

УДК 542.97

## КАТАЛИТИЧЕСКИЕ РЕАКЦИИ ЦИКЛООЛИГОМЕРИЗАЦИИ НИЗШИХ ОЛЕФИНОВ И АЛКАНОВ С ОБРАЗОВАНИЕМ АРОМАТИЧЕСКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Брагин О. В.

Рассмотрены результаты работ, посвященных ароматизации низших ( $C_2—C_5$ ) олефинов и алканов в присутствии ряда металлоокисных и окисных катализаторов. Обсуждаемый вид ароматизации является новым потенциальным источником получения бензола и его ближайших гомологов, потребление которых бурно растет.

Библиография — 70 ссылок.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1994
II. Дегидроциклодимеризация олефинов и алканов состава $C_3—C_5$ на различных металлосодержащих и некоторых окисных катализаторах	1995
III. Дегидроциклотримеризация этилена и этана в бензол и его гомологи в присутствии ряда алюмометаллических катализаторов и окиси алюминия	2005
IV. Окислительная дегидроциклодимеризация низших олефинов и алканов	2011

### I. ВВЕДЕНИЕ

Потребность в бензоле и его производных в настоящее время очень велика [1—3]. По данным [2], потребление бензола в США к 1985 г. только для производства этилбензола вдвое превысит общее потребление в 1965 г. Общее потребление в 1985 г. удвоится по сравнению с уровнем 1976 г., что соответствует среднему годовому приросту 7,5%. В связи с этим очевидна большая практическая значимость научных и технических разработок, направленных на создание оригинальных процессов и выявление новых возможностей получения ценных ароматических углеводородов. К этим задачам примыкает важная проблема расширения сырьевой базы производства ароматических углеводородов.

Несомненный интерес представляют новые возможности получения ароматических углеводородов с помощью реакции дегидроциклоолигомеризации легких олефинов и алканов состава  $C_2—C_5$ , описанные в работах [4—15] и в ряде последующих исследований. Особенностью процесса циклоолигомеризации углеводородов состава  $C_2—C_3$  является тот факт, что в результате их ароматизации преимущественно образуются бензол и толуол [7, 11]. Известно, что в качестве сырья для промышленности органического синтеза первое место среди ароматических углеводородов занимает именно бензол, на основе которого получают стирол, циклогексан, капролактамы, фенол, малеиновый ангидрид, полупродукты для производства моющих средств и красителей. Толуол является сырьем для производства бензола, фенола, хлористого бензила, а также различных лаков, красителей, смол.

Процесс получения ароматических углеводородов путем дегидроциклоолигомеризации низших олефинов и алканов можно условно разделить на две группы реакций — неокислительные и окислительные. К первой группе относятся превращения низших (главным образом  $C_2—C_4$ ) оле-

финов и алканов в бензол и другие ароматические углеводороды на металлсодержащих и некоторых окисных катализаторах. Эти превращения обсуждаются в литературе под близкими названиями — дегидроциклоолигомеризация, циклоди- и тримеризация, а также ароматизация низших олефинов и алканов. Отличительной особенностью данной группы реакций является то, что превращения протекают без подачи газообразного кислорода в зону реакции и без участия в ней кислорода, входящего в состав окисного катализатора. В данном обзоре этот вид превращений низших олефинов и алканов будет называться неокислительной циклоолигомеризацией. Ко второй группе реакций относятся разные варианты окислительной ароматизации низших углеводородов, протекающей в присутствии различных окисных катализаторов при 500—600° С.

Ниже дана краткая оценка современного состояния работ в области циклоолигомеризации олефинов и дегидроциклизации низших алканов с образованием бензола и его гомологов в присутствии главным образом металлоокисных и ряда окисных катализаторов в неокислительном и окислительном вариантах проведения реакции.

## II. ДЕГИДРОЦИКЛОДИМЕРИЗАЦИЯ ОЛЕФИНОВ И АЛКАНОВ СОСТАВА $C_3—C_5$ НА РАЗЛИЧНЫХ МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИХ И НЕКОТОРЫХ ОКИСНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Первые сведения о реакции дегидроциклоолигомеризации низших олефинов состава  $C_3—C_4$  с образованием ароматических углеводородов появились в работах советских ученых [4, 5, 16—19].

В [4] показано, что *n*-бутилен в присутствии алюмосиликатного катализатора при 370° С образует олефины; при повышении температуры до 450—500° С наряду с олефинами образуются ароматические углеводороды — бензол, ксилолы, триметилбензолы. В работе [5] исследовалась полимеризация изобутилена на алюмомолибденовом катализаторе; в продуктах реакции (400° С) обнаружены и выделены изомерные ксилолы. В [16, 17] показано, что ароматические углеводороды могут являться основными продуктами превращения пропилена над хлористым цинком. Полимеризация и ароматизация пропилена в присутствии алюмомолибденового и алюмоплатинового катализаторов изучалась соответственно в работах [18, 19].

Ароматизацию низших алканов состава  $C_3—C_5$  в присутствии ряда металлоокисных и окисных катализаторов впервые описал Чичери в серии статей [6—10], опубликованных в 1969—1970 гг. Наиболее обстоятельно процесс дегидроциклодимеризации низших алканов изучен на примере бутана (и бутенов) на алюмоплатиновых и некоторых окисных катализаторах [6, 8, 9].

Дегидроциклодимеризация пропана и пропилена в присутствии алюмоплатиновых катализаторов, окиси алюминия, а также смешанных окисных катализаторов, содержащих окиси висмута, олова, никеля и ряд других, исследована в работах Усова и сотр. [20—25].

Дегидроциклодимеризация низших алканов состава  $C_3—C_5$  проходит при относительно высоких температурах. Как правило, реакция протекает при температурах выше 430—450° С. Так, для реакции:  $2 \text{ изобутан} \rightleftharpoons n\text{-ксилол} + 5H_2$  константы равновесия при 427 и 527° С равны соответственно 16,23 и  $1,22 \cdot 10^4$  [6]. Реакция проходит успешно в присутствии бифункциональных катализаторов с оптимальным сочетанием дегидрирующих и кислотных свойств, т. е. обладающих достаточно высокой дегидрирующей активностью и активных в реакциях кислотно-основного типа.

В работах [6—10] испытана большая серия металлоокисных и окисных катализаторов дегидроциклодимеризации. Среди окисных катализаторов наиболее активными в обсуждаемой реакции являются окислы ванадия и хрома; среди металлов наилучшим образом зарекомендовала себя платина. Обычное суммарное содержание дегидрирующего компонента составляет 0,6—3,0% (для металлоокисных катализаторов) и 0,3—35% (для сложных окисных катализаторов) от массы носителя. В качестве носителя успешно используется окись алюминия, особенно промотированная галогеном. Кроме того, в качестве носителей в катализаторах реакции дегидроциклодимеризации низших алканов были использованы аморфные и кристаллические алюмосиликаты, окись магния, кремний-магниево-окислы.

