

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

# УСПЕХИ ХИМИИ

ВЫПУСК 9

СЕНТЯБРЬ 1971 г.

ТОМ XL

МОСКВА

ЖУРНАЛ ОСНОВАН В 1932 ГОДУ  
ВЫХОДИТ 12 РАЗ В ГОД

УДК 542.97 : 547.31

## КАТАЛИТИЧЕСКАЯ C<sub>6</sub>-ДЕГИДРОЦИКЛИЗАЦИЯ АЛИФАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ОКИСНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

*М. И. Рюзенгарт и Б. А. Казанский*

В статье рассмотрены новые данные по дегидроциклизации алифатических углеводородов в присутствии окисных катализаторов, полученные за последние двадцать лет. Дан обзор новых работ по катализаторам (состав, свойства, промотирование, регенерация, «разработка»). Приведены новые данные по дегидроциклизации парафинов, олефинов, диенов, ацетиленов с учетом происходящих при этом побочных реакций. Рассмотрен возможный стадийный механизм дегидроциклизации парафиновых углеводородов на алюмохромовых катализаторах.

Библиография — 257 наименований.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1537
II. Катализаторы дегидроциклизации углеводородов.	1538
III. Превращения углеводородов в процессе дегидроциклизации на окисных катализаторах	1547

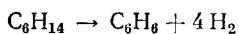
### 1. ВВЕДЕНИЕ

Открытая советскими химиками в 1936 г.<sup>1-3</sup> реакция каталитического превращения парафиновых углеводородов в ароматические впервые позволила, не прибегая к помощи промежуточных соединений с функциональными группами, связать простым переходом эти, казалось бы, столь различные по химическим свойствам группы углеводородов.

Представляя интерес для быстро развивающейся нефтяной промышленности как потенциальный процесс производства ароматических углеводородов, эта реакция стала интенсивно изучаться в СССР и за рубежом. Появились многочисленные патенты на способы ее проведения и на катализаторы для нее, а с 1939 г. также исследовательские работы американских<sup>4</sup>, английских<sup>5</sup>, голландских<sup>6</sup> и немецких<sup>7</sup> химиков, т. е. ученых тех стран, в которых имелась развитая нефтеперерабатывающая промышленность или производство жидкого топлива из каменного угля. В последующие годы этой реакцией занимались ученые многих стран

не только с точки зрения ее практического применения, но и с целью выяснения ее механизма и кинетики. Интерес к ней не затухает до сих пор, и в 1967—1970 гг. опубликованы новые патенты и статьи по ароматизации парафиновых углеводородов. Подробная сводка всех работ по 1947 г. приведена в исчерпывающей монографии Платэ<sup>8</sup>. (Появившиеся позже обзоры Ханша<sup>9</sup> и Стейнера<sup>10</sup> страдают некоторой неполнотой и односторонностью). Задача настоящего обзора — рассмотреть работы, опубликованные в основном за последние 20 лет.

Реакция ароматизации парафиновых углеводородов получила название «С<sub>6</sub>-дегидроциклизации»<sup>11</sup>, в отличие от открытой Казанским, Либерманом и сотр.<sup>12</sup> реакции «С<sub>5</sub>-дегидроциклизации» парафинов, протекающей на платиновых катализаторах с образованием циклопентана или его гомологов. (В дальнейшем вместо «С<sub>6</sub>-дегидроциклизация» мы будем употреблять термин «дегидроциклизация»). Для *n*-гексана эта реакция может быть выражена суммарным уравнением:



Она протекает на окисных (окись хрома без носителей, окислы хрома, молибдена, вольфрама, ванадия, нанесенные на окись алюминия) и на металлических катализаторах (платина, палладий, никель и другие металлы восьмой группы на различных носителях или без них). Настоящий обзор посвящен реакции дегидроциклизации алифатических углеводородов на окисных катализаторах.

## II. КАТАЛИЗАТОРЫ ДЕГИДРОЦИКЛИЗАЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ

### 1. Состав и свойства катализаторов

В течение первого десятилетия со времени открытия дегидроциклизации парафиновых углеводородов были найдены почти все известные до сих пор катализаторы этой реакции<sup>8</sup>. Наиболее активными оказались окись хрома, особенно отложенная на окиси алюминия, и несколько менее активной — окись молибдена на окиси алюминия. Исследования последующих лет подтвердили эту оценку. Так, Мак-Грат<sup>13</sup>, сравнивая три типа катализаторов, используемых в нефтехимической промышленности: алюмоплатиновый, алюмомолибденовый и алюмохромовый, отмечает, что для получения бензола из *n*-гексана наиболее эффективен алюмохромовый катализатор и наименее алюмоплатиновый; при получении бензола из циклогексана активность алюмоплатинового и алюмомолибденового катализаторов близка и выше, чем алюмохромового. Из метилциклопентана наибольший выход бензола дает алюмоплатиновый катализатор, наименьший — алюмохромовый (см. также<sup>14</sup>). Поэтому не случайно, что большинство работ, посвященных дегидроциклизации алифатических углеводородов, выполнено с алюмохромовым катализатором.

Исследования 50-ых и 60-ых годов добавили мало принципиально нового в список окисных катализаторов дегидроциклизации. Оказалось, что дегидроциклизация парафинов может идти на окиси алюминия, содержащей окись железа<sup>15</sup>. Было выяснено, что дегидроциклизирующей активностью обладают окислы неодима и самария<sup>16, 17</sup>. Миначев, Марков, Щукина и Богомолос исследовали<sup>18-22</sup> дегидроциклизацию *n*-гептана на окислах Nd, Sm, Ga, Ho, Er, и Y при 530—560°. Содержание ароматических углеводородов в катализатах (545°) составило 9—28% в зависимости от взятого окисла. Наибольшей удельной активностью обладал окисел гадолиния, наименьшей — иттрия. Активность окислов редкозе-

мельных элементов несколько повышалась при нанесении их на активированный уголь.

Наконец, можно упомянуть, что окисные катализаторы были использованы в процессах своеобразной «окислительной дегидроциклизации». Так, описана дегидроциклизация парафиновых углеводородов на алюмохромовом катализаторе в присутствии  $\text{SO}_2$ <sup>23, 24</sup>. При дегидроциклизации *n*-октана на  $\text{MgO}$  в присутствии  $\text{SO}_2$  из ароматических углеводородов  $\text{C}_8$  образуются только этилбензол и *o*-ксилол<sup>25</sup>, т. е. реакция дегидроциклизации октана в этих условиях не сопровождается изомеризацией, как это наблюдается в других случаях.

Применение в промышленности алюмохромовых катализаторов для дегидрирования парафинов и слефинов и алюмомолибденовых для каталитического риформинга бензинов способствовало тому, что за последние 10—12 лет были изучены многие свойства этих катализаторов, особенно окиснохромовых. Свойства самих окислов хрома достаточно подробно описаны в монографиях Т. В. Роде<sup>26</sup> и Юди<sup>27</sup> (см. также<sup>28</sup>). Пул и Мак-Айвер<sup>29</sup> недавно опубликовали очень интересный обзор физико-химических свойств алюмохромовых катализаторов; Бэруелл с соавторами<sup>30</sup> опубликовали обзор (в основном работ Бэруелла) по хемосорбционным и некоторым каталитическим свойствам чистой окиси хрома. Сведения об окислах молибдена можно найти в монографиях Киллеффера и Линца<sup>31</sup>, Перельман и Зворыкиной<sup>32</sup>, а также в работах Е. Я. Роде и Лысановой<sup>33, 34</sup>.

Рядом авторов<sup>35—38</sup> изучена зависимость между дегидроциклизирующей активностью алюмохромовых катализаторов и содержанием в них окиси хрома. Из них особый интерес представляют те исследования, в которых сопоставлялась дегидроциклизирующая активность образцов с некоторыми другими свойствами алюмохромовых катализаторов. Так, в известных работах Эйхенса и Селвуда<sup>37</sup> изучались дегидроциклизирующая активность и магнитные свойства алюмохромовых катализаторов с разным содержанием окиси хрома (от 1,5 вес.% до 58%). Авторы установили, что удельная активность окиси хрома в катализаторе резко падает при увеличении ее содержания от 2,9 до 9%, а дальше уменьшается незначительно. Изучение магнитных свойств образцов позволило сделать вывод, что окись хрома расположена на поверхности окиси алюминия отдельными группами микрокристаллитов и что изменение активности катализаторов связано с изменением дисперсности этих микрокристаллитов, которая зависит от ряда факторов, в том числе, и от концентрации окиси хрома в катализаторе.

Гриффи и сотр.<sup>38—41</sup> изучили дегидроциклизирующую активность чистых окисей алюминия и хрома и алюмохромовых катализаторов с разным содержанием окиси хрома, а также их адсорбционные свойства, удельную поверхность, электропроводность, кристаллическое строение. Установлено, в согласии с сообщением Виссе<sup>35</sup>, что кривая зависимости выхода толуола из *n*-гептана от содержания хрома в катализаторе имеет два максимума, отвечающих 30 и 70—75%  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Найденная Гриффитом и сотр. корреляция между изменением энергии активации дегидроциклизации *n*-гептана и энергией активации электропроводности для образцов с разным содержанием окиси хрома, авторы объясняют тем, что лимитирующей стадией всей реакции является перенос электронов в зону проводимости от активных центров, на которых происходит хемосорбция гептана. Активность катализатора связана, по их мнению, наличием на поверхности катализатора высокодисперсной фазы твердого раствора  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , которая по кристаллическому строению отличается от  $\alpha$ -фазы. Роль окиси алюминия, по Девису, Гриффиту и Мар-

шу<sup>41</sup> и Виссе<sup>35</sup>, заключается в создании развитой поверхности окиси хрома (удельная поверхность катализаторов возрастала от 45 м<sup>2</sup>/г для чистой Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до 306 м<sup>2</sup>/г для Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>39</sup>) и стабилизации окиси хрома в составе твердого раствора в виде кубической фазы вместо гексагональной α-фазы, свойственной чистой окиси хрома.

Все окисные катализаторы, применяемые для высокотемпературных превращений углеводов, во время реакции постепенно покрываются с поверхности углистыми отложениями («с коксом»). Это вызывает понижение активности катализатора, которая может быть восстановлена его регенерацией, т. е. нагреванием в токе кислородсодержащих газов. Необходимость периодической регенерации окисных катализаторов дегидроциклизации приводит к тому, что они находятся попеременно то в окислительной атмосфере (в период регенерации), то в восстановительной среде (в период реакции). Характерной особенностью окисных катализаторов дегидроциклизации, отличающих их от алюмосиликатных или чистой окиси алюминия, является то, что входящие в состав первых окислы металлов переменной валентности периодически окисляются или восстанавливаются. Так, например, окислы Cr<sup>3+</sup> частично переходят в окислы Cr<sup>6+</sup> и обратно в зависимости от условий. Оказалось, что изучение процессов окисления и восстановления катализаторов существенно для понимания их каталитической активности и необходимо для практики промышленных процессов, использующих алюмохромовые и алюмомолибденовые катализаторы.

Наиболее полно изучены эти вопросы для алюмохромовых катализаторов, реакциями окисления и восстановления которых интересовались многие исследователи<sup>42–59</sup>.

Поскольку подробные сведения о валентных состояниях хрома в алюмохромовых катализаторах приведены в обзоре<sup>29</sup>, а для чистой окиси хрома в монографии<sup>26</sup>, здесь уместно отметить лишь то, что содержание Cr<sup>6+</sup> в окисленных катализаторах возрастает с повышением температуры<sup>47</sup> и с увеличением концентрации кислорода в газе, подаваемом для регенерации катализатора<sup>51</sup>. С увеличением содержания в катализаторе окиси хрома доля ее, окисляющаяся до Cr<sup>6+</sup>, уменьшается<sup>47</sup>. Это может быть связано с ослаблением влияния носителя (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и с тем, что по мере увеличения в катализаторе содержания окиси хрома кристаллиты ее становятся крупнее<sup>37</sup>, а по данным Матсунага<sup>47</sup>, чем крупнее микрокристаллиты окиси хрома, тем они труднее окисляются.

В зависимости от условий восстановления катализаторов, содержащих Cr<sup>6+</sup>, образуются различные окислы. Обычно при этом образуется Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, содержащая хемосорбированную воду в виде гидроксидов. Но при восстановлении Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, нанесенной на силикат, при невысоких температурах образуется окисел Cr<sup>5+</sup>, с которым связывают полимеризующую активность хромосиликатных и хромалюмосиликатных катализаторов<sup>29, 56</sup>. При восстановлении атомарным водородом алюмохромового катализатора, как нашли Баландин, Рождественская и Слинкин<sup>49</sup>, образуется CrO<sub>2</sub>. Многие исследователи считают, что при восстановлении алюмохромовых и силикатхромовых катализаторов на их поверхности наряду с Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> образуется небольшое количество закиси хрома — CrO. Впервые на возможность этого указали Уэллер и Вольц<sup>44</sup>. Ван Рейен, Захтлер и сотр.<sup>52</sup> пришли к этому же выводу на основании изучения магнитных свойств и спектров ЭПР катализаторов; Стейнер<sup>53</sup>, Словецкая, Рубинштейн и Бруева<sup>54, 55</sup> — на основании того, что при обработке восстановленного катализатора водой при повышенных температурах образуется водород. Вопрос о том, выделяется ли он в результате реакции:  $2\text{CrO} + \text{H}_2\text{O} = \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{H}_2$  или вследствие вытесне-

ния водой водорода, адсорбированного на восстановленном катализаторе, служит предметом дискуссии<sup>57, 60, 61</sup>. Пржевальская, Швеи и Казанский<sup>58</sup> на основании оптических спектров силикагельхромовых катализаторов считают, что в образцах, содержащих менее 1%  $\text{Cr}^{6+}$ , последний восстанавливается водородом или СО почти полностью до  $\text{Cr}^{2+}$ , ситуация, несколько напоминающая влияние количества окиси хрома в алюмохромовом катализаторе на ее окисление.

## 2. Влияние добавок различных окислов на дегидроциклизирующую активность катализаторов

Гринсфельдер, Арчибальд и Фуллер<sup>62</sup> сообщили о промотирующем действии окислов некоторых щелочных и щелочноземельных металлов на алюмохромовый катализатор при дегидроциклизации *n*-гептана. Казанский, Розенгарт и Кузнецова<sup>63, 64</sup> изучили влияние добавок всех щелочных и большинства элементов 2-й группы периодической системы к алюмохромовому катализатору на выходы ароматических соединений в реакциях дегидроциклизации *n*-гептана и дегидрирования циклогексана. Введение в алюмохромовый катализатор окислов щелочных и щелочноземельных металлов, за исключением лития, уменьшило крекинг углеводородов и оказало промотирующее действие на катализатор, особенно заметное при дегидроциклизации *n*-гептана (рис. 1). Позже сходное действие окислов тех же металлов на алюмохромовый катализатор другого способа приготовления в тех же реакциях наблюдали Тимофеева, Шуйкин и сотр.<sup>65</sup>. Промотирование алюмохромового катализатора окисью калия уменьшает образование кокса<sup>66</sup> (см. также рис. 2). При этом, как показал Варшавер<sup>67</sup>, повышается энергия активации реакции, лимитирующей коксообразование. Действие окислов Li и K при дегидроциклизации *n*-гептана на алюмохромовых катализаторах изучали также Новак и Фивег<sup>68–70</sup>. Николеску и сотр.<sup>71</sup> показали, что в зависимости от того, ион какого щелочного металла добавлен, меняется не только активность, но и селективность алюмохромового катализатора при дегидроциклизации *n*-октана, т. е. соотношение количеств образующихся этилбензола и *o*-ксилола. Было установлено, что дегидроциклизирующая активность алюмохромовых катализаторов, промотированных окислами щелочных металлов, возрастает от Li к Rb<sup>63, 65, 68</sup>. Симбатно этому увеличивается содержание  $\text{Cr}^{6+}$  в окисленных катализаторах<sup>68–72</sup>.

