rumeg, D. McIver, J. Phys. Chem., **66**, 871 (1962).
173. В. Е. Варшавер, А. З. Дорогочинский, М. И. Розенгард, Тр. Грозн. нефт. ин-та, «Химия», **M**, **23**, 192 (1967).
174. M. Spinzi, M. Grignani др., Chem. Techn., **20**, 759 (1968).
175. Б. А. Дадашев, И. Г. Султанова др., Азерб. хим. ж., **1969**, в. 3, 17.
176. А. Г. Эфендиев, В. Е. Смирнова, З. Г. Зульфугаров, Там же, 1966, в. 5, 85.

177. Т. А. Агдамский, С. Г. Агаева, З. Г. Зульфугаров, ДАН АзССР, **20**, в. 7, 21 (1964).
178. Д. А. Большаков, Хим. промышл., **1961**, 525.
179. М. И. Розенгарт, З. Ф. Кузнецова, Кинетика и катализ, **3**, 942 (1962).
180. Но Che-Chang, Rap Ku-Shan, Jean Liao Hsueh Pao, **1**, 23 (1957); С. А., **52**, 6775 (1958).
181. Б. А. Дадашев, С. А. Касимова, З. А. Давыдова, Азерб. хим. ж., **1964**, в. 6, 29.
182. Б. А. Дадашев, З. А. Давыдова, С. А. Касимова, А. Т. Худиев, Там же, **1965**, в. 5, 33.
183. Н. Р. Бурсиан, С. Б. Коган, З. А. Давыдова, Кинетика и катализ, **6**, 744 (1965).
184. М. А. Ряшенцева, Х. М. Миначев, Ю. А. Афанасьева, Нефтехимия, **2**, 41 (1962).
185. М. А. Ряшенцева, Ю. А. Афанасьева, Х. М. Миначев, Изв. АН СССР, сер. хим., **1968**, 518.
186. V. Haensel, G. Donaldson, F. Riedl, Proc. 3rd Intern. Congr. Catalysis, Amsterdam, **1**, 294 (1964).
187. Г. В. Исаулянц, М. А. Ряшенцева, ДАН, **172**, 597 (1967).
188. А. А. Баландин, М. Б. Нейман и др., Изв. АН СССР, ОХН, **1957**, 270.
189. А. Л. Либерман, К. Х. Шнабель, Т. В. Васина, Б. А. Казанский, Кинетика и катализ, **2**, 446 (1961).
190. Х. И. Арещицзе, Тр. Ин-та химии АН ГрузССР, **14**, 129 (1958).
191. Н. И. Шуйкин, Т. И. Нарышкина, З. А. Ращупкина, Нефтехимия, **2**, 44 (1962).
192. К. McНепгу и др., Actes 2<sup>e</sup> Intern. Congr. Catalyse, Paris, **2**, 2295 (1960).
193. М. Крафт, Г. Шпиндер, 4-й Междунар. конгресс по катализу, М., 1968.
194. Н. Р. Бурсиан, С. Б. Коган, З. А. Давыдова, Кинетика и катализ, **9**, 661 (1968).
195. Н. В. Никифорова, А. К. Потапович, М. Ф. Русак, Б. В. Ерофеев, Весн. АН БССР, Сер. хим. н., **1965**, в. 3, 113.
196. Р. Девуе, В. Син. J. Phys. Chem., **66**, 1021 (1962).
197. Н. М. Зайдман, В. А. Дзисько, А. П. Карапаухов, Н. П. Красиленко, Н. Г. Королева, Кинетика и катализ, **10**, 652 (1969).
198. C. Nicolaï, Rev. Roumaine Chem., **10**, 923 (1965).
199. К. Х. Шнабель, Кинетика и катализ, **8**, 583 (1967).
200. C. Nicolaï, K. Schnabel, Nature, **193**, 871 (1962).
201. B. Wood, Там же, **11**, 30 (1968).
202. Б. Трепнел, Хемосорбция, ИЛ, М., 1958.
203. A. Gremillot, W. Крох, J. Cat., **1**, 216 (1962).
204. Ю. И. Печерская, В. Б. Казанский, Кинетика и катализ, **6**, 357 (1965).
205. Х. М. Миначев, Ю. С. Ходаков, Г. И. Каляев, В. К. Нестеров, Нефтехимия, **9**, 677 (1969).
206. К. И. Словецкая, К. М. Гитис, Р. В. Дмитриев, А. М. Рубинштейн, Изв. АН СССР, сер. хим., **1969**, 196.
207. К. И. Словецкая, А. М. Рубинштейн, Кинетика и катализ, **7**, 342 (1966).
208. К. М. Гитис, М. И. Розенгарт, Б. А. Казанский, ДАН, **174**, 1331 (1967).
209. О. В. Крылов, Катализ неметаллами, «Химия», Л., 1967.
210. В. А. Швец, В. Б. Казанский, Кинетика и катализ, **7**, 712 (1966).
211. И. В. Крылова, О. И. Козуненко, Н. И. Кобозев, Вестн. МГУ, **1967**, в. 3, 90.
212. Р. А. Буянов, М. М. Андрушкевич, Л. Г. Каракчиев, Кинетика и катализ, **6**, 1069 (1965).
213. W. Armstrong, J. Wilson, Ам. пат. 2940940; РЖХим., **1961**, 14К129.
214. К. Хайзе, Проблемы кинетики и катализа, **14**, 231 (1970).
215. И. В. Крылова, О. И. Козуненко, Н. И. Кобозев, Вестн. МГУ, **1967**, в. 4, 108.
216. К. И. Словецкая, Т. Р. Бруева, А. М. Рубинштейн, Кинетика и катализ, **7**, 566 (1966).