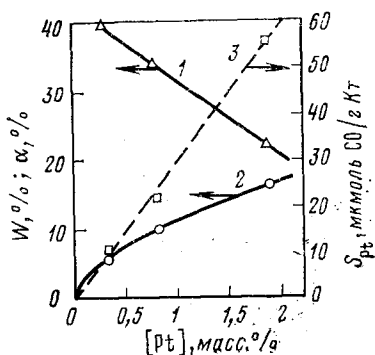


Рис. 1

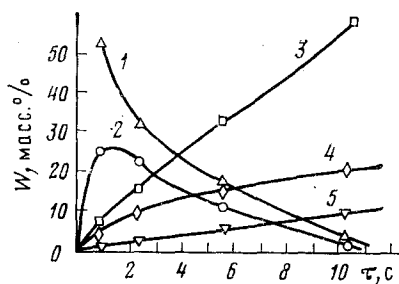


Рис. 2

Рис. 1. Влияние концентрации Pt в катализаторе Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на протекание дегидроциклодимеризации изобутана в ароматические углеводороды (560°С); 1 — выход ароматических углеводородов (W), 2 — конверсия ( $\alpha$ ) изо-C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, 3 — адсорбционная способность катализатора [6]

Рис. 2. Влияние времени контакта на состав продуктов дегидроциклодимеризации изобутана при 560°С на 0,8% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; 1 — C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>, 2 — сумма углеводородов C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>, 3 — суммарный выход углеводородов C<sub>1</sub> и C<sub>2</sub>, 4 — сумма ароматических углеводородов, 5 — кокс [6]

Наилучшим из металлоокисных катализаторов дегидроциклодимеризации низших алканов, исследованных в работе [6], оказался алюмоплатиновый катализатор. Из рис. 1 видно, каким образом влияет содержание Pt в алюмоплатиновом катализаторе на конверсию изобутана в ароматические углеводороды и на выход последних в реакции дегидроциклодимеризации. Из приведенных данных следует, что активная поверхность Pt в применяемых катализаторах (0,5—2,5% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) примерно пропорциональна содержанию Pt в катализаторе. С увеличением содержания Pt выход ароматических углеводородов падает вследствие значительной интенсификации реакций крекинга и коксообразования. В связи с этим автор [6] приходит к выводу, что в исследованных условиях (применяемый носитель, температура, объемная скорость и пр.) оптимальная концентрация платины в катализаторе равна ~0,8 масс.% или несколько меньше.

Алканы состава C<sub>3</sub>—C<sub>5</sub> в присутствии этого катализатора при 560°С претерпевают целый комплекс превращений [6, 7]: крекинг с образованием метана и других углеводородов меньшей молекулярной массы, чем

у исходного; дегидрирование; дегидроциклодимеризацию с образованием ароматических углеводородов; коксообразование. Выход ароматических углеводородов увеличивается в ряду: пропан < бутан < пентан и составляет соответственно 9—15, 18—22 и 34—37 масс.%. Основным углеводородом ароматического ряда, полученным в результате дегидроциклодимеризации пропана, является бензол [7]; главные ароматические соединения, полученные в результате конверсии бутанов, — ксилолы и толуол, в значительно меньшем количестве обнаружены бензол и ароматические углеводороды состава  $C_9$ — $C_{10}$  [6]. Пентан образует заметные количества толуола и бензола, а также более высокомолекулярные углеводороды, такие как нафталин, инден и другие конденсированные соединения [7].

В работе [6] исследованы зависимость состава продуктов превращения изобутана от времени его контакта с 0,8% Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Как следует из рис. 2, с увеличением времени контакта резко ускоряется процесс дегидрирования с образованием бутенов, количество которых проходит через явно выраженный максимум. Концентрация ароматических соединений в продуктах реакции увеличивается более постепенно. Выход продуктов коксообразования и крекинга возрастает приблизительно линейно с ростом времени контакта. Анализируя формы кривых роста содержания бутенов и ароматических соединений, автор [6] приходит к выводу о консекитивном характере реакции дегидроциклодимеризации изобутана, считая, что бутены являются промежуточными продуктами при образовании ароматических углеводородов. Отмечается также быстрое протекание скелетной изомеризации. При больших временах контакта отношение изобутилены: *n*-бутилен приближается к равновесной величине (0,73 при 560°С). Специальными опытами показано [6], что образующиеся в результате дегидроциклодимеризации изобутана ксилолы и этилбензол при увеличении времени контакта претерпевают деалкилирование, давая толуол и бензол.

Важным фактором, влияющим на глубину дегидроциклодимеризации низших алканов и на состав ароматической части катализата, является кислотность катализатора. Последняя зависит от многих факторов, в том числе от природы и способа приготовления носителя, от состава соединения, содержащего активный компонент, от способа его нанесения, наличия кислых или щелочных добавок и пр. Варьирование некоторых из этих параметров проведено в работе [6]. Увеличение кислотности способствует увеличению выхода ароматических углеводородов.

На сильно кислых катализаторах изобутан и *n*-бутан образуют продукты реакции с очень близким составом ароматических углеводородов. Последнее, по-видимому, обусловлено тем, что более кислый катализатор способствует наибольшему приближению исходной смеси изобутенов и *n*-бутенов к равновесному составу в условиях реакции. Наблюдается определенная зависимость активности катализатора в реакции дегидроциклодимеризации изобутана от кислотности катализатора [6], изменение кислотности отражается на соотношении изобутены: *n*-бутены в реакционной смеси. Кроме того, на слабо кислом катализаторе *n*-бутан образует главным образом этилбензол и стирол, а изобутан — *n*-кисл. В то же время на сильно кислых катализаторах оба алкана  $C_4$  дают продукты с одинаковым составом ароматических углеводородов.

В работе [6] приведены интересные данные о превращениях изобутана в условиях дегидроциклодимеризации над тремя контактами: Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; Pt/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—SiO<sub>2</sub>. В случае двух по-

следних контактов, применявшихся в виде механической смеси 0,8%  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  и «кислотного компонента», наблюдалось заметное (в  $\sim 2$  раза) увеличение выхода ароматических углеводородов и явное уменьшение продуктов дегидрирования бутенов и бутадиенов.

Автор работы [9] высказал и проверил предположение о наличии определенной связи между кислотностью катализатора и его олигомеризующей активностью. При этом полагалось, что димеризация олефинов происходит главным образом на кислотных центрах поверхности. С целью проверки данного предположения над различными кислыми катализаторами, не содержащими металла, пропускался *транс*-бутен-2. Последний в присутствии окиси алюминия и алюмосиликата легко изомеризовался в смесь *цис*-бутена-2 и бутена-1. Часть бутенов превращалась в жидкие продукты, состоящие из линейных и циклических олигомеров, а также из ароматических углеводородов. При этом концентрация последних в катализатах была значительно ниже, чем в случае соответствующих катализаторов, содержащих платину —  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$ .

Следовательно, катализаторы, не содержащие гидрирующе-дегидрирующего компонента, успешно инициируют реакции ароматизации линейных димеров, диспропорционирования полиалкилбензолов, крекинга и др., но все же в заметно меньшей степени, чем соответствующие металлсодержащие контакты. Важная роль кислотности катализатора продемонстрирована при исследовании превращений *транс*-бутена-2 над алюмосиликатом с добавками различных щелочных металлов. С увеличением в катализаторах концентрации натрия скорости реакций дегидроциклодимеризации, скелетной изомеризации олефинов, крекинга и коксообразования заметно уменьшались.

Глубина дегидроциклодимеризации бутана существенно уменьшается в случае разбавления исходного углеводорода водородом. Это, по-видимому, обусловлено значительным ускорением реакции гидрогенолиза; в присутствии  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  при  $560^\circ\text{C}$  за первые десять минут опыта до 85% бутана превращается в метан, а основная масса ароматических углеводородов деметилируется до бензола [6]. В отсутствие водорода при увеличении давления углеводорода в системе в интервале от 1 до 50 атм наблюдается рост скорости дегидроциклодимеризации алкана и в меньшей мере возрастание скорости крекинга. Поскольку в результате реакции дегидроциклодимеризации алканов выделяется много водорода (5 моль  $\text{H}_2$  из 2 моль алкана), рекомендуется исходный алкан разбавлять инертным газом.