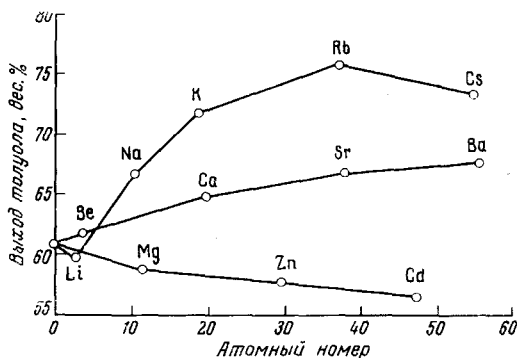


Рис. 1. Выходы толуола из *n*-гептана на алюмохромовых катализаторах с добавками эквивалентных количеств окислов разных металлов<sup>63, 64</sup> (проточная установка, 535°)

Следует отметить, что добавка  $\text{K}_2\text{O}$  к алюмохромовому катализатору влияет также на его физико-химические свойства<sup>73–75</sup>, например, на текстуру, электрические свойства. Рубинштейн и сотр.<sup>74</sup> считают, что добавка иона калия стабилизирует решетку  $\gamma$ -окиси алюминия. В отличие от промотирующего действия  $\text{K}_2\text{O}$  на алюмохромовый катализатор введение этой добавки в чистую окись хрома, как показали Казанский, Розенгарт и Фрейберг<sup>76</sup>, отравляет катализатор в реакциях

ароматизации *n*-гептана и циклогексана при 450°. Позже к тому же выводу в отношении ароматизации циклогексана пришли Бриджесс, Раймер и Мак-Айвер<sup>77</sup>. Окись бария не оказала влияния на активность чистой окиси хрома при дегидроциклизации *n*-гептана и несколько повысила ее при дегидрировании циклогексана<sup>78</sup>, добавка же небольшого количества фосфорной кислоты дезактивировала чистую окись хрома в обеих этих реакциях<sup>76</sup>.

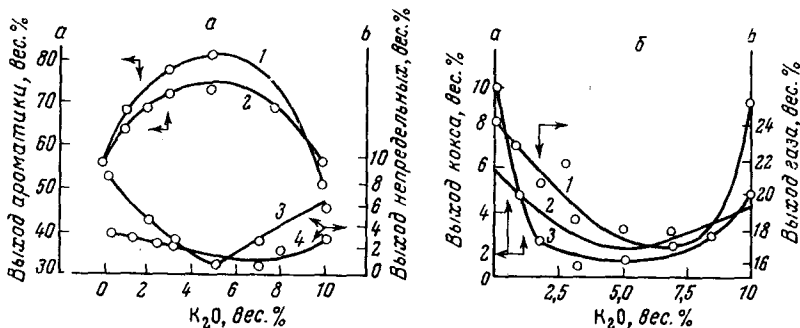


Рис. 2. Влияние содержания  $K_2O$  в алюмохромовых катализаторах на выход основных продуктов в процессе дегидроциклизации *n*-гептана<sup>66</sup> (проточная установка). *a* — (1) Выходы ароматических углеводородов при 535° на катализаторах типа КА-237; (2) при 550° на катализаторах типа А-30; (3) выходы непредельных углеводородов на катализаторах типа КА-237; (4) на катализаторах типа А-30; *б* — (1) Выходы газа на катализаторах типа А-30; (2) выходы кокса на катализаторах типа КА-237; (3) на катализаторах типа А-30

Окись калия промотирует также и алюмомолибденовые катализаторы при дегидроциклизации углеводородов, как показали Битепаж, Маслянский и Камушер<sup>79</sup> и, независимо от них, Розенгарт и Кузнецова<sup>80</sup>. Аджиева исследовала действие различных количеств  $MgO$  на алюмомолибденовый катализатор при дегидроциклизации гептана и показала, что при небольшом содержании  $MgO$  наблюдается промотирование<sup>81</sup>. Беленький и Скорупко<sup>82</sup> нашли, что выход толуола из *n*-гептана на алюмомолибденовом катализаторе, промотированном  $SrO$ , проходил через максимум (0,3 мол.%  $SrO$ ), а при дегидрировании циклогексана выход бензола возрастал монотонно с увеличением концентрации  $SrO$  в алюмомолибденовом катализаторе.

Действие щелочного окисла зависит от количества его, введенного в катализатор. По данным Виссе<sup>35</sup>, для каждой серии катализаторов, содержащих одинаковое количество  $Cr_2O_3$ , но разные количества  $K_2O$ , максимальный выход толуола из *n*-гептана получался при отношении  $Cr_2O_3 : K_2O = 100 : 12$ ; независимо от того, сколько окиси хрома содержалось в катализаторе (в пределах от 40 до 70 мол.%).

Из работ Казанского<sup>66</sup>; Дорогочинского, Розенгарта и сотр.<sup>83</sup> следует, что при малом содержании  $K_2O$  в алюмохромовом катализаторе (до 5—8 вес.%) он действует как промотор, и зависимость выхода толуола из гептана от содержания  $K_2O$  проходит через максимум (рис. 2). Однако сопоставление полученных данных позволяет высказать предположение, что с повышением температуры реакции дегидроциклизации максимум сдвигается в сторону большей концентрации  $K_2O$ . При дальнейшем увеличении содержания  $K_2O$  (10% и выше) последняя начинает отравлять катализатор.

Причину промотирующего действия щелочных добавок Кларк<sup>84</sup> усматривал в уменьшении крекирующей и коксообразующей способности катализаторов, приготовленных на основе окиси алюминия. Этот же эффект, связав его с уменьшением кислотности катализаторов, отметили Казанский, Розенгарт и Кузнецова<sup>63</sup>, а позже и другие авторы<sup>68</sup> при изучении дегидроциклизации углеводородов. Действительно, Вольц, Хиршлер и Смит<sup>85</sup> показали, что введение  $K_2O$  в алюмохромовый катализатор уменьшает его кислотность. Однако в дальнейшем было выяснено, что роль окиси калия гораздо сложнее, чем это представлялось вначале. Так, при относительно больших содержаниях  $K_2O$  в катализаторе (8–10%) крекинг и коксообразование усиливаются (рис. 2, б), что, возможно, связано с изменением механизма побочных реакций (см. раздел III, 3)<sup>66</sup>.

Обращает на себя внимание и то, что выходы толуола из *n*-гептана при промотировании алюмохромовых катализаторов возрастают в большей степени, чем выходы катализата<sup>63, 64</sup>. Следовательно, причины промотирующего действия щелочных добавок не ограничиваются изменением кислотности катализатора. Начиная со Стерлинга и Уэллера<sup>45</sup> ряд авторов наблюдали увеличение содержания в окисленных катализаторах  $Cr^{6+}$  по мере возрастания в них количеств  $K_2O$ . Сопоставление данных ряда авторов<sup>68, 69, 72, 86–88, 107</sup> показывает, что активность алюмохромовых катализаторов возрастает до некоторого предела симбатно увеличению содержания  $Cr^{6+}$  в окисленных образцах, независимо от того, вызвано это увеличение введением одного и того же количества разных щелочных добавок или разных количеств одного и того же щелочного окисла. Такой же параллелизм между активностью и содержанием  $Cr^{6+}$  наблюдается для образцов алюмохромового катализатора, содержащего разные количества окиси хрома<sup>68</sup>, и для образцов, подвергнутых разной термической обработке<sup>87</sup>. Все эти данные позволяют предполагать, что активность алюмохромовых катализаторов, как правило, определяется количеством мелкодисперсной микрокристаллической фазы окиси хрома, которая образуется при восстановлении кислородных соединений хрома<sup>73, 107</sup>, носителем активных центров.

При восстановлении хроматов, находящихся в окисленном алюмохромомокалиевом катализаторе, как показали Рубинштейн с сотр.<sup>73</sup>, ион калия переходит к окиси алюминия, образуя поверхностные алюминаты. Это было подтверждено определением содержания ионов хрома и алюминия в водных экстрактах окисленного и восстановленного катализаторов<sup>73, 107</sup>.

Ким и Кригер<sup>89</sup> изучили влияние добавок  $SiO_2$  к чистой окиси хрома на ее дегидроциклизирующую активность и некоторые другие свойства. Оказалось, что максимальная активность при дегидроциклизации *n*-гептана была у образца, содержащего 4,7 вес. %  $SiO_2$ . Это действие добавки связано с тем, что она тормозит кристаллизацию окиси хрома и ее дегидратацию в течение опытов, уменьшая благодаря этому дезактивацию катализатора.

### 3. Регенерация алюмохромовых катализаторов

При проведении дегидроциклизации парафиновых углеводородов активность катализатора изменяется во времени (рис. 3). Если реакция начата с окисленным катализатором, то выход ароматики вначале возрастает, некоторое время держится на постоянном уровне, а затем пос-

тепленно падает, благодаря отложению кокса на поверхности катализатора<sup>90</sup>. Активность окисных катализаторов обычно восстанавливается при регенерации их кислородсодержащими газами<sup>91, 92</sup> или паро-воздушной смесью<sup>35, 93</sup>. Регенерация катализатора в лабораторных реакторах диаметром до 20 мм, как правило, не вызывает затруднений. Однако при работе с реакторами диаметром 30 мм и больше, вплоть до промышленных, значительная экзотермичность реакции сгорания кокса и плохая теплопроводность слоя гранулированного катализатора<sup>94</sup> вызы-

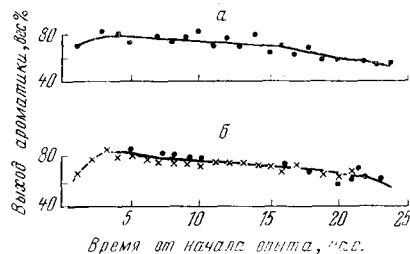


Рис. 3. Изменение выхода ароматики из *n*-гексана при 550° (а) и *n*-гептана при 535° (б) в течение опыта<sup>91</sup> (проточная установка, алюмохромовый катализатор, объемная скорость 0,35 час<sup>-1</sup>)

Окисление кокса в тех участках слоя, через которые уже прошел температурный максимум, происходит при более низкой температуре, приближающейся к температуре слоя до начала регенерации, т. е. наблюдаются два периода выгорания кокса.

Сопоставление данных об изменении температур слоя катализатора и состава отходящих газов при регенерации позволило Розенгарту и Казанскому высказать в 1948 г. предположение о том, что горение кокса на алюмохромовом катализаторе протекает в диффузионной области или испытывает диффузионное торможение. Наличие двух периодов регенерации, первого — высокотемпературного и второго — более спокойного, вызвано разными размерами, с одной стороны, каналов между зёрнами катализатора, с другой — пор внутри зёрен.

В первом периоде выгорание кокса происходит, в основном на поверхности зёрен, во втором — в порах катализатора. Позже к таким же выводам о наличии двух периодов регенерации катализатора под влиянием макрокинетических факторов пришли многие авторы (см., например<sup>80, 99–101</sup>). Роде и Баландин<sup>102</sup> нашли при термографическом изучении алюмохромовых катализаторов, в том числе и катализатора, закоксованного в реакции дегидроциклизации гептана, что неоднородный состав кокса может также способствовать появлению двух отмеченных выше периодов регенерации катализатора: вначале выгорают легкие компоненты кокса, затем более тяжелые. Этой же точки зрения придерживаются Тюрязев и Гусакова<sup>103</sup>.

При малой концентрации кислорода в газе (0,2–2%), идущем на регенерацию, и большой скорости его пропускания выгорание кокса происходит равномерно по всей длине слоя катализатора со скоростью, большей, чем при регенерации воздухом и при более низкой температуре, так как часть тепла уносится инертным газом. Такой способ регенерации используют при работе на пилотных установках и в промышленности<sup>104</sup>. На динамику выгорания кокса большое влияние оказывает характер распределения кокса и изменение его химического состава

вызывают значительные подъемы температуры в реакторе во время регенерации катализатора.

При регенерации **воздухом неподвижного** слоя алюмохромового катализатора, закоксованного в реакции дегидроциклизации *n*-гептана, выгорание кокса происходит послойно, как это было установлено одновременно Молдавским и Камушер<sup>95</sup>, а также нами<sup>96, 97</sup>. Протяженность зоны интенсивного горения по оси реактора, величина температурного максимума в этой зоне, скорость его продвижения вдоль слоя зависят от скорости подачи воздуха и расстояния от начала слоя<sup>96–98</sup>.



вдоль слоя катализатора. В кипящем слое, отличающемся хорошей теплопроводностью и достаточно равномерным распределением температуры по всему реактору, выгорание кокса, образовавшегося при дегидроциклизации *n*-гептана, как показали Новикова, Иванова, Кононов и Розенгарт<sup>105</sup>, происходит равномерно по всему слою даже в токе воздуха при диаметре реактора в 40 мм. Однако длительность регенерации в кипящем слое оказалась большей, чем в неподвижном.

Химический состав катализатора, в частности содержание в нем  $K_2O$ , существенно влияет на процесс его регенерации, как это показали Варшавер, Дорогочинский и Розенгарт<sup>106</sup>. Скорость выгорания кокса возрастала при введении в катализатор 2—5%  $K_2O$ .

Регенерация алюмохромовых катализаторов не ограничивается выжиганием кокса. Для возобновления их активности необходимо окисление части  $Cr^{3+}$  до  $Cr^{6+}$ <sup>42</sup>. Это объясняется той ролью кислородных соединений  $Cr^{6+}$  в создании высокодисперсной фазы окиси хрома, являющейся носителем активных центров, о которой говорилось выше в разделе II, 2. Окисление  $Cr_2O_3$  протекает значительно медленнее, чем окисление кокса и завершает процесс регенерации катализатора<sup>51</sup>.