До настоящего времени недостаточно разработан вопрос о регенерации катализаторов дегидроциклоолигомеризации низших углеводородов. Относительно высокое коксообразование на этих катализаторах вызывает необходимость регулярных и частых регенераций. По сравнению с  $\text{Pt}$ -катализаторами окисные катализаторы переменной валентности значительно стабильнее при частых регенерациях. В связи с этим представляется целесообразным применять катализаторы, содержащие окислы переходных металлов V—VII групп периодической системы, которые обычно можно многократно регенерировать без существенной потери активности. В работе [8] исследовались окиси V, Mo, Cr, W и Mn, нанесенные на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; наибольшая конверсия *n*-бутана наблюдалась на двух первых.

В работе [8] исследовалось влияние температуры на глубину дегидроциклодимеризации *n*-бутана в присутствии алюмохромового катализатора, приготовленного по способу [26]. Опыты проводились в интервале  $490\text{—}593^\circ\text{C}$ . Наивысший выход ароматических углеводородов

достигнут при 593° С. При этом с возрастанием температуры наблюдалось увеличение выходов метана, этана, этилена, а также кокса. Максимальный выход ароматических углеводородов с учетом рециркуляции углеводородов состава  $C_3$ — $C_5$  наблюдался при 250° С.

Как и в присутствии металлсодержащих катализаторов, большую роль в случае окисных катализаторов играет кислотность носителя. На примере дегидроциклодимеризации *n*-бутана исследована серия алюмохромокалиевых катализаторов (0,1 масс.% К) с различными кислотными носителями [8]. Выход ароматических углеводородов выше на катализаторах, содержащих  $\eta$ - $Al_2O_3$  или фторированную  $Al_2O_3$  (на последнем выход кокса минимальный).

Процесс дегидроциклодимеризации пропана и изобутана на промышленном алюмоплатиновом катализаторе, а также дегидроциклодимеризация пропилена на окиси алюминия различной кислотности подробно изучены в работах [20—25]. Исследовано поведение пропана, пропилен и изобутана на алюмоплатиновом катализаторе [21, 22], пропилен и углеводородов состава  $C_6$  на окиси алюминия [23, 24], изучено влияние пиридина и аммиака на дегидроциклодимеризации пропана и пропилен [20, 23]; наконец, спектральными методами исследованы образцы окиси алюминия различной кислотности [23]. Полученные результаты позволили авторам этих работ высказать ряд обоснованных предположений о механизме реакции дегидроциклодимеризации пропана на алюмоплатиновом катализаторе. В частности, показано, что в условиях импульсного режима в присутствии промышленного алюмоплатинового катализатора в интервале 560—620° С пропан подвергается глубоким превращениям в реакциях крекинга, дегидрирования, ароматизации. При этом выход ароматических углеводородов в зависимости от условий проведения опыта составляет от 0,4 до 17% в расчете на пропущенный пропан.

Полученные данные позволили авторам [21, 22] предположить, что пропилен является промежуточным соединением при дегидроциклодимеризации пропана в ароматические углеводороды. Сходная картина получается при превращениях изобутана. Роль олефинов при ароматизации низших алканов более подробно исследована на примере превращений пропилен. Оказалось, что в присутствии алюмоплатиновых катализаторов пропилен подвергается более глубоким превращениям, чем пропан, особенно в направлении образования ароматических углеводородов.

В работе [25] те же авторы описали каталитические превращения пропанбутановой фракции нефтяного попутного газа в присутствии алюмоплатинового катализатора. Превращение пропанбутановой фракции представляет собой сложный процесс, состоящий из ряда последовательно-параллельных реакций, главные из которых — дегидрирование и крекинг пропана и бутанов. Образовавшиеся в процессе дегидрирования олефины в дальнейшем подвергаются олигомеризации с образованием димеров состава  $C_6$  и  $C_8$ . Образование ароматических углеводородов состава  $C_8$  и  $C_9$ , и в первую очередь бензола и толуола, происходит в результате  $C_6$ -дегидроциклизации линейных олигомеров соответствующего состава и строения. Наряду с этим бензол (и толуол) образуются в результате дегидрирования гомологов с большой молекулярной массой, о чем свидетельствует увеличение концентрации ароматических углеводородов состава  $C_6$ — $C_9$  при росте температуры и времени контакта.

С целью выяснения роли носителя в бифункциональном алюмоплатиновом катализаторе при дегидроциклодимеризации пропана в работах

[23, 24] изучены превращения пропилена на галогенированной и непромотированной галогеном окиси алюминия. Начиная с 250° С и до 475° С, проходит димеризация пропилена, при этом концентрация олефинов состава  $C_6$  возрастает от 3,6 до 16,8%. В интервале 520—620° С пропилен на фторированной окиси алюминия подвергается глубоким превращениям, главное из них — ароматизация.

С возрастанием кислотности катализаторов в ряду  $\gamma-Al_2O_3 < \gamma-Al_2O_3(Cl) < \gamma-Al_2O_3(F)$  общая глубина конверсии пропилена растет и выход ароматических углеводородов увеличивается. Изобутилен в присутствии  $\gamma-Al_2O_3(F)$  в сходных условиях также подвергается глубоким превращениям, преимущественно в сторону образования ароматических углеводородов состава  $C_8$ .

Методом импульсного отравления фторированной окиси алюминия аммиаком или пиридином показано, что оба основания подавляют ароматизацию как пропилена, так и углеводородов состава  $C_6$ . В связи с этим в [23, 24] высказано предположение, что димеризующая, дегидроциклизирующая и дегидрирующая функции окиси алюминия связаны с ее кислотностью. Предполагается, что первой, наиболее медленной, стадией превращения пропилена является его димеризация, которая может протекать на протонных кислотных центрах катализатора по карбоний-ионному механизму или с участием льюисовских центров по радикальному механизму. Дальнейшие превращения димеров проходят, по-видимому, значительно быстрее в сторону образования пяти- и шестичленных циклоолефинов и ароматических углеводородов, а также в направлении крекинга.

В работах [27, 28] исследовалась ароматизация низших олефинов над окисью алюминия, алюмосиликатами и активированным углем. Полученные данные подтвердили, что ароматизация низших олефиновых углеводородов представляет собой сложный процесс, приводящий к образованию не только ароматических углеводородов, но и газообразных и жидких продуктов алифатического и нафтенного рядов. С увеличением числа углеродных атомов в молекуле олефина возрастает конверсия исходного углеводорода и повышается содержание ароматических углеводородов в жидком катализате.

Полученные в присутствии фторированной окиси алюминия данные представлены на рис. 3 и 4. Из приведенных результатов следует, что повышение температуры дегидроциклодимеризации пропилена и изобутилена в присутствии окиси алюминия от 300 до 625° С сопровождается увеличением степени конверсии исходных олефинов; заметное образование ароматических углеводородов происходит только выше 500° С. Наибольшая селективность в отношении ароматических углеводородов достигается при 550—625° С. Увеличение времени контакта сопровождается значительным ростом конверсии исходных олефинов, однако не оказывает заметного влияния на состав жидких продуктов реакции и на ее селективность в отношении ароматизации.

Выше отмечалось, что при исследовании дегидроциклодимеризации бутанов Чичери [6] высказал предположение о консекитивном характере данной реакции. В связи с этим для выяснения роли олефинов в процессе дегидроциклодимеризации алканов в работе [9] в присутствии алюмоплатинового катализатора изучены превращения бутена-2. Установлена более глубокая степень превращения бутена в ароматические углеводороды, чем для бутана в сходных условиях. Продуктами превращения бутена-2 при малых временах контакта являлись главным образом олефины и нафтенны состава  $C_6$ — $C_8$ . При больших временах контакта в продуктах реакции обнаружено относительно большее количество

ароматических углеводородов и значительно меньше нафтен. Такое изменение состава катализата свидетельствует, по мнению автора [9], что дегидроциклодимеризация бутенов действительно протекает через первоначальное образование олефинов и нафтен состава  $C_6-C_8$ .