#### 4. «Разработка» и термическая дезактивация катализаторов

Выходы ароматических углеводородов, получаемые на регенерированных окисных катализаторах, бывают весьма низкими в первые моменты опыта и постепенно возрастают, доходя до некоторого более или менее постоянного уровня (рис. 3, 4)<sup>62, 90, 108</sup>. Это явление, получившее название «разработки» («активации», «формирования»<sup>69</sup>) катализатора, имеет существенное значение в технологии процессов с движущимися алюмохромовыми катализаторами, когда они находятся в зоне реакции всего 15—30 минут. Если в реактор поступает разрабатывающийся катализатор, то за столь короткий срок он работает с пониженной активностью, и выход ароматических углеводородов получается меньшим, чем на катализаторе, работающем с максимальной возможной для него активностью<sup>109</sup>. Разработка алюмохромовых катализаторов в реакциях дегидроциклизации *n*-гексана и *n*-гептана в неподвижном слое была подробно изучена в работах Казанского, Розенгарта, Дорогочинского и сотр.<sup>80, 88, 107—111</sup>, в кипящем слое — Новиковой и сотр.<sup>112</sup>

При контакте углеводородов с окисленным, например с регенерированным катализатором, содержащим кислородные соединения  $Cr^{6+}$ , последние восстанавливаются, а часть углеводорода окисляется до  $CO$ ,  $CO_2$  и  $H_2O$ . При этом температура в слое неподвижного катализатора поднимается<sup>43, 78</sup> на 20—100° в зависимости от диаметра реактора, начальной температуры и содержания  $Cr^{6+}$  в регенерированном катализаторе.

Восстановление катализатора с образованием низших окислов хрома заканчивается в течение нескольких минут<sup>107</sup>, а разработка катализатора длится 30—40 мин. при 530°. Было выяснено<sup>88</sup>, что длительность периода разработки определяется скоростью десорбции образовавшейся воды (рис. 4), которая является ядом для хромовых катализаторов в реакции дегидроциклизации (см.<sup>8</sup>, стр. 51). Поэтому при понижении температуры, когда скорость десорбции уменьшается, длительность периода разработки возрастает, и при 470° она составила 12 часов<sup>78</sup>. Если катализатор предварительно восстановить водородом или углеводородными газами, а затем десорбировать пары воды током инертного газа, то разработка катализатора практически не наблюдается, и почти с первого момента реакции он работает с максимально возможной для него

активностью<sup>88</sup>. Поэтому алюмохромовые катализаторы в промышленных процессах с движущимся слоем после регенерации восстанавливаются в специальном аппарате и лишь затем направляются в реактор<sup>113–115</sup>. Введение в алюмохромокалиевый катализатор окислов цинка, бора или дополнительно алюминия сокращает период разработки катализатора<sup>116</sup>. Такие быстро разрабатывающиеся катализаторы могут представить интерес для процессов с движущимся слоем алюмохромового катализатора.

Для периода разработки неподвижного слоя регенерированного алюмохромокалиевого катализатора в реакции дегидроциклизации парафи-

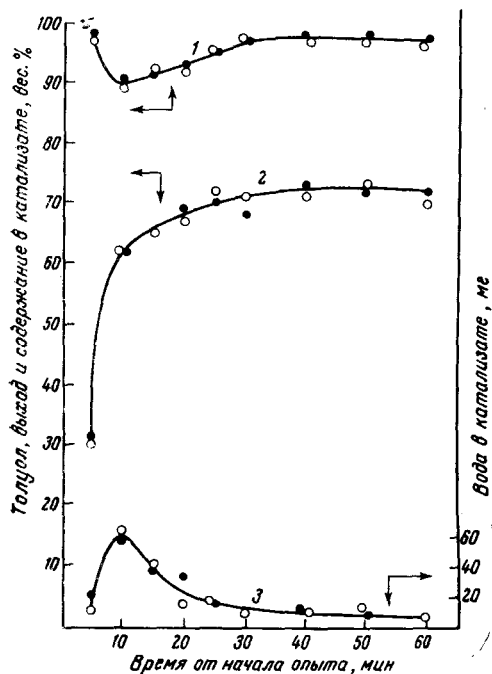


Рис. 4. Изменение содержания ароматических углеводородов в катализате (1), их выхода (2) и содержания воды в катализате (3) в течение опыта<sup>88</sup> (проточная установка 535°, объемная скорость 0,35 час<sup>-1</sup>, регенерированный алюмохромокалиевый катализатор)

нов весьма своеобразно изменение в течение опыта содержания ароматических углеводородов в катализате, которое на графиках (рис. 4, кривая 1) изображается характерной для этого случая «ковшеобразной» кривой. Левая нисходящая ветвь кривой вызвана усиленным окислением и деструкцией менее стабильных алифатических углеводородов из-за подъема температуры в начале опыта. В течение первых 10–15 мин. деструкция углеводородов резко уменьшается, выход катализата растет быстрее, чем выход ароматики, и содержание последней в катализате поэтому падает. Продолжающийся рост выхода ароматики при стабилизировавшемся выходе катализата приводит к увеличению содержания ароматики в катализате до некоторого максимального значения. В кипящем слое, благодаря его хорошей теплопроводности, подъем температуры в слое и, следовательно, левая ветвь на кривой 1 отсутствуют<sup>112</sup>. Содержание ароматики в катализате в первые моменты опыта наиболее низко. В зависимости от условий опы-

та и диаметра реактора, определяющих подскок температуры, могут наблюдаться кривые содержания ароматики в катализате, промежуточные между этими двумя крайними случаями.

Промотирование алюмохромовых катализаторов щелочными<sup>107</sup> и щелочноземельными окислами<sup>78</sup> снижает выход ароматики в первый момент опыта и увеличивает продолжительность разработки. Причина этого заключается в основном в увеличении количества кислородных соединений, содержащих  $\text{Cr}^{6+}$ , при введении в катализатор щелочного промотора и, тем самым, в увеличении количества воды, образующейся при контакте углеводородов с катализатором. Кроме этой основной причины, имеется еще и другая: присутствие ионов калия замедляет десорбцию воды<sup>107</sup>, т. е. усиливает гидрофильность поверхности. Как показали опыты по дегидроциклизации *n*-гептана на промышленном алюмомолиб-

деновом катализаторе до и после промотирования его окисью калия<sup>80</sup>, явление разработки свойственно и другим катализаторам дегидроциклизации, в состав которых входят окислы элементов переменной валентности.

Повышение температуры восстановления алюмохромовых катализаторов водородом или метаном до 650—700° или нагрев восстановленного при 530° катализатора в токе гелия при 700°, по данным Новиковой и соавторов<sup>112, 117</sup>, вдвое снизили дегидроциклизирующую активность алюмохромокалиевого катализатора. Следует отметить, что раньше дезактивацию алюмохромового катализатора с повышением температуры восстановления наблюдали Маслянский и Бурсиан<sup>42</sup> при дегидрировании циклогексана. Результаты работы<sup>112</sup>, а также исследования Розенгарта, Гитиса и Казанского<sup>87</sup> показали, что термическая дезактивация восстановленных окиснохромовых катализаторов связана, по-видимому, с дополнительной их дегидратацией, что облегчает рекристаллизацию микрорекристаллитов  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Это уменьшает поверхность, относящуюся к окиси хрома в катализаторе, мало влияя, как показывает опыт, на общую удельную поверхность катализатора. Нагревание в токе воздуха при 700° возобновляет, как правило, как активность катализатора, дезактивированного таким образом, так, видимо, и поверхность окиси хрома в восстановленном при 530° катализаторе. В отличие от всех известных случаев термической дезактивации катализаторов, термическая дезактивация восстановленных алюмохромовых катализаторов обратима, если только не имеет места изменение поверхности и текстуры окиси алюминия.

### III. ПРЕВРАЩЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ В ПРОЦЕССЕ ДЕГИДРОЦИКЛИЗАЦИИ НА ОКИСНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

В настоящее время наиболее полно изучена дегидроциклизация парафиновых углеводородов разного строения, сравнительно меньше известно о дегидроциклизации олефинов и совсем мало о дегидроциклизации диенов, триенов, ацетиленов.

#### 1. Дегидроциклизация парафиновых углеводородов

##### *а. Влияние молекулярного веса и строения парафиновых углеводородов на состав продуктов реакции и выходы ароматических углеводородов*

Окисные катализаторы дегидроциклизации, даже однокомпонентные, как чистая окись хрома, являются **полу**функциональными, так как на них протекают реакции дегидроциклизации, дегидрирования, гидрирования, с одной стороны, и реакции крекинга, алкилирования, деалкилирования, полимеризации, с другой,— а в некоторых условиях и реакции диспропорционирования непредельных углеводородов. Поэтому состав продуктов превращения алифатических углеводородов, в частности парафинов, на окисных катализаторах весьма сложен.

Кроме основных продуктов — ожидаемых ароматических углеводородов и водорода — образуются углеводороды, молекулы которых содержат равное, меньшее или большее число атомов углерода по сравнению с молекулой исходного парафина. Количественное соотношение разных групп углеводородов и отдельных компонентов в катализате зависит от состава и строения исходного углеводорода, условий проведения реакции и химической природы катализатора.

Выходы ароматических углеводородов возрастают с повышением молекулярного веса от *n*-гексана до *n*-нонана — *n*-декана. Величины выходов, приводимые в разных работах, изменяются в довольно широких пределах; максимальные значения, достигнутые на алюмохромовых катализаторах, промотированных щелочными металлами, составляют 65—80 вес.%, считая на исходный парафин.

**Гексаны.** Непосредственно претерпевать  $C_6$ -дегидроциклизацию может только *n*-гексан; *i*-гексаны на окисных катализаторах образуют бензол после предварительной скелетной изомеризации<sup>78</sup>. В газообразных продуктах превращения *n*-гексана содержатся углеводороды  $C_1$ — $C_5$  (предельные и непредельные) нормального и изостроения. В катализате (алюмохромокалиевый катализатор, 550°), кроме исходного гексана и ожидаемого бензола, по данным, полученным Казанским, Дорогочинским, Розенгартом и др.<sup>78, 90</sup>, было найдено до 3 вес.% *i*-гексанов, *n*-гексены, в основном гексен-2 и гексен-3, следы *i*-гексенов. По другим литературным данным в катализатах гексанов содержатся также следы гексадиенов, циклогексана, толуола, ксилолов, этилбензола и высшей ароматики. Детальный состав продуктов дегидроциклизации гексанов на алюмохромокалиевом катализаторе приводят Шуйкин, Тимофеева, Смирнов и сотр.<sup>118–121</sup> на алюмохромовом — Пайнс и Чичери<sup>122</sup>. Как отмечают последние авторы, состав ксилолов, образующихся при дегидроциклизации гексанов, отвечает обычно равновесному. По нашим данным<sup>78</sup>, введение щелочного промотора в алюмохромовый катализатор почти полностью подавляет образование толуола при дегидроциклизации *n*-гексана. Миначев, Смирнов, Кондратьев и Логинов<sup>123</sup> получили заметное количество толуола (до 15% в катализате при 520°) при дегидроциклизации *n*-гексана на промышленном алюмомолибденовом катализаторе. Отсутствие в продуктах реакции гептанов или гептенов позволяет предположить, что образование гомологов бензола при дегидроциклизации *n*-гексана обязано скорее всего алкилированию бензола продуктами деструкции исходного гексана.

**Гептаны.** Ожидаемым продуктом дегидроциклизации является толуол, однако образуется также бензол, содержание которого в катализатах, полученных на алюмохромокалиевом катализаторе, может достигать до 4 вес.%. Платэ и Тарасова<sup>124, 125</sup> показали, что в непредельной части катализата, полученного при дегидроциклизации *n*-гептана на алюмованадиевом катализаторе (480°), содержались в основном гептены-2 и -3. То же нашли Шуйкин, Тимофеева и сотр.<sup>119</sup>. В катализатах *n*-гептана (алюмохромокалиевый катализатор) содержатся все *n*-гептены обычно в соотношении, близком к термодинамически равновесному, следы изогептанов, в основном 2- и 3-метилгексанов, а также углеводороды  $C_1$ — $C_6$  нормального и изостроения<sup>78</sup>.

Влиянию разветвления углеродного скелета парафинового углеводорода на выход ароматики уделено внимание уже в первых работах по дегидроциклизации (см<sup>8</sup>). За последние годы дегидроциклизацию изомерных гептанов (а также октанов) изучали Пайнс и сотр. В этих исследованиях, выполненных с применением меченных  $^{14}C$ -углеводородов, газожидкостной хроматографии, а иногда и спектрального анализа, получены детальные данные о составе продуктов реакции. К сожалению, в этих работах применялись алюмохромовые катализаторы, которые довольно быстро отравлялись (в течение 5—18 минут) и к тому же в ряде случаев сильно крекировали. Поэтому выводы о выходах ароматики могут быть сделаны сугубо ориентировочно лишь по величинам, полученным в первых отборах за первые 5—9 минут опыта.

Сопоставляя данные Хоога и сотр.<sup>6</sup> с данными Пайнса и Дембинского<sup>126</sup>, можно прийти к заключению, что выход ароматики из *n*-гептана весьма близок к выходу ее из 2-метилгексана и несколько больше, чем выход из 3-метилгексана. Однако Пайнс и Дембинский сами отмечают, что возможной причиной меньших выходов ароматических углеводородов в последнем случае является более сильное отравление катализатора.

**Октаны.** Изучение продуктов дегидроциклизации октанов представляет особый интерес, так как замыкание цикла для ряда изомерных октанов может протекать по нескольким направлениям. Так, например, из *n*-октана должны образоваться этилбензол и *o*-ксилол.

На практике в катализатах *n*-октана содержатся все возможные ароматические углеводороды состава  $C_8$ , включая стирол, а также бензол и толуол<sup>127, 128</sup>. Последние образуются деалкилированием этилбензола и ксилолов. Поскольку этилбензол и *o*-ксилолы не изомеризуются на окисных катализаторах дегидроциклизации<sup>127–131</sup>, появление в катализате *m*- и *p*-ксилолов объясняется изомеризацией *n*-октана в *i*-октаны и циклизацией последних<sup>128, 132</sup>. Обычно при циклизации любого октана ожидаемые ароматические углеводороды в катализате преобладают<sup>127–141</sup>. Однако в катализатах *n*-октана были найдены также *i*-октаны и *i*-октены, октадиены (в виде следов), а также углеводороды с меньшим числом атомов углерода. При дегидроциклизации 3- и 4-метилгептанов обнаружен *n*-октан<sup>137</sup>, в катализатах диметилгексанов *n*-октан, диметилциклогексаны и другие циклические насыщенные и ненасыщенные углеводороды<sup>135</sup>, в катализатах 3-этилгексана — в небольших количествах цикланы, циклены, 3-этилгексены и гексадиены, а также 3-метилгексены и гексадиены, а также 3-метилгексены<sup>136</sup>. Это послужило основанием Пайнсу и сотр. утверждать, что дегидроциклизация парафинов  $C_6$ — $C_8$  протекает через промежуточное образование 5—8-членных цикланов или их хемосорбированных форм<sup>130, 131, 133–137, 141</sup>. Необходимо отметить, что само по себе присутствие какого-либо вещества в продуктах реакции не может служить доказательством того, что оно является промежуточным продуктом основной реакции. Для этого требуются дополнительные доказательства.

Ряд авторов изучали ароматизацию триметилпентанов<sup>142–149</sup>. По-видимому, для этого требуется предварительная изомеризация с удлинением основной цепочки. Главными реакциями триметилпентанов на окиснохромовых катализаторах являются их деструкция и дегидрирование<sup>147, 148</sup>, образуются также ароматические углеводороды состава  $C_6$ — $C_8$ . Среди продуктов превращения 2,2,4-триметилпентана Тимофеева, Шуйкин и Добрынина<sup>145</sup> нашли следы 1,3,3-триметилциклопентана. Однако Лестер, изучавший также эту реакцию, считает, что 1,3,3-триметилциклопентан является продуктом побочной, а не основной реакции<sup>149</sup>.

**Парафины  $C_9$  и большего молекулярного веса.** Дегидроциклизация нонанов и парафинов большего молекулярного веса изучена сравнительно мало<sup>118, 119, 140, 150–157</sup>. В некоторых работах была изучена дегидроциклизация *n*-парафинов разного молекулярного веса в сравнимых условиях на алюмохромовых или алюмомолибденовых катализаторах. Так, Шуйкин, Тимофеева, Смирнов и сотр.<sup>118, 119</sup> изучали дегидроциклизацию *n*-парафинов  $C_6$ — $C_{10}$ , Перре и Блюри<sup>140</sup> —  $C_6$ — $C_9$ , Судзумура и Иосида<sup>157</sup> —  $C_6$ — $C_{12}$ , Усов и сотр.<sup>154, 155</sup> —  $C_9$ — $C_{16}$ . Основную часть ароматических углеводородов составляют такие, которые содержат то же число атомов углерода, что и у исходного парафина. Образуются моно- и диалкилбензолы (в основном орто-изомеры), а также триалкил-

бензолы, нафталин и его гомологи; антрацена и фенантрена найти не удалось.

В общем можно считать подтвержденным наблюдение первых исследователей дегидроциклизации парафинов<sup>1-3</sup>, что состав и строение основной массы образующихся ароматических углеводородов определяется возможными для исходного парафина путями замыкания шестичленного цикла.

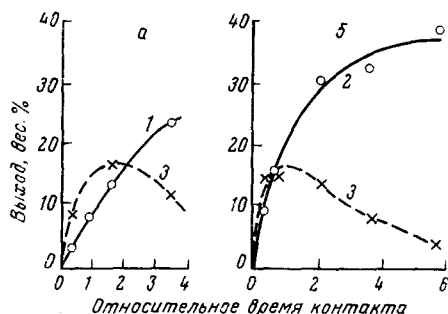


Рис. 5. Зависимость выхода продуктов реакции дегидроциклизации *n*-гексана при 550° (а) и *n*-гептана при 535° (б) от относительного времени контакта, в проточной установке<sup>78</sup>: 1 — бензол, 2 — толуол, 3 — непредельные углеводороды. (Под относительным временем контакта понимается безразмерная величина, полученная делением объема катализатора на объем его, отвечающий времени контакта, принятому за единицу)

При относительно низких температурах (300—450°) и малых временах контакта основными продуктами реакции являются непредельные углеводороды, главным образом олефины<sup>78, 158, 163</sup>; при более жестких условиях (500—600°, большие времена контакта) образуются в основном ароматические углеводороды (50—80%)<sup>78, 90, 158</sup>. При повышении в широком диапазоне температуры или увеличении времени контакта выход непредельных углеводородов проходит через максимум (см. например, рис. 5)<sup>78, 128, 158, 162</sup>. Все отмеченные выше закономерности приводят к тому, что при изучении влияния температуры или объемной скорости в не очень широких интервалах изменения этих параметров можно, как показали Казанский, Дорогочинский, Розенгарт, Лютер и Митрофанов<sup>160</sup>, наблюдать симбатное или антибатное изменение выходов ароматических и непредельных углеводородов.

Выход олефинов и содержание их в катализате дегидроциклизации парафинов, как убедительно показал Левицкий<sup>105</sup>, определяется не только скоростями, но и термодинамикой реакций. В условиях дегидроциклизации парафиновых углеводородов концентрация олефинов большей частью близка или равна равновесной. Поэтому уменьшение выхода олефинов после достижения максимума в ряде случаев может быть объяснено не только замедлением скорости реакции дегидрирования парафина из-за уменьшения его концентрации, но также и смещением равновесия реакции образования олефина, вызванного повышением концентрации водорода в реакционной смеси при образовании ароматики.

**Влияние разбавления и повышенного давления.** Плотников, Тимофеева и Шуйкин<sup>166</sup> изучали влияние разбавления паров *n*-гексана азотом

С увеличением числа атомов углерода в исходном парафине от 6 до 10 выход ароматических углеводородов повышается, с дальнейшим ростом углеродной цепи в парафине он, по-видимому, падает.

**б. Влияние условий проведения реакции.**

**Влияние температуры и объемной скорости (времени контакта).** Данные такого рода многочисленны, так как почти все исследователи с той или иной степенью полноты изучали зависимость выходов ароматических и непредельных углеводородов от температуры и объемной скорости (см. например 8, 78, 117, 120, 125, 128, 152, 155—164). Общие закономерности — увеличение выхода ароматических углеводородов при повышении температуры опыта и времени контакта — справедливы для разных углеводородов как в неподвижном, так и в кипящем слоях катализатора.

или влияние вакуума на выход бензола при 500° на алюмохромокалиевом катализаторе. Они нашли, что с уменьшением парциального давления гексана, т. е. с увеличением разбавления его азотом или при уменьшении общего давления в системе выход бензола возрастал, а выход гексенов уменьшался. Полученные результаты находят объяснение, как справедливо отмечают авторы, если принять, что бензол образуется через гексены.

Изменение парциального давления компонентов реакционной смеси влияет не только на общий выход ароматических углеводородов, но и на состав ароматической части катализата. Так, например, Розенгарт, Полинин, Брюханов и Казанский<sup>167</sup> установили, что при дегидроциклизации *n*-октана в условиях импульсного режима в токе гелия, когда парциальные давления всех компонентов реакционной смеси понижены, содержание стирола в катализате и выход стирола значительно возрастают по сравнению с теми, какие наблюдаются в условиях обычнойточной установки (подробнее см. III, 5).

Поскольку одним из продуктов реакции дегидроциклизации парафинов является водород, то особенно неблагоприятно влияет на ее протекание повышенное давление водорода, как это имеет место в промышленном процессе гидроформинга<sup>14</sup>. Влияние термодинамических факторов на реакцию дегидроциклизации рассматривали еще Тэйлор и Туркевич<sup>4</sup>, а позже Россини и сотр.<sup>168</sup> (см. также<sup>8</sup>, стр. 203) и ряд других авторов<sup>62, 169</sup>. Заслуживает внимания тот факт, что эффект давления водорода оказался не одинаковым для алюмохромового и алюмомолибденового катализаторов. По данным Гинсфельдера, Арчибальда и Фуллера<sup>62</sup>, падение выхода толуола из гептана при повышении давления водорода на алюмомолибденовом катализаторе было меньше, чем на алюмохромовом. То же отметили Маслянский, Межебовская и Холявко<sup>169</sup>, изучавшие гидроформинг лигроинов на алюмохромовом и алюмомолибденовом катализаторах. Таким образом, отрицательное воздействие давления водорода при дегидроциклизации парафиновых углеводородов связано не только с термодинамическими факторами, но и с изменением скорости реакции, неодинаковым на разных катализаторах.

## 2. Дегидроциклизация непредельных углеводородов

Каталитическая дегидроциклизация непредельных углеводородов изучена в меньшей степени, чем парафиновых. Однако известные достаточно многочисленные данные не оставляют сомнения в том, что наличие в молекуле углеводорода кратной связи облегчает ее циклизацию и образование ароматики. Скорость реакции дегидроциклизации растет с увеличением числа двойных связей в молекуле и по возрастанию скорости этой реакции углеводороды можно расположить в ряд: парафины, олефины, диены, триены<sup>170, 171</sup>; ацетилены, по данным Котляревского, Заниной и Липовича<sup>172, 173</sup>, ароматизируются, по-видимому, быстрее олефинов, но медленнее диенов.

### а. Олефины

Строение ароматических углеводородов, образующихся из олефинов и других непредельных углеводородов, определяется строением исходного углеводорода, также как и при дегидроциклизации парафинов. Поэтому все сказанное о составе ароматической части катализатов парафинов справедливо и в случае олефинов.

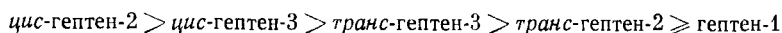
Олефиновая часть катализата состоит обычно из термодинамически равновесной смеси изомеров с тем же углеродным скелетом, что и ис-

ходный олефин и разным положением двойной связи<sup>78, 125, 140, 174–177</sup>. Помимо ароматических и олефиновых углеводородов в катализатах олефинов всегда присутствуют парафины, образующиеся в результате гидрирования исходного углеводорода водородом, который выделяется в реакции дегидроциклизации. Кроме того, в катализатах олефинов были найдены диены<sup>171, 174, 177</sup> и следы триенов. Увеличение молекулярного веса олефинов от *n*-гексенов-1 и -2 до *n*-октенов-1 и -2, по данным Перре и Блюри<sup>140</sup> повышает выход ароматики.

Большое внимание было уделено влиянию положения двойной связи в *n*-олефинах на выход ароматических углеводородов, так как это непосредственно связано с вопросом о механизме реакции дегидроциклизации. По данным Платэ и Тарасова<sup>124, 125</sup>, выход ароматических углеводородов на алюмованадиевом катализаторе при 480° из гептена-1 и гептена-3 был одинаков или, возможно, несколько больше из первого углеводорода. Одновременно было отмечено, что гептен-3 быстрее отравлял катализатор. Розенгарт, Мортиков, Казанский<sup>174</sup> нашли, что в обычной проточной установке на алюмохромокалиевом катализаторе при 450° выход толуола в равномолярном токе гелия был больше из гептена-2, чем из гептена-1 и меньше всего из гептена-3, причем сильнее всего отравлял катализатор гептен-3, меньше всего — гептен-1.

Недавно Панченков, Жоров и Рудык<sup>178, 179</sup>, проведя дегидроциклизацию гептена-1, гептена-2 с примесью гептена-3 и гептена-3 на алюмохромокалиевом катализаторе в обычной проточной установке, получили результаты, близкие к тем, которые были опубликованы в работе<sup>174</sup>. Следует отметить, что известное к настоящему времени сильное влияние побочных реакций на основную, в частности различная степень отравления катализатора при дегидроциклизации отдельных изомеров не всегда позволяет делать корректные выводы о механизме реакции на основании данных, полученных при дегидроциклизации олефинов в обычной проточной установке. Это удалось сделать, проводя реакцию в импульсном режиме и анализируя продукты реакции с помощью капиллярного хроматографа.

Розенгарт, Мортиков и Казанский<sup>170, 177</sup> установили, что по скорости дегидроциклизации на алюмохромокалиевом катализаторе гептены можно расположить в ряд:



Таким образом, на скорость дегидроциклизации олефинов в большей степени влияет их пространственное строение, нежели положение двойной связи. Влияние разветвления углеродного скелета олефинов на выход ароматики фактически не изучено. Интересно, что диизобутилен рекомендован как сырье для процесса получения *p*-ксилола<sup>180</sup>. Температура и объемная скорость оказывают такое же влияние на выход ароматики из олефинов, какое отмечалось для парафиновых углеводородов. Следует отметить, что при дегидроциклизации олефинов крекинг, коксообразование и отравление катализатора происходят в большей степени<sup>140, 181</sup>.

### б. Диены

Платэ и Батуев<sup>182</sup>, пропуская диаллил над алюмохромовым катализатором при 300 и 400°, нашли в катализате 8–11% бензола. Шуйкин, Нарышкина и Ращупкина<sup>183</sup> изучили C<sub>5</sub>- и C<sub>6</sub>-дегидроциклизацию различных диенов в вакууме на алюмохромокалиевом катализаторе и показали, что из гептадиена-1,3 при 600° образуется 42% толуола. Котляревский и Занина<sup>173</sup>, получая *p*-ксилол, нашли, что 2,5-диметилгексадиен



ароматизуется лучше на алюмохромовом катализаторе, промотированном окисью магния, чем 2,5-диметилгексен; состав продуктов из диена более индивидуален, чем из олефина. По данным Акиоси, Матсуда и Ямасита<sup>138</sup>, выход ароматики на хромомагниево катализаторе был больше из 2,5-диметилгексадиена-2,4, чем из 2,5-диметилгексадиена-1,5. Выходы толуола из гептадиенов-1,3 и -2,4 на алюмохромокалиевом катализаторе при 450° в импульсном режиме<sup>171</sup> были одинаковыми, так как скорость миграции двойной связи в диенах оказалась большей, чем в олефинах. В продуктах реакции, наряду с гептенами (смесь всех *n*-гептенов), образующимися гидрированием исходного диена, найдены гептатриены-1,3,5, выход которых доходил до 3 вес. %<sup>170</sup>).

### в. Триены

Каталитическая дегидроциклизация триенов на алюмохромовом катализаторе, промотированном окисью магния, была описана в патенте<sup>184</sup>. Других сведений по этому вопросу до наших работ<sup>170, 171</sup> не имелось. Алифатические триены легко претерпевают своеобразную термическую «циклоизомеризацию» в циклогексадиены<sup>185–188</sup>. По данным Лююиса и Стейнера<sup>188</sup>, непосредственно циклизуется лишь *цис*-изомер гексатриена, который имеет благоприятную для циклизации подковообразную конфигурацию; другие изомеры предварительно изомеризуются в *цис*-изомер.

Розенгарт, Мортиков и Казанский<sup>170</sup> нашли, что гептатриен-1,3,5 легко превращается в толуол на алюмохромокалиевом катализаторе в импульсном режиме в токе гелия при 450°. В продуктах реакции были найдены также гептадиены, образующиеся гидрированием исходного триена водородом, получающимся в реакции дегидроциклизации. Других циклических углеводородов, кроме толуола и метилциклогексадиенов, не было обнаружено. Недавно Коматсу<sup>189</sup> сообщил, что 3-метилгептатриен-1,4,6, получаемый димеризацией бутадиена, превращается на алюмохромовом катализаторе в *о*-и *р*-ксилолы с хорошим выходом уже при 200°.

### г. Ацетилены

Сведения о дегидроциклизации ацетиленов весьма ограничены. Левина, Викторова и Акишин<sup>190</sup> показали, что при пропускании гексина-1 или гептина-1 над алюмохромовым катализатором при 450° образуется соответственно бензол с выходом ~25% и толуол с выходом ~32% вместе с бензолом (2%).

Котляревский и сотр.<sup>191</sup> при пропускании дивинилацетилена в токе водорода над активированным углем при 500° получили ароматические углеводороды с выходом 7%. На алюмохромовом катализаторе из дивинилацетилена при 450° было получено ~25% ароматики, при 500° — до 85%. В катализате последних опытов содержалось 20% бензола, 10% антрацена, а также нафталин и другие ароматические углеводороды. Из диизопропилацетилена на том же катализаторе при 400° было получено 24% *р*-ксилола, из винилизопропенилацетилена — толуол с выходом до 28%.

Можно предполагать, что образование подковообразной конфигурации, необходимой для циклизации, из самих ацетиленовых углеводородов весьма затруднено, так как 3 атома углерода (алкины-1) или 4 атома углерода (алкины-2 и -3, дивинилацетилен) в молекуле лежат на одной прямой. Поскольку, однако, изомеризацией ацетиленов на окиси хрома получают сопряженные диены<sup>192</sup>, можно думать, что моноциклические

ароматические углеводороды образуются из диенов, а не непосредственно из исходных ацетиленов. Ароматические углеводороды с конденсированными циклами образуются, по-видимому, из нескольких молекул ацетиленового углеводорода.