Рассматривая механизм дегидроциклодимеризации бутанов в присутствии би- и полифункциональных катализаторов, Чичери [10] обсуждает консекитивную схему, состоящую из следующих стадий: 1) дегидрирование алканов до моно- и диолефинов, 2) димеризация олефинов на кислотных центрах, 3) ароматизация ненасыщенных димеров, 4) изомеризация, трансалкилирование и деалкилирование первично получаемых ароматических углеводородов с образованием большого числа алкил- и диалкилбензолов состава  $C_8-C_{10}$ .

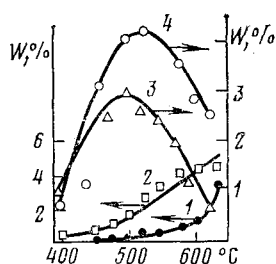


Рис. 3

Рис. 3. Влияние температуры на выход ароматических углеводородов ( $W$ ) при ароматизации  $C_3H_6$  в присутствии  $Al_2O_3 \cdot F$ ; 1 —  $C_6H_6$ , 2 —  $C_6H_5CH_3$ , 3 — ароматические углеводороды  $C_9-C_{11}$ , 4 — ксилолы [28]

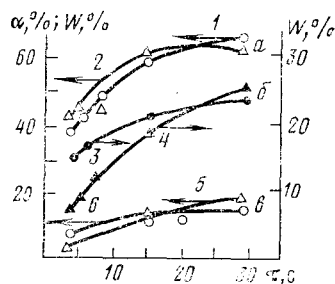
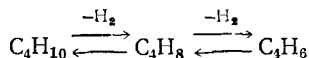


Рис. 4

Рис. 4. Влияние времени контакта на ароматизацию  $C_3H_6$  в присутствии  $Al_2O_3 \cdot F$ ; а — конверсия ( $\alpha$ )  $C_3H_6$ ; б — выход ( $W$ ) ароматических углеводородов на превращенный  $C_3H_6$ ; в — на пропущенный  $C_3H_6$ ; 1, 3, 5 —  $600^\circ$ , 2, 4, 6 —  $550^\circ$  C [28]

Для уточнения деталей протекания первой стадии — образования олефиновых и диолефиновых углеводородов — проведены опыты с бутенами [9]. Скорость ароматизации последних оказалась в 2—2,5 раза выше, чем у бутана; равновесие  $\text{бутен} \rightleftharpoons \text{бутадиен}$  устанавливается очень быстро; крекинг бутенов протекает с меньшей скоростью, а коксообразование с заметно большей, чем у бутана. Высказано предположение, что образование олефиновых и диолефиновых углеводородов протекает на дегидрирующих центрах катализатора:



Вторая стадия — каталитическая димеризация непредельных углеводородов — проходит главным образом на поверхности кислотных центров носителя.

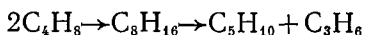
Направление третьей стадии — ароматизации димеризованных олефинов и диолефинов — в первую очередь зависит от условий эксперимента и катализатора. Повышение температуры ускоряет ароматизацию димеров и одновременно благоприятствует деалкилированию. Последнее обуславливает, по-видимому, рост выхода бензола и толуола по сравнению с ароматическими углеводородами состава  $C_9-C_{10}$ . Увеличение времени контакта ведет к росту выхода ароматических углеводородов по сравнению с нафеновыми. При этом с ростом времени кон-



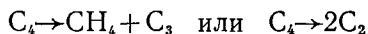
такта, так же как и с повышением температуры, увеличивается вклад реакции деалкилирования с образованием бензола и толуола. Ароматизация димеров протекает во много раз быстрее на дегидрирующих центрах катализатора в сравнении с кислотными центрами. Однако кислотные центры также являются необходимыми, поскольку на них, по мнению автора [9], проходит изомеризация пятичленных нафтенов в шести-членные.

Четвертая стадия — изомеризация, трансалкилирование, деалкилирование первичных ароматических углеводородов — ускоряется, как отмечалось выше, повышением температуры реакции, увеличением времени контакта, наконец, кислотными центрами катализатора. В результате перечисленных реакций катализат *n*-бутана содержит большинство из возможных ароматических углеводородов состава  $C_6$ — $C_{10}$ .

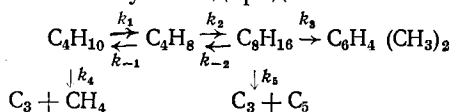
С повышением температуры ускоряются одновременно реакции крекинга и коксообразования. При этом состав продуктов превращения бутана позволил предположить [9], что углеводороды состава  $C_3$  и  $C_5$  образуются из промежуточно полученных димеров  $C_8$  по схеме:



При температуре выше  $500^\circ C$  с заметным выходом протекает непосредственный крекинг бутенов:



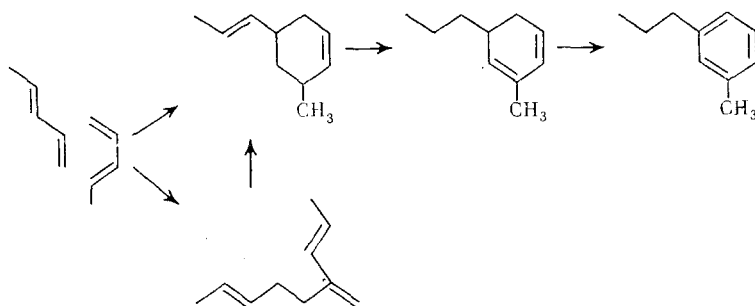
В результате автор [10] предложил следующую общую схему превращения бутанов в ароматические углеводороды:



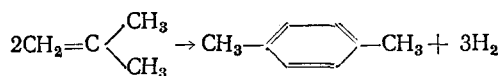
В зависимости от соотношений констант скоростей приведенных реакций будет преобладать то или иное направление. Из полученных данных следует, что наилучший катализатор дегидроциклодимеризации алканов должен обладать следующими свойствами [10]: а) в большей степени ускорять реакцию дегидрирования алканов, чем димеризацию олефинов на кислом компоненте ( $k_1 > k_2$ ); б) проводить ароматизацию димеров на дегидрирующем компоненте значительно быстрее, чем крекинг и быстрее, чем димеризацию на кислом компоненте:  $k_5 \ll k_3 \gg k_{-2}$ ;  $k_3 > k_2$ . В случае дегидроциклодимеризации *n*-пентана также отмечается [7] образование димеров и тримеров. На кривой зависимости выхода ароматических углеводородов от числа атомов углерода видны три максимума — для ароматических углеводородов, содержащих 7, 10 и 15 атомов С (рис. 5).

В работе [29] описана дегидродимеризация пропилена и бутадиена над катализаторами  $MoO_3-SiO_2$  и  $WO_3-SiO_2$ . Эти катализаторы проявили сравнительно высокую активность при ароматизации пропилена. Так, на катализаторе  $MoO_3-SiO_2$  (обработан  $HCl$ ) селективность в отношении ароматических углеводородов состава  $C_6$ — $C_8$  достигла 33% при конверсии пропилена 71,4%.