### 3. Побочные реакции

В процессе дегидроциклизации углеводородов на окисных катализаторах протекает ряд побочных реакций, существенно влияющих на состав продуктов и выход ароматических углеводородов. К числу таких реакций следует отнести крекинг, реакции изомеризации алифатических, деалкилирования и алкилирования ароматических углеводородов, коксообразование, а также реакции гидрирования непредельных углеводородов. Поскольку все эти реакции, кроме последней, тормозятся при промотировании катализаторов щелочными добавками<sup>63, 66</sup>, можно предположить, что они катализируются главным образом кислотными центрами по карбониевому механизму и связаны с превращениями промежуточных или исходных непредельных углеводородов. При большом избытке щелочного окисла в алюмохромовом катализаторе механизм реакций крекинга и коксообразования, по-видимому, изменяется, и они начинают идти по карбанионному механизму<sup>66</sup>.

*Крекинг* усиливается с увеличением молекулярного веса исходного углеводорода<sup>78, 140</sup>, с повышением температуры реакции<sup>67, 140</sup> и увеличением времени контакта<sup>67, 83</sup>. Варшавер<sup>67</sup> нашел, что образование газа при дегидроциклизации *n*-гептана на алюмохромокалиевых катализаторах разного состава хорошо описывается дробно-линейным уравнением.

*Изомеризация* углеводородов наблюдается во многих процессах каталитических превращений углеводородов, например при дегидрировании низших парафинов<sup>193, 194</sup>. Известные ранее данные по изомеризации углеводородов в реакции дегидроциклизации достаточно подробно обсуждены Оболенцевым<sup>195–197</sup>. При дегидроциклизации *n*-гексана и *n*-гептана реакция изомеризации мало влияет на выход ароматики; она определяет появление в катализатах небольших количеств парафинов и олефинов изо-строения. Однако изомеризация становится весьма заметной при дегидроциклизации меченных <sup>14</sup>C гептанов и октанов. По-видимому, миграция атома радиоуглерода, установленная в этих случаях<sup>122, 130, 141, 144, 198–202</sup>, вызвана изомеризацией углеродного скелета промежуточных непредельных алифатических углеводородов, а не особенностями механизма реакции дегидроциклизации.

*Гидродеалкилирование* образующихся ароматических углеводородов становится заметным уже при дегидроциклизации *n*-гептана и приводит к образованию бензола из толуола, появлению в продуктах дегидроциклизации октана бензола и толуола, о чем было сказано выше. Гидродеалкилирование этилбензола на алюмохромокалиевом катализаторе протекает в 2–10 раз быстрее, чем ксилолов<sup>127</sup>, причем образование бензола из этилбензола происходит, по-видимому, по двум механизмам: с отщеплением этильной группы и с отщеплением вначале метильной группы и последующего отрыва от образовавшегося толуола второго метила.

*Алкилирование* ароматических углеводородов, происходящее в процессе дегидроциклизации, особенно заметно на примерах гексана и гептана (см. выше при обсуждении состава продуктов дегидроциклизации). Алкилирование, по-видимому, протекает по карбониевому механизму, так как введение окиси калия, как уже было отмечено, в алюмохромовый катализатор сильно тормозит эту реакцию.

Коксообразование оказывает наиболее отрицательное влияние на дегидроциклизацию углеводородов по сравнению с другими побочными реакциями, так как вызывает отравление катализатора и необходимость его регенерации. Повышение температуры, объемной скорости и продолжительности опыта приводят к возрастанию количества кокса на катализаторе<sup>67, 78, 203, 204</sup>. Выход кокса зависит при прочих равных условиях от природы углеводорода. Он возрастает в ряду: циклогексаны, парафины, олефины, алкилциклопентаны, превращающиеся в алкилциклопентадienes. Как следует из сказанного в разделе II, 2, на выход кокса влияют также химический состав и свойства катализатора, например характер пористости<sup>205</sup>.

При проведении реакции дегидроциклизации кокс откладывается неравномерно вдоль неподвижного слоя катализатора<sup>206</sup>. Наибольшая скорость отложения кокса наблюдается в начале слоя и постепенно падает к его концу. Распределение кокса в неподвижном слое катализатора зависит также от исходных веществ и свойств катализатора. Теоретически это было рассмотрено Фроманом и Бишофом<sup>207, 208</sup>. В кипящем же слое алюмохромокалиевого катализатора при дегидроциклизации *n*-гептана, по данным Новиковой, Ивановой, Розенгарта, Кононова и Медведовской<sup>117, 209</sup>, кокс откладывается равномерно по всей массе катализатора.

Херингтон и Ридил<sup>129</sup> для алюмохромового катализатора, а позже Стерлигов<sup>156</sup> для алюмомолибденового приводят уравнения зависимости отравления катализатора от продолжительности опыта при дегидроциклизации парафинов (об уравнениях, описывающих отравление катализатора коксом, см. также<sup>210</sup>).

Образующийся на катализаторах кокс сам обладает каталитическим действием в реакциях дегидроциклизации углеводородов<sup>211</sup>, их дегидрирования<sup>212</sup>, необратимого катализа<sup>213</sup>.

#### 4. Кинетика реакции дегидроциклизации

Рассматривая кинетику реакции дегидроциклизации парафиновых углеводородов, в частности *n*-гептана, Петкетли и Стейнер<sup>5</sup>, а затем Херингтон и Ридил<sup>129</sup>, Каржев и Сорокин<sup>214</sup> приняли, что она протекает по первому порядку. Гриффит, Марш и Мартин<sup>38</sup> считают, что она имеет нулевой порядок. Тарасова и Казанский<sup>158</sup> нашли, что при больших скоростях подачи гексана реакция его дегидроциклизации на алюмохромокалиевом катализаторе проходит по нулевому порядку. По Оболенцеву<sup>245</sup>, зависимость выхода ароматических углеводородов и суммарного выхода ароматики и олефинов от времени контакта описывается экспоненциальным уравнением. Позже Стейнер<sup>10</sup> пришел к заключению, что реакция дегидроциклизации может иметь дробный порядок. Китайские авторы<sup>216</sup>, а затем Скарченко<sup>217</sup> считают, что выход ароматики из парафинов хорошо описывается известным уравнением Фроста<sup>218</sup>. По Ал. А. Петрову<sup>219</sup>, суммарный выход бензола и олефинов из *n*-гексана может быть описан уравнением Фроста, выходы же бензола — кинетическим уравнением первого порядка. Панченков, Венткатачалам и Жоров<sup>220</sup> вывели довольно сложное уравнение для кинетики реакции дегидроциклизации парафиновых углеводородов, учитывая, что она протекает через стадию образования олефинов и сопровождается коксообразованием.

Казанский, Розенгарт и сотр.<sup>206, 221, 222</sup> показали, что реакция дегидроциклизации парафиновых углеводородов может испытывать внутреннее диффузионное торможение, которое возрастает от гексана к гептану. Различие в степени диффузионного торможения для разных углеводоро-

дов зависит не столько от разных величин коэффициентов их диффузии, сколько от различной их реакционной способности. Это обстоятельство, а также большая эндотермичность реакции, приводящая к большим градиентам температур в слое катализатора, и снижение активности катализатора в течение опытов не всегда учитывались в экспериментах, служивших основанием для вывода или для проверки вышеприведенных кинетических уравнений. Поэтому приведенные в литературе параметры кинетических уравнений можно оценивать лишь как первое приближение. В свете современных идей, методов и техники в области изучения кинетики каталитических реакций<sup>223–226</sup> вопрос о кинетических закономерностях реакции дегидроциклизации заслуживает специального исследования.

### 5. Стадийный механизм реакции дегидроциклизации

Обсуждение механизма реакции дегидроциклизации парафиновых углеводородов продолжается уже более 30 лет, но и в настоящее время он окончательно не решен. Приведенные ниже данные позволяют, по-видимому, наиболее близко подойти к его решению в случае алюмохромокалиевых и алюмомолибденокалиевых и, весьма вероятно, некоторых других окисных катализаторов.

Рассматривая взаимодействие парафинового углеводорода с катализатором, Питкетли и Стейнер<sup>5</sup>, Хоог<sup>227</sup>, а затем Херингтон и Ридил<sup>130</sup> предположили, что молекула углеводорода подвергается диссоциативной адсорбции с образованием хемосорбированного по месту двойной связи алкена-1, который превращается в хемосорбированный циклогексановый углеводород, а затем в ароматический. Мнения, что ароматический углеводород на окиснохромовых катализаторах образуется через олефины, придерживались многие авторы<sup>219, 220, 228–232</sup>. Однако лишь в работах Розенгарта и Казанского с сотр. на примерах дегидроциклизации гептана на алюмохромокалиевом<sup>174</sup> и гексана на алюмомолибденокалиевом катализаторах<sup>233</sup>, а также в работе Казанского, Розенгарта и Исагулянца с сотр.<sup>234</sup> при дегидроциклизации смесей *n*-гексана с меченым гексеном-1 удалось доказать, что олефины являются промежуточным продуктом при дегидроциклизации парафинов.

По второй альтернативной схеме Питкетли и Стейнера<sup>5</sup> парафин находится на катализаторе вначале в полугидрированном состоянии, образуя далее бирадикал с хемосорбированными 1-ым и 6-ым углеродными атомами цепи, превращающийся затем в ароматический углеводород. Образование олефинов в этом случае является побочной реакцией.

По мнению Кагана, Эриванской и Трофимовой<sup>235</sup>, молекула парафинового углеводорода, адсорбированная одним атомом углерода на катализаторе, может затем адсорбироваться любым другим атомом. Если этот другой атом окажется соседним, то образуется олефин; если же другой атом окажется шестым, то произойдет циклизация.

Платэ и Тарасова<sup>8</sup> предположили, что на алюмованадиевом катализаторе возможна секстетная ориентация молекулы углеводорода, так как окись ванадия, как и окись хрома и окись алюминия, имеет решетку типа корунда. Хемосорбируясь на таких секстетах, молекула парафинового углеводорода образует промежуточную шестичленную структуру, которая теряет водород, превращаясь в бензольное кольцо. Образование олефинов в этом случае будет побочной реакцией, хотя они частично также превращаются в ароматику. Платэ и Тарасова не исключают возможности того, что на другом катализаторе с более благоприятным для олефинообразования распределением активных центров именно образу-

ющиеся олефины окажутся основным источником ароматических углеводородов. Следует отметить, что Липович, Калечиц и сотр.<sup>236–238</sup>, изучая дегидроциклизацию на алюмохромокалиевом катализаторе смесей *n*-гептана с *n*-гептенами, в которых один из углеводородов был помечен радиоуглеродом, также пришли к выводу, что в условиях проточной установки толуол получается двумя путями: через олефины, десорбирующиеся в газовую фазу, и помимо них.

Гипотезу о секстетной схеме дегидроциклизации парафиновых углеводородов поддерживает также Дэвис<sup>239</sup>. Тот факт, что окись молибдена сама по себе не вызывает дегидроциклизации парафинов, а нанесенная на окись алюминия, способна вызвать эту реакцию, он объясняет тем, что кристаллическая решетка окиси молибдена не имеет секстетов, в то время как в алюмомолибденовом катализаторе атомы молибдена располагаются в вакантных октаэдрических пустотах кристаллической решетки  $\gamma$ -окиси алюминия, образуя секстеты. На таких секстетах и хемосорбируется молекула углеводорода.

Митчел<sup>199</sup>, чтобы объяснить распределение  $^{14}\text{C}$  в толуоле, полученном из *n*-гептана- $^{14}\text{C}$ , предположил, что реакция дегидроциклизации идет через промежуточное образование цикlopentanового углеводорода, который с последующим расширением цикла или через образование бицикла с эндометиленовым мостиком превращается в метилциклогексан, а затем в толуол. Пайнс и сотр.<sup>131, 141</sup>, как уже отмечалось, предполагают, что в процессе дегидроциклизации парафиновых углеводородов  $\text{C}_6$ — $\text{C}_8$  образуются 5—8-членные циклы, которые затем превращаются в шестичленные и в ароматический углеводород. Однако Казанский, Розенгарт и сотр.<sup>240–242</sup> сообщили, что на окиснохромовом катализаторе, по крайней мере в условиях импульсного режима, циклогексаны или их адсорбированные формы не являются промежуточными продуктами реакции. Поэтому следы циклогексановых углеводородов, находимые в катализатах ароматизации парафинов, являются скорее всего продуктами вторичных или побочных реакций.

Интересные сведения о взаимодействии углеводородной молекулы и катализатора были получены при изучении адсорбции и особенно хемосорбции углеводородов. Рубинштейн, Словецкая и Бруева<sup>243–250</sup> изучили хемосорбцию некоторых парафиновых и олефиновых углеводородов, а также циклогексана и бензола на алюмохромокалиевом катализаторе. Они нашли, что вопреки установившемуся мнению, парафиновые углеводороды и циклогексан хемосорбируются в большей степени, чем олефины или бензол, что хемосорбция углеводородов связана с их электроакцепторными свойствами. По мнению Словецкой и Рубинштейна<sup>250</sup>, изученная ими хемосорбция парафиновых углеводородов непосредственно связана с последующей реакцией их дегидрирования.

Усов, Скворцова и Кувшинова<sup>251</sup>, пользуясь методом Баландина<sup>252</sup> для определения адсорбционных коэффициентов, также установили, что на алюмохромовом катализаторе гексан при  $490^\circ$  и гептан при  $460$ — $475^\circ$  адсорбируются значительно лучше, чем соответствующий ароматический углеводород; однако при  $500^\circ$  адсорбция *n*-гептана и толуола практически одинакова. На алюмомолибденовом катализаторе при  $480$ — $490^\circ$  парафины адсорбируются в той же степени, что и ароматика.

Проведенное в нашей лаборатории изучение зависимости выхода ароматических и непредельных углеводородов при дегидроциклизации *n*-гексана, *n*-гептана и *n*-октана на алюмохромокалиевом катализаторе от времени контакта<sup>78, 128</sup> в обычной проточной (см. рис. 5) и импульсных установках показало в согласии с данными других исследователей, что выход олефинов при малых временах контакта превосходит выход

ароматики, а с увеличением времени контакта проходит через максимум. При дегидроциклизации гептена-1 в токе гелия в обычной проточной установке или в импульсном режиме наблюдается <sup>171, 174</sup> аналогичное взаимное расположение кривых выхода толуола и гептадиенов (рис. 6),

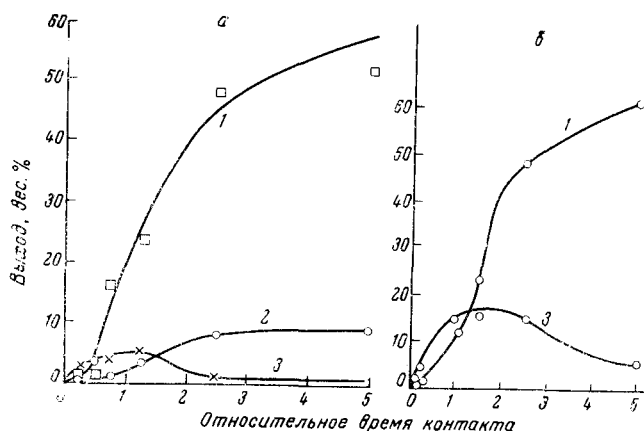
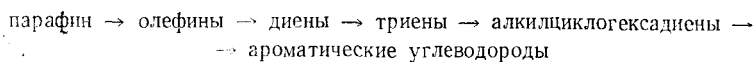


Рис. 6. Зависимость выхода продуктов реакции дегидроциклизации гептена-1 при 450° от относительного времени контакта <sup>172, 175</sup> (см. подпись к рис. 5): а — обычная проточная установка, б — импульсная установка; 1 — ароматические углеводороды, 2 — *n*-гептан, 3 — гептадиены

а при дегидроциклизации гептадиена-1,3 в импульсном режиме весьма сходная картина наблюдается <sup>170, 174</sup> для выходов ароматики и гептатриена (рис. 7). Правда, в последнем случае не удалось наблюдать превышения выходов триенов над выходами толуола при малых временах контакта. При дегидроциклизации гептатриена-1,3,5 образуются метилциклогексадиен и толуол <sup>170, 171</sup>. Выход последнего растет с увеличением времени контакта с катализатором, но суммарный выход циклодиена и ароматического углеводорода остается практически постоянным и равным выходу метилциклогексадиена при термической циклизации гептатриена в тех же условиях (рис. 8).

Изложенные факты позволили Розенгарту, Мортикову и Казанскому <sup>170</sup> высказать предположение о том, что дегидроциклизация парафиновых углеводородов является многоступенчатой консекитивной реакцией, проходящей по следующей схеме:



Все стадии дегидрирования по этой схеме являются каталитическими, а стадия циклизации, т. е. образование алкилциклогексадиена из триена, — термической. Спустя два года после публикации наших данных, Краузе <sup>253</sup> высказал предположение о том, что в процессе дегидроциклизации гептана образуется гептатриен. Однако, по его мнению, толуол образуется из промежуточного гептатриена каталитической дегидроциклизацией в одну стадию, что противоречит приведенным выше экспериментальным данным.

Стадией, лимитирующей скорость всего процесса дегидроциклизации, является, по-видимому, первая стадия дегидрирования, каким бы ни был исходный углеводород — парафином, олефином или диеном. Следует отметить, что полученные нами данные не могут исключить воз-

возможности одновременной каталитической циклизации части промежуточных диенов. Поскольку при дегидроциклизации *n*-гептана, гептена-1 и *n*-октана в обычной проточной и импульсной установках нами были получены принципиально одинаковые результаты, можно предполагать, что приведенная выше схема действительна и в условиях обычной проточной установки.

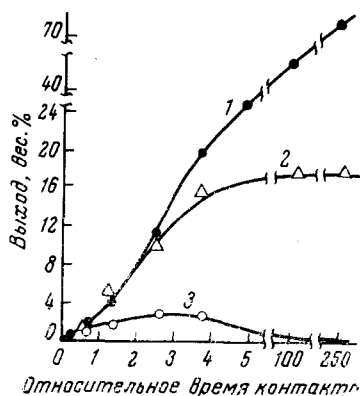


Рис. 7. Зависимость выхода продуктов реакции дегидроциклизации гептадиена-1,3 при 450° в импульсной установке от относительного времени контакта (см. подпись к рис. 5) <sup>171, 172</sup>: 1 — ароматические углеводороды, 2 — *n*-гептены, 3 — гептатриены

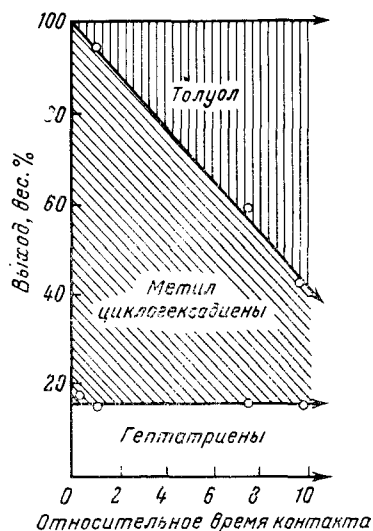
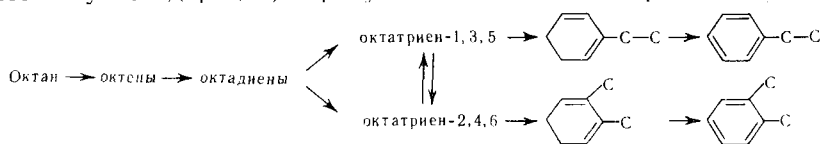


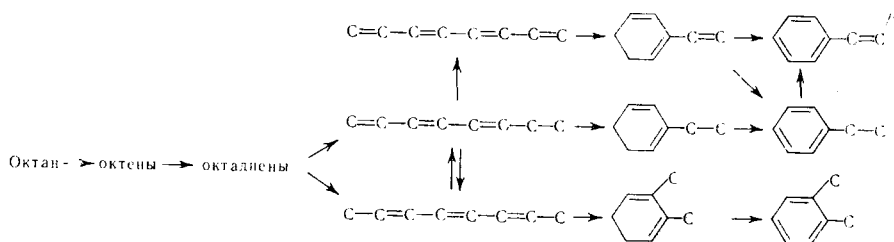
Рис. 8. Зависимость выхода продуктов реакции дегидроциклизации гептатриена-1,3,5 при 450° в импульсной установке от относительного времени контакта (см. подпись к рис. 5) <sup>171</sup>

Приведенная выше схема дегидроциклизации парафиновых углеводородов как многостадийной консекитивной реакции, помогла разобраться в некоторых особенностях дегидроциклизации *n*-октана на алюмохромокалиневом катализаторе. Так, в частности, оказалось <sup>167</sup>, что в опытах в импульсной и проточной установках при повышении температуры выход этилбензола, образующегося замыканием С—С-связи между 1-ым и 6-ым атомами углерода, возрастает в большей степени, чем выход *o*-ксилола, для получения которого требуется образование связи между 2-ым и 7-ым атомами углерода. Изменение соотношения выходов этилбензола и *o*-ксилола не могло явиться следствием их взаимной изомеризации, так как установлено, как указывалось выше, что ароматические углеводороды на окиснохромовых катализаторах не изомеризуются. Поскольку реакция дегидроциклизации *n*-октана протекает, очевидно, по той же схеме, которая была установлена для гептанов, можно предположить, что в проточной установке этилбензол образуется через промежуточный октатриен-1,3,5, а *o*-ксилол через октатриен-2,4,6. Термодинамическое равновесие этих триенов, по-видимому, и определяет соотношение ароматических углеводородов, образующихся в основной реакции:



Судя по изменению величины отношения выхода этилбензола к выходу *o*-ксилола в этой серии опытов, равновесие между октатриенами-1,3,5 и -2,4,6 с повышением температуры сдвигается частично в сторону образования первого триена.

При разбавлении октана гелием и особенно при переходе от опытов в обычной проточной установке к импульсному режиму наблюдалось увеличение выхода стирола из *n*-октана<sup>167</sup> от 1 до 30% на алюмохромокалиевом катализаторе и до 43% — на алюмомолибденокалиевом. Анализ полученных данных заставил предположить, что в условиях импульсного режима при пониженных парциальных давлениях всех компонентов реакционной смеси, включая образующийся водород, повышаются выходы продуктов реакции дегидрирования с одной стороны, этилбензола до стирола, с другой, — октатриена-1,3,5 до октатетраена-1,3,5,7, который циклизуется в винилциклогексадиен, а последний дегидрируется до стирола или, возможно, частично изомеризуется в этилбензол. Поэтому схема превращения углеводородов при дегидроциклизации *n*-октана в импульсном режиме несколько видоизменяется:



В импульсном режиме стирол, видимо, образуется двумя путями, причем появление второго пути образования стирола также смещает равновесие между октатриенами. Совместное воздействие разбавления и повышения температуры приводит к тому, что продуктов замыкания цепи между 1-ым и 6-ым атомами углерода (с образованием этилбензола и стирола) становится больше, чем продукта, образующегося замыканием цепи между 2-ым и 7-ым атомами (*o*-ксилола), и выход стирола на прореагировавший *n*-октан достигает 40% при 600°<sup>167</sup>.

Если считать, что реакция дегидроциклизации алифатических углеводородов состоит из ряда последовательных стадий дегидрирования, то взаимодействие углеводорода с катализатором также надо рассматривать с этой точки зрения. Можно предположить, что катализатор отрывает (или оттягивает) от углеводородной молекулы протон, и образовавшийся карбанион хемосорбируется, или же, что молекула углеводорода, теряя атом водорода, хемосорбируется в виде алкильного радикала (полугидрированное состояние). Такие адсорбированные на полупроводниковых окислах радикалы, по данным Мясникова<sup>254</sup>, быстро превращаются в хемосорбированный карбанион\*. Отрыв второго атома водорода или гидрид-иона от соседнего углеродного атома с образованием двойной связи может происходить по схеме, предложенной В. Б. Казанским<sup>255</sup>, исходя из особенностей свойств атомов хрома как переходного металла.

Если придерживаться мнения, что дегидрирование начинается с отрыва одного атома водорода, то становится понятным, почему дегидри-

\* В настоящее время отсутствуют экспериментальные данные, которые позволили бы оценить, происходит ли при хемосорбции углеводородов разрыв C—H-связи или ее деформация-поляризация.



рование, а затем дегидроциклизация олефина происходит быстрее, чем парафина: отрыв атома или иона водорода в аллильном положении должен протекать быстрее, так как энергия связи аллильного водорода с углеродом меньше<sup>256</sup>.

\* \* \*

Приведенный в настоящем обзоре материал свидетельствует о том, что реакция дегидроциклизации алифатических углеводородов является в достаточной мере сложной и состоит из ряда последовательных стадий. Так как реакция эта сопровождается рядом побочных процессов, то выявление основных закономерностей собственно реакции дегидроциклизации представляет большие трудности и, как было показано в обзоре, некоторые стороны превращения углеводородов на катализаторе и механизма его действия еще не уточнены или, возможно, даже не выявлены. Поскольку, однако, в последние годы появились новые методы исследования сложных реакций, можно думать, что реакция дегидроциклизации алифатических углеводородов станет благодарным объектом дальнейшего изучения, которое позволит внести существенный вклад в познание основных принципов органического катализа. С другой стороны, появление публикаций, посвященных промышленным процессам, основывающимся на реакциях дегидроциклизации алифатических углеводородов (см. например<sup>43, 70, 180, 257</sup>), позволяет надеяться, что производство отдельных ароматических углеводородов, в первую очередь — бензола, из парафинов, содержащихся в нефтях, получит практическое осуществление.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Б. Л. Молдавский, Г. Д. Камушер, ДАН, **1**, 343 (1936).
2. Б. А. Казанский, А. Ф. Платэ, Бер., **69**, 1862 (1936); ЖОХ, **7**, 328 (1937).
3. В. И. Каржев, М. Г. Северьянова, А. Н. Синова, Хим. тверд. топлива, **7**, 282, 559 (1936).
4. H. Taylor, I. Turkevich, Trans. Faraday Soc., **35**, 921 (1939).
5. R. C. Pitkethly, H. Steiner, Там же, **35**, 979 (1939).
6. H. Hoog, J. Verheus, F. J. Zuiderweg, Там же, **35**, 993 (1939).
7. H. Koch, Brennst.-Chem., **20**, 1 (1939).
8. А. Ф. Платэ, Каталитическая ароматизация парафиновых углеводородов. Изд. АН СССР, М., 1948.
9. C. Hansh, Chem. Rev., **53**, 353 (1953).
10. Г. Стейнер, в кн. Катализ в нефтехимической нефтеперерабатывающей промышленности, Гостоптехиздат, М., 1959, стр. 270.
11. Б. А. Казанский, А. Л. Либерман, в кн. V Междунар. нефтяной конгресс, Гостоптехиздат, М., 1961, т. 3, стр. 241.
12. Б. А. Казанский, А. Л. Либерман, Т. Ф. Буланова, В. Т. Алексанян, Х. Е. Стерин, ДАН, **95**, 77 (1954).
13. H. G. McGrath, Chim. et Ind., **80**, 561 (1958).
14. Д. Г. Чапетта, М. Р. Добре, Р. З. Бейкер, в кн. Катализ в нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности, Гостоптехиздат, М., 1961, кн. 2, стр. 464.
15. В. К. Скарченко, П. Н. Галич, И. Г. Голубченко, В. С. Фролова, В. П. Мусненко, Кинетика и катализ, **5**, 548 (1964).
16. V. J. Komarewsky, Ind. Eng. Chem., **49**, 264 (1957).
17. R. Passino, A. Giopa, Ann. Chimica, **49**, 75 (1959); РЖХим., **1960**, 41980.
18. Х. М. Миначев, М. А. Марков, в сб. Проблемы кинетики и катализа, «Наука», М., 1966, т. 11, стр. 223.
19. Х. М. Миначев, М. А. Марков, О. К. Шуккина, Нефтехимия, **1**, 610 (1961).
20. Х. М. Миначев, М. А. Марков, В. И. Богомоллов, Там же, **2**, 144 (1961).
21. Х. М. Миначев, М. А. Марков, О. К. Шуккина, Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, 1507.
22. Х. М. Миначев, М. А. Марков, О. К. Шуккина, Там же, **1961**, 1665.
23. M. Teplitz, R. Reed, J. O. Maloney, Riv. Combustibili, **11**, 231 (1957); С. А., **52**, 3318d (1958).