Несомненный интерес представляют опубликованные недавно работы [30, 31], авторы которых исследовали механизм дегидроциклодимеризации и некоторые другие превращения пиперилена в присутствии модифицированной окиси алюминия. Показано, что пиперилен на  $Al_2O_3 \cdot K_2O$  при  $500^\circ C$  превращается в *n*-амилены, а также в алкенилциклогексены, ароматические углеводороды состава  $C_6$ — $C_9$ , алкенил- и алкилароматические углеводороды состава  $C_{10}$ :



Активность и селективность различных окисных катализаторов в реакции дегидроциклодимеризации изобутилена в *n*-ксилол в неокислительном варианте проведения реакции наиболее подробно изучались японскими исследователями. Так, в работе [32] рассмотрено влияние носителя на кинетику и механизм парафазной дегидроциклодимеризации изобутилена в ксилол над пятиокисью ванадия:



В интервале 600—800 К при атмосферном давлении константа равновесия этого превращения составляет 4,0—5,4, что соответствует равно-

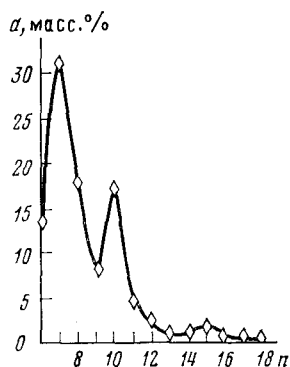


Рис. 5

Рис. 5. Распределение по числу атомов углерода ароматических углеводородов, полученных при дегидроциклодимеризации *n*-пентана на  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  при 560°С и объемной скорости 1,1 ч<sup>-1</sup> [7] ( $\alpha$  — общая ароматизация, *n* — число атомов углерода в ароматических углеводородах)

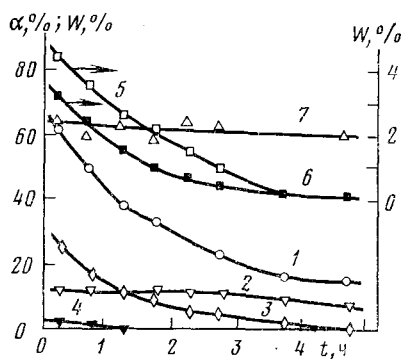


Рис. 6

Рис. 6. Изменение конверсии ( $\alpha$ ) изобутилена (1) и выходов ( $W$ ) *n*-ксилола (2), *m*-ксилола (3), *o*-ксилола (4), бутена-2 (5), бутена-1 (6), а также селективности образования ксилолов (7) в присутствии катализатора  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{Al}_2\text{O}_3$  при 550°С в зависимости от продолжительности опыта [32]

весной конверсии изобутилена в пределах 97—100%, т. е. исследуемая реакция, как уже указывалось выше, не лимитируется термодинамическим равновесием.

Наряду с  $\text{V}_2\text{O}_5$  в качестве активной фазы использовались окислы следующих металлов (М):  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{WO}_3$  и  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , нанесенные на  $\text{Al}_2\text{O}_3$  в атомном соотношении  $\text{M} : \text{Al} \approx 1 : 19$ . В качестве носите-

ТАБЛИЦА 1

Влияние природы носителя на активность и селективность окисных ванадиевых катализаторов [32]

Носитель	Конверсия, %	Селективность, %			Выход, %	
		толуол	<i>n</i> -ксилол	<i>m</i> -ксилол	изооктан	<i>n</i> -бутан
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *	49,4	3,2	22,7	31,8	12,0	4,8
SiO <sub>2</sub>	25,1	4,0	53,4	5,2	6,5	3,5
MgO	10,8	—	73,2	—	3,0	0,8
Уголь	44,7	2,9	36,9	следы	18,8	—
TiO <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	—

\* Селективность по бензолу 0,6%, выход *o*-ксилола — следы.

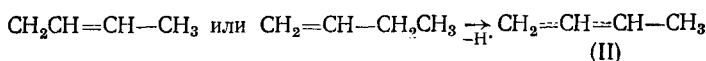
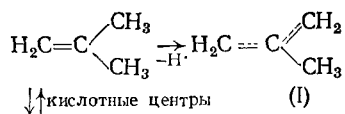
лей кроме Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> использовались также SiO<sub>2</sub>, TiO<sub>2</sub>, MgO и активированный уголь. Данные о влиянии природы носителя на каталитические свойства различных окисных ванадиевых катализаторов в реакции дегидроциклодимеризации изобутилена приведены в табл. 1. При этом наибольшей активностью обладал катализатор V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (при 550° С выход ксилола составлял 27,4% при селективности 54,5%).

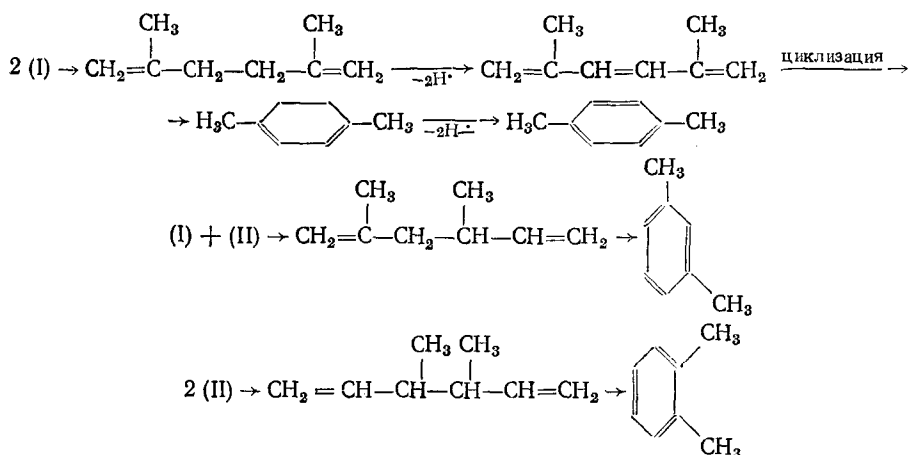
Установлено, что каталитические свойства катализатора V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> быстро менялись во времени (рис. 6). Так, образовавшиеся в первые часы работы *m*- и *o*-ксилолы в дальнейшем исчезают и преобладающим изомером остается *n*-ксилол. Аналогичным образом снижается во времени и выход *n*-бутена, который образуется в результате изомеризации изобутена. При этом селективность ароматизации остается на одном уровне. Совершенно другие результаты получены при испытании V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/MgO: за первые два часа селективность образования ксилола возрастает от 40 до 75% и далее остается на постоянном уровне, конверсия при этом меняется во времени незначительно, оставаясь на уровне 10—15%. Скелетной изомеризации над этим катализатором не происходит, и единственным продуктом реакции является *n*-ксилол.

Исследование перечисленных окисных носителей для V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> позволило разделить их на три группы: а) окислы алюминия и кремния, на которых образуются все ксилолы, а также малые количества бензола и толуола; б) окись магния и активированный уголь, на которых образуется только *n*-ксилол; в) двуокись титана, на основе которой получается неактивный катализатор.

Практическое отсутствие изомеризации ксилолов на образце V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> свидетельствует о том, что образованием *m*- и *o*-ксилолов не обусловлено превращениями *n*-ксилола, а происходит, по-видимому, в результате параллельной реакции изомеризации изобутилена в *n*-бутен и последующей дегидроциклодимеризации последнего.

Авторами [32] предложен механизм реакции дегидроциклодимеризации изобутилена, в соответствии с которым образование *n*-ксилола протекает через 2,5-диметилгексадиен-1,5 на центрах V<sup>3+</sup> без участия кислотных центров; в то же время *m*- и *o*-ксилолы образуются на кислотных центрах через 2,4- и 3,4-диметилгексадиены-1,5.





Образование 2,5-диметилгексадиена-1,5 и *n*-ксилола установлено экспериментально. Предположено, что промежуточными соединениями при образовании *m*- и *o*-ксилолов являются 2-метилгептадиен-1,5 и октадиен-2,6. Найдено, что в присутствии  $\text{V}_2\text{O}_5/\text{MgO}$  кинетический порядок реакции образования *n*-ксилола по исходному изобутилену равен 1,1; величина энергии активации составляет 31,4 кДж/моль. Предположено, что лимитирующей стадией образования *n*-ксилола является, по-видимому, взаимодействие двух адсорбированных изобутильных радикалов (I).