24. R. C. Odioso, D. H. Parker, R. C. Zabor, *Ind. Eng. Chem.*, **51**, 921 (1959).
25. V. G. Frilette, G. W. Munns, *Chim. et Ind.*, **88**, 487 (1962); *C. A.*, **59**, 15099g (1963).
26. Т. В. Роде, Кислородные соединения хрома и хромовые катализаторы, Изд. АН СССР, М., 1962.
27. M. S. Udy, *Chromium, Chemistry of Chromium and its Compounds*, London, 1956, v. 1.
28. Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, Chrom, B. **17**, Systemnummer 52, Teil B, 1962.
29. Ch. P. Pool, D. S. McIver, *Adv. in catalysis*, **17**, 223 (1967).
30. R. L. Burwell, G. L. Haller, U. C. Taylor, J. F. Read, Там же, **20**, 2 (1969).
31. D. H. Killeffer, A. Linz, *Molybdenum compounds*, N. Y.—London, Intersci. Publ. Co, 1952.
32. Ф. М. Перельман, А. Я. Зворыкина, Молибден и вольфрам, «Наука», М., 1968.
33. Е. Я. Роде, Г. В. Лысанова, ДАН, **145**, 573 (1962).
34. Г. Лысанова, Канд. диссерт., Ин-т общей и неорг. химии им. Н. С. Курнакова АН СССР, М., 1964.
35. G. H. Visser, *Bull. Ass. frans. Techn. Petrol.*, **80**, 3 (1950).
36. G. J. Janz, P. I. Hawkins, *Nature*, **168**, 387 (1951).
37. П. Селвуд, в кн. Катализ. Вопросы теории и методы исследования, ИЛ, М., 1955, стр. 391.
38. R. H. Griffith, G. D. F. Marsh, M. J. Martin, *Proc. Roy. Soc.*, **A224**, 426 (1954).
39. P. R. Chaplin, P. R. Chapman, R. H. Griffith, Там же, **A224**, 412 (1954).
40. P. R. Chapman, R. H. Griffith, D. F. Marsh, Там же, **A224**, 419 (1954).
41. Р. Д. Дэвис, Р. Гриффит, Д. Марш, в кн. Катализ. Труды 1-го Междунар. конгресса по катализу, ИЛ, М., 1960, стр. 181.
42. Г. Н. Маслянский, Н. Р. Бурсиан, ЖОХ., **17**, 208 (1947).
43. J. Givaudon, E. Nagelstein, R. Leygonic, *J. Chim. Phys.*, **47**, 304 (1950).
44. S. W. Weller, S. E. Voltz, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 4695, 4701 (1954).
45. S. E. Voltz, S. W. Weller, *J. Phys. Chem.*, **59**, 569 (1955).
46. S. W. Weller, S. E. Voltz, *Ztschr. Phys. Chem., N. F.*, **5**, 100 (1955).
47. Y. Matsunaga, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **30**, 868 (1957).
48. А. А. Толстоногова, А. А. Баландин, К. А. Дулицкая, Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 1716.
49. А. А. Баландин, И. Д. Рождественская, А. А. Слинкин, ДАН, **134**, 110 (1960).
50. А. М. Рубинштейн, К. И. Словецкая, Т. Р. Бруева, *Кинетика и катализ*, **4**, 139 (1963).
51. И. Л. Фридштейн, Н. А. Зимина, Там же, **4**, 286 (1963).
52. L. L. Van Reijen, W. M. H. Sachtleer, P. Cosse, D. M. Brouwer, 3<sup>th</sup> Congress on Catalysis, North-Holland Publ. Co, Amsterdam, 1964, v. 2, стр. 829.
53. H. Steiner, Там же, v. 2, стр. 840.
54. К. И. Словецкая, А. М. Рубинштейн, *Кинетика и катализ*, **7**, 342 (1966).
55. К. И. Словецкая, Т. Р. Бруева, А. М. Рубинштейн, Там же, **7**, 566 (1966).
56. В. Б. Казанский, Там же, **8**, 1125 (1967).
57. Х. М. Миначев, Ю. С. Ходаков, Г. И. Каляев, В. К. Нестеров, *Нефтехимия*, **9**, 677 (1969).
58. Л. К. Пржевальская, В. А. Швец, В. Б. Казанский, *Кинетика и катализ*, **11**, 1310 (1970).
59. К. М. Гитис, К. И. Словецкая, М. И. Розенгарт, А. М. Рубинштейн, Там же, **11**, 1189 (1970).
60. К. И. Словецкая, К. М. Гитис, Р. В. Дмитриев, А. М. Рубинштейн, Там же, Изв. АН СССР, сер. хим., **1969**, 196.
61. Р. В. Дмитриев, Г. И. Каляев, О. Д. Бронников, Ю. С. Ходаков, Х. М. Миначев, Там же, **11**, 1509 (1970).
62. B. S. Greensfelder, R. C. Archibald, D. Z. Fuller, *Chem. Eng. Progress*, **43**, 501 (1947).
63. Б. А. Казанский, М. И. Розенгарт, З. Ф. Кузнецова, ДАН, **126**, 787 (1959).
64. Б. А. Казанский, М. И. Розенгарт, З. Ф. Кузнецова, Там же, **127**, 228 (1959).
65. Е. А. Тимофеева, Н. И. Шуйкин, Т. П. Добрынина, Ю. Н. Плотников, Г. С. Петряева, Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 481.
66. Б. А. Казанский, А. З. Дорогочинский, М. И. Розенгарт и др., Соч. по вопросу подбора и производства катализаторов для промышленных про-

- цессов, М., 1962 г.; Сб. Научные основы подбора и производства катализаторов, Изд. Сиб. отд. АН СССР, Новосибирск, 1964, стр. 312.
67. В. Е. Варшавер, Канд. диссерт., Грозненский нефтяной институт, Грозный, 1969.
68. S. Nowak, H.-G. Vieweg, Erdol u. Kohle — Erdgas — Petrochemie, **18**, 618 (1965).
69. H.-G. Vieweg, S. Nowak, H.-G. Kӧnnescke, J. V. Nicolescu, M. Spinz i, Там же, **19**, 414 (1966).
70. S. Nowak, H.-G. Vieweg, Chem. Techn., **22**, 94 (1970).
71. I. V. Nicolescu, M. Gruia, A. Papia, V. Dumitrescu, Rev. Roum. chim., **10**, 523 (1965).
72. И. Л. Фридштейн, Н. А. Зимица, см.<sup>66</sup>, стр. 274.
73. А. М. Рубинштейн, Н. А. Прибыткова, В. А. Афанасьев, А. А. Слипки, Кинетика и катализ, **1**, 129 (1960).
74. А. М. Рубинштейн, В. М. Акимов, Л. Д. Креталова, А. Л. Клячко-Гурвич, Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, 1552.
75. А. М. Рубинштейн, А. А. Дулов, Н. А. Прибыткова, Там же, **1964**, 604.
76. Б. А. Казанский, М. И. Розенгарт, Л. А. Фрейберг, ДАН, **134**, 1360 (1960).
77. J. M. Bridges, G. T. Rymer, D. S. McIver, J. Phys. Chem., **66**, 871 (1962).
78. М. И. Розенгарт, Докт. диссерт. Ин-т органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР, М., 1967.
79. Ю. А. Бителаж, Г. Н. Маслянский, Г. Д. Камушер, Пат. СССР 151 394 (приоритет от 12 окт. 1961), Бюлл. изобрет. и товарн. знаков, **1964**, № 23, 88.
80. М. И. Розенгарт, З. Ф. Кузнецова, Кинетика и катализ, **3**, 942 (1962).
81. А. И. Аджишева, Изв. вузов, Нефть и газ, **1959**, № 11, 89.
82. М. С. Белецкий, Я. П. Скорупко, Программа конференции по органическому катализу, Изд. АН СССР, М., 1959, стр. 52.
83. В. Е. Варшавер, А. З. Дорогочинский, М. И. Розенгарт, Тр. ГрозНИИ, **23**, 200 (1967).
84. A. Clark, Ind. Eng. Chem., **45**, 1476 (1953).
85. S. E. Voltz, A. E. Hirschler, A. Smith, J. Phys. Chem., **64**, 1594 (1960).
86. И. Я. Тюряев, Физико-химические и технологические основы получения дивинила из бутана и бутилена, «Химия», М.-Л., 1966, стр. 20.
87. М. И. Розенгарт, К. М. Гитис, В. П. Салтанова, С. А. Ануров, З. А. Ращупкина, Б. А. Казанский, Кинетика и катализ, **11**, 1446 (1970).
88. М. И. Розенгарт, К. М. Гитис, Б. А. Казанский, Нефтехимия, **4**, 406 (1964).
89. G. Kim, K. A. Krieger, Actes 2-me Congress International de Catalyse, Paris, 1960, Technip, 1961, стр. 687.
90. Б. А. Казанский, А. З. Дорогочинский, М. И. Розенгарт, А. В. Лютер, М. Г. Митрофанов, Кинетика и катализ, **1**, 294 (1960).
91. А. В. Агафонов, Алумосиликатные катализаторы, Гостоптехиздат, М.—Л., 1952.
92. К. П. Лавровский, А. Л. Розенталь, Изв. АН СССР, ОТН, **1955**, № 6, 140.
93. Х. Х. Водж, см.<sup>14</sup>, стр. 450.
94. В. Г. Бахуров, Г. К. Боресков, Ж. прикл. хим., **20**, 721 (1947).
95. Б. Л. Молдавский, Г. Д. Камушер, Тр. ЦИАТИМ, **4**, 69 (1947).
96. М. И. Розенгарт, Б. А. Казанский, в кн. Алумосиликатные катализаторы. Материалы Всес. совещ. при ЦИАТИМ в 1948 г., Гостоптехиздат, М., 1952, стр. 187.
97. М. И. Розенгарт, Т. И. Буланова, Ж. прикл. хим., **37**, 383 (1964).
98. G. G. Van Deemter, Ind. Eng. Chem., **45**, 1227 (1953); **46**, 2300 (1954).
99. C. G. Rudershausen, C. S. Watson, Chem. Eng. Sci., **3**, 110 (1954); Химия и химическая технология, переводы, **6**, № 2, 107 (1955).
100. В. М. Johnson, G. F. Froment, C. S. Watson, Chem. Eng. Sci., **17**, 835 (1962).
101. P. V. Weisz, R. D. Goodwin, J. Catalysis, **3**, 397 (1963); **6**, 227 (1966).
102. Т. В. Роде, А. А. Баландин, Изв. АН СССР, ОХН, **1946**, 211.
103. И. Я. Тюряев, Л. А. Гусакова, Кинетика и катализ, **4**, 601 (1963).
104. А. А. Черепков, В. В. Федоров, Б. И. Крывелев, Р. Ц. Долуханов, А. Е. Буданцев, Опыт эксплуатации установки дегидрирования (ДНД) в городе Мост Чехословацкой республики, ГосИНТИ, 1959 г.
105. Л. А. Новикова, Н. А. Иванова, Н. Ф. Кононов, М. И. Розенгарт, Ж. прикл. хим., **43**, 1870 (1970).
106. В. Е. Варшавер, А. З. Дорогочинский, М. И. Розенгарт, Тр. ГрозНИИ, **20**, 125 (1966).
107. М. И. Розенгарт, З. Ф. Кузнецова, К. М. Гитис, Нефтехимия, **5**, 17 (1965).

108. Б. А. Казанский, ЖФХ, **14**, 1330 (1940).
109. А. З. Дорогочинский, М. Л. Дмитриевский, К. М. Гитис, А. В. Лютер, Л. А. Новикова, В. К. Михайловский, М. И. Розенгарт, Ж. прикл. хим., **42**, 1206 (1969).
110. Б. А. Казанский, А. З. Дорогочинский, М. И. Розенгарт, З. Ф. Кузнецова, А. В. Лютер, М. Г. Митрофанов, Кинетика и катализ, **4**, 768 (1963).
111. Б. А. Казанский, А. З. Дорогочинский, К. М. Гитис, М. И. Розенгарт, А. В. Лютер, Ж. прикл. хим., **39**, 1352 (1966).
112. Л. А. Новикова, М. И. Розенгарт, Н. Ф. Кононов, Н. Г. Иванова, Т. В. Зуева, Б. А. Казанский, Нефтехимия, **6**, 531 (1966).
113. Б. К. Америк, Л. А. Калита, В. Р. Зиновьев, Ю. З. Вотлохин, Хим. пром., **44**, 283 (1968).
114. Б. К. Америк, Л. А. Калита, Р. А. Близмапова, Л. К. Майдеборт, А. З. Дорогочинский, Тр. ГрозНИИ, **20**, 199 (1966).
115. А. З. Дорогочинский, Б. К. Америк, Л. В. Брызгалова, Л. А. Калита, И. К. Романкова, А. В. Лютер, Там же, **23**, 20 (1967).
116. М. И. Розенгарт, К. М. Гитис, В. Л. Полинин, Авт. свид. СССР 180567; Бюлл. изобр. и тов. знаков, **1966**, № 8.
117. Л. А. Новикова, Канд. диссерт., Ин-т Органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР, М., 1970.
118. Е. А. Тимофеева, Н. И. Шуйкин, В. С. Смирнов и др., Изв. АН СССР, ОХН, **1958**, 893.
119. Н. И. Шуйкин, Е. А. Тимофеева, Ю. Н. Плотников, Н. С. Андреева, Там же, **1960**, 2173.
120. Н. И. Шуйкин, Е. А. Тимофеева, Т. П. Добрынина, Ю. Н. Плотников, Г. С. Петряева, Г. К. Гайворонская, Там же, **1960**, 1457.
121. Ю. Н. Плотников, Канд. диссерт., Ин-т органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР, М., 1964.
122. H. Pines, S. M. Csicsery, J. Am. Chem. Soc., **84**, 292 (1962).
123. X. M. Миначев, В. С. Смирнов, Д. А. Кондратьев, Г. А. Логинов, Изв. АН СССР, ОХН, **1961**, 724.
124. А. Ф. Платэ, Г. А. Тарасова, ЖОХ, **20**, 1092 (1950).
125. Г. А. Тарасова, Канд. диссерт., Ин-т органической химии АН СССР, М., 1949.
126. H. Pines, J. W. Dembinski, J. Org. Chem., **30**, 3537 (1965).
127. М. И. Розенгарт, В. Л. Полинин, Б. А. Казанский, Изв. АН СССР, сер. хим., **1966**, 1323.
128. В. Л. Полинин, Канд. диссерт., Ин-т органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР, М., 1970.
129. E. F. Herington, E. K. Rideal, Proc. Roy. Soc., **A184**, 447 (1945).
130. H. Pines, C. T. Chen, J. Am. Chem. Soc., **82**, 3562 (1960).
131. C. T. Chen, W. O. Haag, H. Pines, Chem. a. Ind., **1959**, 1379.
132. В. Л. Полинин, М. И. Розенгарт, Б. А. Казанский, Изв. АН СССР, Сер. хим. **1967**, 1435.
133. H. Pines, C. T. Chen, Actes 2 International congress in Catalysis, Paris, 1960; Technip, Paris, 1961, стр. 367.
134. H. Pines, Ch. T. Goetchel, S. M. Csicsery, J. Org. Chem., **28**, 2713 (1963).
135. H. Pines, Ch. T. Goetchel, J. W. Dembinski, Там же, **30**, 3540 (1965).
136. S. M. Csicsery, H. Pines, J. Catalysis, **1**, 329 (1962).
137. H. Pines, Ch. T. Goetchel, J. Org. Chem., **30**, 3548 (1965).
138. S. Akioshi, Ts. Matsuda, G. Yamashita, Mem. fac. Ing. Kyuchu Univ., **18**, 101 (1959).
139. L. G. Fogelberg, R. Core, B. Randy, Acta chem. Scand., **21**, 2041 (1967).
140. M. Perrée, B. Bloury, Bull. Soc. Chim. France, **1968**, 4195.
141. H. Pines, Ch. T. Goetchel, J. Org. Chem., **30**, 3530 (1965).
142. А. Ф. Платэ, О. А. Головина, ЖОХ, **20**, 2242 (1950).
143. Р. Д. Оболенцев, Ю. Н. Усов, В. В. Музовский, Сб. статей по общей химии, Изд. АН СССР, М.-Л., 1953, 2, стр. 1483.
144. F. R. Cannings, A. Fisher, J. F. Ford, P. D. Holmes, R. S. Smith, Chem. a. Ind., **1960**, 228.
145. Е. А. Тимофеева, Н. И. Шуйкин, Т. П. Добрынина, Изв. АН СССР, ОХН, **1960**, 572; **1961**, 863.
146. S. M. Csicsery, H. Pines, J. Am. Chem. Soc., **84**, 3939 (1962).
147. Ch. T. Goetchel, H. Pines, J. Org. Chem., **29**, 399 (1964).
148. H. Pines, S. M. Csicsery, J. Catalysis, **1**, 313 (1962).
149. G. L. Lester, Там же, **13**, 187 (1962).
150. Е. А. Тимофеева, Н. И. Шуйкин, Ю. Н. Плотников, В. М. Клейменова, ДАН, **129**, 128 (1959).
151. А. В. Лютер, Н. Г. Шальковский, А. Н. Рехвиашвили, Тр. ГрозНИИ, **1967**, в. 23, 45.