### III. ДЕГИДРОЦИКЛОТРИМЕРИЗАЦИЯ ЭТИЛЕНА И ЭТАНА В БЕНЗОЛ И ДРУГИЕ АРОМАТИЧЕСКИЕ УГЛЕВОДОРОДЫ

Наряду с дегидроциклодимеризацией олефинов и алканов состава  $\text{C}_3-\text{C}_5$  несомненный интерес представляет описанная сравнительно недавно каталитическая реакция дегидроциклотримеризации этилена и этана с образованием бензола и других ароматических углеводородов [11—15, 33—35]. Вначале было показано [11, 12], что циклотримеризация этилена успешно протекает в присутствии  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  в интервале 500—670° С. В дальнейшем при исследовании катализаторов, содержащих другие металлы VIII группы, обнаружено, что родий, рутений, иридий и палладий, нанесенные на окись алюминия (0,5—0,6% металла), тоже успешно проводят эту реакцию. В отличие от  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$  циклотримеризация этилена на этих катализаторах идет при более низких температурах с появлением в продуктах реакции бензола на  $\text{Ru-Ir}$ -катализаторах уже при 450° С и на  $\text{Rh}$ -катализаторе даже при 350° С.

Проведенный термодинамический расчет показал, что циклоолигомеризация низших олефинов, в том числе этилена, может проходить в достаточно широком интервале температур [12]. Действительно, равновесие в системе этилен—бензол в интервале от комнатной температуры до 700° С и выше практически полностью сдвинуто в сторону образования бензола. При этом следует отметить, что с ростом температуры содержание бензола в равновесной смеси несколько уменьшается. Реакция дегидроциклоолигомеризации других низших углеводородов также термодинамически возможна в достаточно широком температурном интервале. Действительно, термодинамическое равновесие в смесях пропилен—бензол при 150—700° С и пропан—бензол при 450—700° С заметно сдвинуто в сторону образования бензола. Таким образом, в указанных интервалах температур реакции циклотримеризации этилена, а

также циклодимеризации пропилена и пропана термодинамически выгодны. Что касается этана, то для его реальной ароматизации необходима температура  $\sim 500^\circ\text{C}$ . Возможность ароматизации этана в присутствии Pt- и Pd-катализаторов продемонстрирована нами экспериментально [35].

В ходе изучения реакции циклотримеризации этилена импульсным микрокаталитическим методом наиболее подробно исследованы различным образом модифицированные алюмоплатиновые катализаторы [12]. Относительно более активным и «низкотемпературным» оказался образец, в ходе приготовления обработанный азотной кислотой. Выход ароматических углеводородов в его присутствии достигал 9—11% в расчете на пропущенный и 10—14% — на прореагировавший этилен. Как

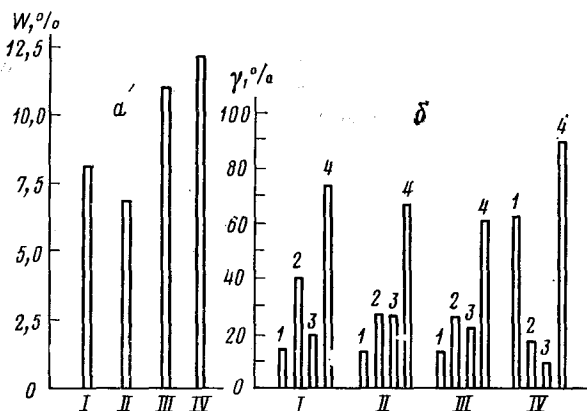


Рис. 7. Сравнение выходов (а) и селективности (б) образования ароматических углеводородов на ряде катализаторов (I —  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{F}$ , II —  $\text{Ru}-\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{F}$ , III —  $\text{Pt}-\text{Al}_2\text{O}_3$  (АП-56), IV —  $\text{Rh}-\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{F}$ ) в реакции циклотримеризации этилена; 1 — бензол, 2 — толуол, 3 — ксилолы; 4 — сумма ароматических углеводородов состава  $\text{C}_6-\text{C}_8$  ( $W$  — суммарный выход катализатора на пропущенный  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\gamma$  — доля ароматических углеводородов в катализате)

отмечалось выше, другие металлы VIII группы, нанесенные на окись алюминия, также проявили каталитическую активность в указанной реакции. В работе [33] приведены результаты, полученные в присутствии Rh-, Ru- и Ir-катализаторов. При этом в ходе подачи первых трех-четырех импульсов этилена наблюдалось повышение активности катализаторов; после определенного периода разработки каталитическая активность в течение нескольких импульсов сохранялась близкой к максимальной и далее постепенно уменьшалась.

В работах [33, 35] показано, что в присутствии катализаторов  $\text{M}/\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $\text{M}=\text{Pt}, \text{Ru}, \text{Pd}, \text{Ir}$ ) в интервале  $550-650^\circ\text{C}$  не только этилен, но и этан претерпевает дегидроциклотримеризацию с образованием бензола и его гомологов. Однако реакция проходит с несколько меньшими степенями превращения, чем в случае этилена.

Приведенные выше данные относятся к исследованию реакции циклотримеризации этилена в условиях импульсного режима. Катализаторы, показавшие сравнительно высокую активность и селективность, изучены также в условиях проточной системы. На рис. 7 приведены данные [14], относящиеся к наиболее интересным алюмометаллическим катализаторам. По активности и селективности наилучшим образом заре-

комендовали себя Rh- и Pt-содержащие катализаторы. Выход ароматических углеводородов в проточной системе в расчете на прореагировавший этилен достигал 18—22%. Обращает на себя внимание присутствие в катализате олефинов состава  $C_3-C_6$ . Следует отметить, что в присутствии Rh-катализатора циклотримеризация протекает при температуре на 80—100 град. ниже, чем на других катализаторах; Rh/ $Al_2O_3$  обладает еще одним важным качеством — он проявляет наиболее высокую селективность в отношении образования бензола.

Как следует из [14] в присутствии катализатора 0,6% Rh/ $Al_2O_3$  содержание бензола в катализате составило 63%, а сумма ароматических углеводородов  $C_6-C_8$  равнялась 91%. Образцы с иным содержанием Rh несколько менее активны и в полтора раза менее селективны в отношении образования бензола. Тем не менее они в 3—8 раз более селективны, чем другие алюмометаллические системы и  $Al_2O_3$ . По-видимому, обсуждаемые отличительные свойства Rh-катализаторов в первую очередь связаны с каталитическими свойствами самого Rh, поскольку хорошо известно, что Rh-содержащие катализаторы широко используются в качестве катализаторов деметилирования алкилбензолов в бензол.

Проявивший относительно высокую каталитическую активность алюмородиевый катализатор исследован методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии [13]. В образце Rh/ $Al_2O_3$ , содержащем 3,5 масс.% Rh, изучено состояние металла в зависимости от условий предварительной обработки и протекания каталитической реакции. Установлено, что спектральные характеристики Rh в исходных невосстановленных образцах и в катализаторах после окислительной регенерации соответствуют состоянию  $Rh^{+3}$ . В последнем случае наблюдалось значительное уширение линий, что, по-видимому, указывает на более сильное взаимодействие Rh с носителем.

При обработке катализатора водородом, а также в углеводородной среде  $Rh^{+3}$  практически полностью восстанавливается до  $Rh^0$ . Этот переход сопровождается сдвигом спектра в сторону меньших энергий на 3 эВ. Отмечается также, что спектр восстановленного Rh несколько уширен по сравнению со спектром металлической фольги. Важным фактом является обнаруженное в системе Rh— $Al_2O_3$  возникновение положительного заряда, появляющегося при взаимодействии катализатора с этиленом и продуктами его превращений. Обнаружено, что под воздействием реакционной среды Rh-катализатор разрабатывается в реакции дегидроциклотримеризации этилена, при этом изменяется также электронное состояние Rh. В ходе разработки катализатора на кластерах Rh возникает положительный заряд (формально Rh переходит в состояние окисления +1); последующее уменьшение каталитической активности сопровождается возвратом родия к состоянию, близкому к  $Rh^0$ .

Сопоставление результатов, приведенных выше, с литературными данными позволило предположить, что в определенных условиях этилен может превращаться в ароматические углеводороды не только в присутствии алюмометаллических катализаторов, но и на самой окиси алюминия. Действительно, экспериментальные данные [33] подтвердили это предположение. Опыты, проведенные на различных образцах  $\gamma-Al_2O_3$  с разной удельной поверхностью, а также содержащих и не содержащих галоген, показали, что циклотримеризация этилена успешно протекает в интервале 500—650° С. При этом на катализаторах с большей кислотностью выход ароматических углеводородов заметно больше, что согласуется с данными работы [23], посвященной ароматизации пропи-

лена в присутствии окиси алюминия. Кроме ароматических углеводородов в катализате этилена обнаружены значительные количества ( $>25\%$ ) непредельных алифатических углеводородов состава  $C_3-C_6$ . Этот факт является важным для понимания механизма циклоолигомеризации этилена в присутствии окиси алюминия и названных выше металлоокисных катализаторов. Исследования, проведенные с различными образцами окиси алюминия, не содержащей металла, показали, что в условиях проточной системы наилучшие результаты получаются при  $550^\circ\text{C}$  на образце  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , содержащем  $3,4\%$  F, с величиной поверхности  $180\text{ м}^2/\text{г}$  [33].

Особого внимания заслуживают вопросы стабильности и регенерации катализаторов циклотримеризации этилена. В работе [14] предпринята попытка получить некоторые данные по стабильности катализаторов в проточной системе и определить условия их регенерации. Обнаружено, что двухчасовая обработка катализатора воздухом  $400-450^\circ\text{C}$  регенерирует его первоначальную активность и селективность. Катализатор, периодически обрабатываемый таким способом, через  $4-5$  ч работы сохраняет начальную активность в течение  $20-30$  ч. Однако при этом отмечается, что не все изученные катализаторы достаточно стабильны. Так, наиболее стабильными являются  $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ , сама же  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$  значительно менее стабильны и несколько менее активны после регенерации. Механизм регенерации катализаторов циклотримеризации этилена пока неясен, однако в согласии с [14, 36] можно полагать, что процесс регенерации алюмометаллических катализаторов воздухом заключается в выжигании и удалении с их активной поверхности углеродистых отложений, образовавшихся на катализаторе в ходе контактирования этилена при  $450-550^\circ\text{C}$ . Не исключается, однако, что регенерация металлоокисного катализатора воздухом связана также с изменением валентного состояния активной металлической фазы.

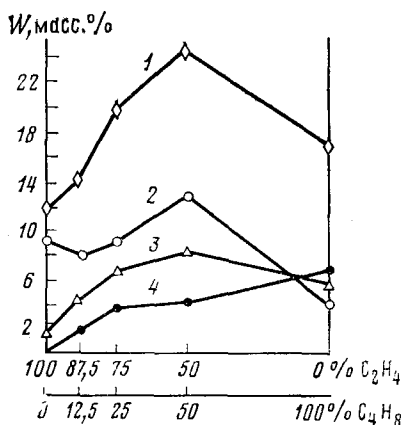
Механизм образования ароматических углеводородов из этилена, по-видимому, достаточно сложен. Один из возможных вариантов — двумерная трехмолекулярная реакция на поверхности катализатора, когда из трех молекул этилена образуется одна молекула бензола. Альтернативой является путь, при котором образованию ароматических углеводородов предшествует ряд предварительных стадий, и реакция циклотримеризации — сложный консекитивный процесс. Окончательно ответить на эти вопросы в настоящее время еще не представляется возможным, хотя полученные данные уже сейчас достаточно определенно свидетельствуют в пользу второго пути.

Первое указание на ход реакции дает рассмотрение совокупности указанных ранее продуктов, образующихся в ходе циклотримеризации этилена. Практически во всех катализатах присутствуют пропилен и алифатические углеводороды состава  $C_4-C_6$ ; при этом количество последних возрастает с ростом температуры и с увеличением времени контакта, что особенно заметно при переходе от импульсной к проточной системе. Специально проведенные серии опытов с исходным пропиленом показали, что пропилен — один из возможных промежуточных продуктов при ароматизации этилена. Выход ароматических углеводородов при замене этилена на пропилен при прочих равных условиях возрос в  $\sim 1,5$  раза [12]. Еще более отчетливая картина получена при исследовании циклоолигомеризации смесей этилена с бутиленом (рис. 8), содержащих  $0; 12,5; 25; 50$  и  $100\%$   $C_4H_8$ ; катализатор — платина на фторированной окиси алюминия.

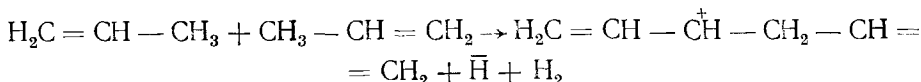
Как видно из рис. 8, сначала при частичной замене этилена на бутилена наблюдается значительный рост выхода ароматических углеводородов, в первую очередь бензола и толуола. Это указывает на то, что образование бутилена является, по-видимому, промежуточной стадией в процессе циклотримеризации этилена. Данному предположению соответствует экстремальная зависимость выходов бензола и толуола от состава реагирующего газа. Можно полагать, что при значительном преобладании в исходной газовой смеси бутилена он превращается главным образом в ксилолы и в более высокомолекулярные углеводороды.

Таким образом, полученные данные свидетельствуют в пользу гипотезы о предварительной линейной олигомеризации этилена с образо-

Рис. 8. Результаты де-гидроциклоолигомеризации этилена, бутилена и их смесей на 0,6% Pt/ $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{F}$  при 559° С; 1 — суммарный выход ( $W$ ) ароматических углеводородов  $\text{C}_6$ — $\text{C}_8$ , 2 — бензол, 3 — толуол, 4 — ксилолы



ванием фрагментов  $\text{C}_6$  и выше, за которой следуют их циклизация и ароматизация. В пользу предлагаемой схемы циклотримеризации этилена свидетельствуют также результаты, полученные независимым путем при изучении взаимодействия углеводородов различного строения на поверхности фторированной  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с помощью спектров диффузного отражения [37]. В работе применялась  $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{F}$ , которая была использована нами ранее как самостоятельный катализатор и как носитель для различных алюмометаллических катализаторов ( $\text{M} = \text{Pt}, \text{Rh}$  и другие) в реакции циклотримеризации этилена. Характер спектров, в частности появление полосы в области 354 нм, дает основание для предположения об образовании на окиси алюминия поверхностных соединений с сопряженными двойными связями. Это предположение согласуется с известными из литературы фактами димеризации низших олефинов на поверхности  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с одновременным выделением водорода [38]. Приведенные данные можно объяснить образованием на поверхности линейного диенильного иона карбония; например в случае пропилена:



На основании приведенных результатов можно сделать вывод, что на поверхности  $\text{Al}_2\text{O}_3$  и тем более алюмометаллических катализаторов протекают линейная и циклическая олигомеризации низших олефинов, предшествующие их ароматизации. Согласно этой концепции можно полагать, что циклотримеризация этилена представляет собой ряд после-



довательных превращений; одним из них является образование бутилена, а также пропилена, которые далее вступают в реакции олигомеризации, содимеризации,  $C_5$ - и  $C_6$ -циклизации, крекинга, диспропорционирования и пр. Наряду с этим следует подчеркнуть, что все указанные доводы в пользу консекутивного механизма циклотримеризации этилена не исключают и других маршрутов протекания реакции, вносящих, по-видимому, в изученных нами условиях меньший вклад в общий процесс ароматизации этилена. В качестве возможных параллельных маршрутов можно указать на  $C_6$ -дегидроциклизацию длинноцепных олигомеров этилена, образующихся в ходе реакции, а также на уже упомянутое выше трехмолекулярное каталитическое образование бензола из этилена.