152. Н. Г. Шальковский, Канд. диссерт., Грозненский нефтяной ин-т, Грозный, 1970.
153. Л. М. Розенберг, ДАН, **73**, 719 (1950).
154. Ю. Н. Усов, Е. В. Скворцова, Г. Г. Ключникова, Нефтехимия, **5**, 850 (1965).
155. Ю. Н. Усов, Докт. диссерт., Гос. университет им. Н. Г. Чернышевского, Саратов, 1967.
156. О. Д. Стерлигов, Канд. диссерт., Ин-т органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР, М., 1950.
157. H. Suzumura, H. Yoshida, Y. Tomita, H. Fujiwara, Sekiyu Gakkai Shi, **8**, 249 (1965); С. А., **65**, 15128с (1965).
158. Г. А. Тарасова, Б. А. Казанский, Нефтехимия, **4**, 561 (1964).
159. Го Сье-сян, Пан Хуань-шань, Acta Focalia Sinica, **3**, 179 (1958).
160. Б. А. Казанский, А. З. Дорогочинский, М. И. Розенгарт, А. В. Лютер, М. Г. Митрофанов, Кинетика и катализ, **2**, 858 (1961).
161. Б. А. Казанский, А. З. Дорогочинский, М. И. Розенгарт, А. В. Лютер и др., Тр. ГрозНИИ, **1963**, в. 15, 254.
162. Ю. Н. Усов, Е. В. Скворцова, Н. И. Кувшинова, Г. А. Райкова, В. Ф. Ильин, Кинетика и катализ, **7**, 809 (1966).
163. Е. А. Тимофеева, Н. И. Шуйкин, Ю. Н. Плотников, В. М. Клейменова, ДАН, **125**, 1272 (1959).
164. Б. А. Казанский, А. З. Дорогочинский, Б. К. Америк, М. И. Розенгарт, Л. А. Калита, Л. А. Новикова, Л. К. Майдебор, Н. Ф. Кононов, Н. Г. Иванова, Нефтехимия, **5**, 482 (1965).
165. И. И. Левицкий, Изв. АН СССР, ОХН, **1959**, 425.
166. Ю. Н. Плотников, Е. А. Тимофеева, Н. И. Шуйкин, Нефтехимия, **4**, 225 (1964).
167. М. И. Розенгарт, В. Л. Полнини, В. Г. Брюханов, Б. А. Казанский, ДАН, **187**, 585 (1969).
168. F. D. Rossini, Chemical Thermodynamics, J. Willey a. Sons Inc., N.—Y., 1950, стр. 443; J. Wash, Acad. Sci., **39**, 249 (1949).
169. Г. Н. Маслянский, Е. И. Межебовская, В. С. Холявко, Тр. ЦНАТИМ, **4**, 98 (1947).
170. М. И. Розенгарт, Е. С. Мортиков, Б. А. Казанский, ДАН, **166**, 619 (1966).
171. Е. С. Мортиков, Канд. диссерт., Ин-т органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР, М., 1965.
172. И. Л. Котляревский, А. С. Зайина, В. Г. Липович, Ж. прикл. хим., **30**, 321 (1957).
173. И. Л. Котляревский, А. С. Зайина, Там же, **30**, 1356, 1719 (1957).
174. М. И. Розенгарт, Е. С. Мортиков, Б. А. Казанский, ДАН, **158**, 911 (1964).
175. Е. С. Мортиков, М. И. Розенгарт, Изв. АН СССР, сер. хим., **1965**, 1011.
176. Е. С. Мортиков, М. И. Розенгарт, Б. А. Казанский, Там же, **1968**, 103.
177. М. И. Розенгарт, Е. С. Мортиков, Б. А. Казанский, Нефтехимия, **9**, 41 (1969).
178. Ю. М. Жоров, Г. М. Панченков, Л. Г. Рудык, Там же, **7**, 868 (1967).
179. Г. М. Панченков, Л. Г. Рудык, Ю. М. Жоров, Там же, **10**, 346 (1970).
180. Von O. Nopp, H. Kleckler, E. Hieronymus, Brennst.-Chemie, **49**, 333 (1968).
181. Р. А. Фасхутдинов, Канд. диссерт., Куйбышевский политехнический ин-т им. В. В. Куйбышева, Куйбышев, 1969.
182. А. Ф. Платэ, М. И. Батуев, ДАН, **59**, 1305 (1948).
183. Н. И. Шуйкин, Т. И. Нарышкина, З. А. Рашупкина, Нефтехимия, **2**, 44 (1962).
184. A. W. Taylor, D. G. Jones, M. L. Noble, Англ. пат. 700 187 (1953); С. А., **49**, 1790i (1955).
185. H. Fleischacker, G. F. Woods, J. Am. Chem. Soc., **78**, 3436 (1956).
186. G. F. Woods, A. Viola, Там же, **78**, 4380 (1956).
187. K. Alder, H. Brachel, Ann., **608**, 195 (1957).
188. K. E. Lewis, H. Steiner, J. Chem. Soc., **1964**, 3080.
189. Y. Komatsu, Bull. Chem. Soc. Japan, **41**, 167 (1968); С. А., **69**, 18724 (1968).
190. Р. Я. Левина, Е. А. Викторова, П. А. Акишин, Вестник МГУ, **6** (12), Физ. мат. естеств., № 8, 71 (1951).
191. И. Л. Котляревский, Докт. диссерт., Ин-т химии Сиб. отд. АН СССР, Иркутск, 1961.
192. Р. Я. Левина, Синтез и контактные превращения непредельных углеводородов, Изд. МГУ, 1949.

193. О. Д. Стерлигов, Н. А. Елисеев, Нефтехимия, **5**, 839 (1965).
194. О. Д. Стерлигов, А. П. Белецкая, А. К. Карымова, Н. М. Туркельтауб, Ж. прикл. хим., **34**, 927 (1961).
195. Р. Д. Оболенцев, Уч. записки Саратовского Ун-та, Саратов, **1949**, стр. 49.
196. Р. Д. Оболенцев, в сб. Проблемы кинетики и катализа, Изд. АН СССР, М., 1949, вып. 6, стр. 252.
197. Р. Д. Оболенцев, К. А. Вершинина, Е. В. Скворцова, ЖОХ, **21**, 1800 (1951).
198. R. W. Wheatcroft, B. M. Tolbert, R. B. Powell, Angew. Chem., **61**, 343 (1949).
199. J. J. Mitchell, J. Am. Chem. Soc., **80**, 5848 (1958).
200. H. Pines, W. O. Haag, Там же, **82**, 2471 (1960).
201. H. Pines, C. T. Chen, J. Org. Chem., **26**, 1057 (1961).
202. J. A. Feighan, B. H. Davis, J. Catalysis, **4**, 594 (1965).
203. А. Д. Платэ, Г. А. Тарасова, ЖОХ, **13**, 21 (1943).
204. Р. А. Фасхутдинов, М. Е. Левинтер, В. В. Тантаров, Изв. вузов, Нефть и газ, **1969**, № 8, 51.
205. Э. Унлер, см.<sup>37</sup>, стр. 479.
206. Б. А. Казанский, А. З. Дорогочинский, М. И. Розенгарт, К. М. Гитис, А. В. Лютер, М. Г. Митрофанов, Кинетика и катализ, **4**, 315 (1963).
207. G. F. Froment, K. B. Bischoff, Chem. Engng Sci., **17**, 105 (1962).
208. G. F. Froment, Ind. Chem. Belg., **27**, 1041 (1962); Экспресс-информ. пром. орг. синтеза, 1963, № 5, реф. 51.
209. Л. А. Новикова, Н. Г. Иванова, М. И. Розенгарт, Н. Ф. Кононов, И. И. Медведовская, Нефтехимия, **10**, 37 (1970).
210. K. B. Bischoff, Ind. Eng. Chem. Fundamentals, **8**, 665 (1969).
211. Б. Л. Молдавский, Р. Беспрозванная, Г. Камушер, М. Кобыльская, ЖОХ, **7**, 1840 (1937).
212. Е. Я. Рабинович, Т. Д. Снегирева, П. А. Теснер, Тр. ВНИГИ, **1953**, стр. 71.
213. Г. А. Рудаков, Н. П. Борисова, О. А. Емельянова и др., Ж. прикл. хим., **22**, 180 (1949).
214. В. И. Каржев, П. З. Сорокин, ЖФХ, **12**, 42 (1938).
215. Р. Д. Оболенцев, ДАН, **66**, 215 (1949).
216. Чэн Ин-у, Чжан Иань-цзинь, Са Ань-хуэй, Acta Focalia Sinica, **1**, 3 (1956).
217. В. К. Скарченко, в кн. Проблемы кинетики и катализа, «Наука», М., 1968, т. 12, стр. 207.
218. А. В. Фрост, Вестник МГУ, № 3—4, 111, 119 (1946); Труды по кинетике и катализу, Изд. АН СССР, М., 1956, стр. 210.
219. Ал. А. Петров, Нефтехимия, **1**, 33, 604 (1961).
220. Г. М. Панченков, К. А. Венкатачалам, Ю. М. Жоров, Там же, **4**, 30 (1964).
221. М. И. Розенгарт, Б. А. Казанский, ДАН, **119**, 716 (1958).
222. М. И. Розенгарт, Ю. Г. Дубинский, В. Л. Полинин, Б. А. Казанский, Нефтехимия, **11**, 9 (1971).
223. С. Л. Киперман, Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций, «Наука», М., 1964.
224. И. И. Иоффе, Л. М. Письмен, Инженерная химия гетерогенного катализа, «Химия», М., 1965.
225. В. Н. Писарецко, А. Г. Погорелов, Планирование кинетических исследований, «Наука», М., 1969.
226. Моделирование и оптимизация каталитических процессов, «Наука», М., 1965.
227. H. Oog, Trans. Faraday Soc., **35**, 1009 (1939).
228. С. Р. Сергиенко, Изв. АН СССР, ОХН, **1941**, 177.
229. Е. А. Тимофеева, Н. И. Шуйкин, Т. П. Добрынина, Кинетика и катализ, **2**, 574 (1961).
230. Е. А. Тимофеева, Н. И. Шуйкин, Нефтехимия, **5**, 832 (1965).
231. В. К. Скарченко, Доповиди АН УССР, **1963**, 1058; С. А., **60**, 3226 (1964).
232. A. V. Grosse, J. C. Morrell, W. Mattox, Ind. a. Engng. Chem., **32**, 528 (1940).
233. М. И. Розенгарт, Т. Я. Кримоид, Б. А. Казанский, ДАН, **199**, 99 (1971).
234. Б. А. Казанский, М. И. Розенгарт, Г. В. Исагулянц, Ю. И. Дербенцев, Л. И. Коваленко, А. А. Грейш, Ю. Г. Дубинский, Там же, **197**, 1085 (1971).
235. М. Я. Коган, Л. А. Эриванская, И. В. Трофимова, ДАН, **82**, 913 (1952).
236. В. Г. Липович, Р. И. Сидоров, М. И. Иванова, О. И. Шмидт, М. А. Лурье, Ю. М. Жоров, И. В. Калечиц, Известия научно-иссле-  
дова-

- тельского института нефте- и углехимического синтеза при Иркутском ун-те, 1967, 9, ч. 1, стр. 17.
237. В. Г. Липович, О. И. Шмидт, М. А. Лурье, А. В. Высоцкий, К. Ф. Косыгина, И. В. Калечиц, Там же, стр. 25.
238. В. Г. Липович, О. И. Шмидт, М. А. Лурье, И. В. Калечиц, Нефтехимия, 9, 661 (1969).
239. R. J. Davis, in Chemisorption, Symposium, Statferdshire Chem. Soc., 1956, стр. 227.
240. М. И. Розенгарт, В. Г. Брюханов, В. Л. Полинин, Ю. Г. Дубинский, Б. А. Казанский, Нефтехимия, 9, 693 (1969).
241. М. И. Розенгарт, В. Л. Полинин, Б. А. Казанский, Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, 2561.
242. Г. В. Исагулянц, М. И. Розенгарт, Ю. И. Дербенцев, Ю. Г. Дубинский, Б. А. Казанский, ДАН, 191, 600 (1970).
243. А. М. Рубинштейн, К. И. Словецкая, Т. Р. Бруева, Кинетика и катализ, 1, 455 (1960).
244. К. И. Словецкая, Канд. диссерт., Ин-т органической химии им. Н. Д. Зелинского АН СССР, М., 1964.
245. А. М. Рубинштейн, К. И. Словецкая, Т. Р. Бруева, Кинетика и катализ, 7, 566 (1966).
246. А. М. Рубинштейн, К. И. Словецкая, Т. Р. Бруева, Методы исследования катализаторов и каталитических реакций, Изд. ред.-изд. отд. СО АН СССР, Новосибирск, 1965, стр. 276.
247. К. И. Словецкая, Т. Р. Бруева, Р. В. Дмитриев, А. М. Рубинштейн, Кинетика и катализ, 8, 229 (1967).
248. К. И. Словецкая, А. М. Рубинштейн, Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, 253.
249. К. И. Словецкая, А. М. Рубинштейн, Кинетика и катализ, 8, 1115 (1968).
250. К. И. Словецкая, А. М. Рубинштейн, Там же, 10, 158 (1969).
251. Ю. Н. Усов, Е. В. Скворцова, Н. И. Кувшинова, Изв. вузов, хим. и хим. технол., 10, 817 (1967).
252. А. А. Баландин, ЖФХ, 31, 745 (1957).
253. A. Krause, Monatsh. für Chem., 99, 1496 (1968).
254. И. А. Мясников, в кн. Электронные явления в адсорбции и катализе на полупроводниках, Лекции на Междунар. симпозиуме в Москве, 1968 г., «Мир», М., 1969, стр. 120.
255. В. Б. Казанский, Проблемы кинетики и катализа, 13, 233 (1968).
256. В. И. Веденеев, Л. В. Гурвич, В. Н. Кондратьев, В. А. Медведев, Е. Л. Франкевич, Энергии разрыва химических связей. Потенциалы ионизации и сродство к электрону, Справочник, Изд-во АН СССР, М., 1962.
257. Б. А. Казанский, А. З. Дорогочинский, М. И. Розенгарт и др., Proc. 7-th World Petroleum Congress, Petrol. Intermediats' for. Chem. Manuf., Mechiko, 1967, стр. 97.

Институт органической химии  
им. Н. Д. Зелинского АН СССР, Москва