Образовавшиеся при циклотримеризации этилена бензол и его гомологи в зависимости от условий опыта (и в первую очередь от применяемого катализатора) могут претерпевать дальнейшие превращения. Например, часть обнаруженных в катализате толуола и ксилолов получается путем метилирования бензола. Последний в свою очередь может получаться путем каталитического деметилирования толуола и ксилолов. В работе [13] такая возможность проверена в присутствии Pt- и Rh-катализаторов, а также  $Al_2O_3 \cdot F$  и подтверждена экспериментально.

Наряду с этим можно высказать некоторые соображения и о катализаторах циклотримеризации. Наилучшими, как было показано выше, проявили себя алюмометаллические катализаторы, в первую очередь содержащие Pt и Rh. Полученные данные, в частности факт осуществления реакции циклотримеризации на поверхности самой окиси алюминия, свидетельствуют о существенном влиянии носителя на протекание определенных стадий реакции. Действительно, на основании исследований как каталитических свойств  $Al_2O_3$ , так и спектральных, можно полагать, что ди- и олигомеризация низших олефинов протекают главным образом на кислых центрах окиси алюминия. По-видимому, эти же центры ответственны за изомеризацию, полимеризацию, а возможно, частично и за коксообразование.

Известно, что при введении фтора в  $Al_2O_3$  увеличивается ее каталитическая активность в целом ряде реакций, что, как правило, связывают с появлением на поверхности  $Al_2O_3$  сильных протонных центров [39]. Известно также, что  $Al_2O_3$  (особенно «кислая») проявляет заметную каталитическую активность при циклизации олефинов и диенов с образованием соответствующих цикланов и цикленов. Кроме того,  $Al_2O_3$  является и дегидрирующим агентом, правда, относительно слабым. Процесс дегидрирования на  $Al_2O_3$  связан, по-видимому, уже с ее апротонными центрами, способными к отрыву H-радикалов от молекулы углеводорода. Образующиеся при последовательном дегидрировании триены могут претерпевать далее уже термическую циклизацию.

Вместе с тем главным дегидрирующим компонентом в применяемых алюмометаллических катализаторах является, безусловно, металл, в первую очередь Pt. Очевидно, что на металлических центрах проходит интенсивное дегидрирование олефинов в диены и цикленов в ароматические углеводороды. Кроме того, металлические центры катализатора способствуют более глубокому и более селективному протеканию дегидроциклизации. Введение металла (Pt и особенно Rh) в состав катализатора увеличивает гидрокрекирующие свойства последнего. По-видимому, именно за счет этого (образование более мелких «осколков» в алифатическом ряду, деалкилирование алкил- и полиалкилбензолов в ряду ароматических углеводородов) заметно возрастает селективность протекания реакции в направлении образования бензола и толуола.

#### IV. ОКИСЛИТЕЛЬНАЯ ДЕГИДРОЦИКЛОДИМЕРИЗАЦИЯ НИЗШИХ ОЛЕФИНОВ И АЛКАНОВ

В настоящем разделе рассмотрен второй вид дегидроароматизации низших олефинов и алканов— окислительный вариант с участием кислорода воздуха или кислорода, входящего в состав катализатора. В качестве катализаторов окислительной дегидроароматизации олефинов в присутствии кислорода используются различные соединения, в частности фосфорнокислый, мышьяковистый и сурьмянистый висмут, а также бинарная смесь окислов  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{SnO}_2$  [40—42]. Вместо последнего окисла могут быть использованы также окислы магния, титана, хрома, марганца, железа, кобальта, никеля, меди, цинка, мышьяка, циркония, ниобия, серебра, кремния и свинца [41—43]. В качестве промоторов применяют соединения щелочных металлов в виде окислов, гидроокисей или солей слабых кислот. Указанные выше окислы могут быть использованы также в виде нанесенных катализаторов; при этом в качестве носителей служат окись алюминия, карборунд, окись кремния, пемза, графит и др.

При каталитической окислительной дегидроароматизации олефинов с участием кислорода в интервале  $300\text{--}600^\circ\text{C}$  образуются кислородсодержащие и ароматические соединения. При этом пропилен превращается в акролеин и бензол; наряду с ним образуются и  $\text{CO}_2$ , а также небольшие количества  $\text{CO}$ , ацетальдегида и гексадиена-1,5. Бутилен образует 2,5-диметилгексадиен-1,5,  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$ ; изобутилен и бутадиев превращаются главным образом в *n*-кислол.

Реакции окислительной дегидродимеризации и ароматизации успешно осуществляются не только в случае взаимодействия с олефинами, но и с их функциональными производными, в частности с галогеналкенами, непредельными аминами, цианидами, спиртами [44]. Обсуждаемые реакции могут протекать как в окислительной, так и в восстановительной среде. Обычно процесс проводят в восстановительной среде тогда, когда целевыми продуктами являются димеры олефинов. Отметим, что с увеличением парциального давления кислорода в смеси реагирующих соединений селективность образования линейных и циклических димеров олефинов заметно снижается.

В работе [41] исследована дегидроароматизация пропилена в присутствии фосфатов различных металлов. В табл. 2 представлены результаты этих опытов, проведенных при  $500^\circ\text{C}$  со смесью 9% пропилена и 18% кислорода. Из данных табл. 2 видно, что активности разных фосфатов сильно отличаются друг от друга. При этом наибольшие конверсии пропилена получены в присутствии ионов  $\text{Bi}^{3+}$ . Наибольший выход ароматических углеводородов достигнут при соотношении  $\text{Bi}:\text{P}=2:1$ ; при  $500^\circ\text{C}$  и соотношении кислород:пропилен  $\approx 2:1$  в бензол превращается  $\sim 36\%$  пропилена.

Различные температуры и катализаторы по-разному влияют на селективность протекания реакции. Так, при  $300\text{--}450^\circ\text{C}$  на мышьяковистом и на основном сульфате висмута пропилен образует главным образом акролеин, а в интервале  $400\text{--}550^\circ\text{C}$  образуется больше бензола. Относительно высокой селективностью в отношении образования бензола обладают фосфат, мышьяковистый и сурьмянистый висмут, а также титанат и сульфат висмута, в то время как молибдат висмута более селективен в реакции превращения пропилена в акролеин.

При окислительной дегидроароматизации пропилена существенным образом сказывается влияние основных промоторов на каталитические свойства окиси олова. Так, окислы, обладающие основными свойствами

ТАБЛИЦА 2

**Результаты превращения пропилена на катализаторах  
из фосфатов различных металлов [41]**

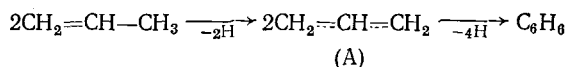
Катализаторы	Конверсия (%) пропилена с образованием:		
	CO <sub>2</sub>	C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> O	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
Ca <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	17,1	0	0
CrPO <sub>4</sub>	5,2	0	0
FePO <sub>4</sub>	31,9	8,5	0
Co <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	4,8	0	0
Ni <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	1,7	0,2	0
Cu <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	39,6	5,1	0
Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	4,6	0,2	0
CePO <sub>3</sub>	2,5	0,4	0
BiPO <sub>4</sub> *	51,0	5,7	23,1
BiPO <sub>4</sub> **	19,3	19,2	4,5
2Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	45,0	0	35,4

\* Получен при высокой температуре.

\*\* Тип монацита.

ми, позволяют увеличить выход бензола, в то время как модифицирование катализатора кислотными окислами благоприятствует образованию акролеина при одновременном падении общей активности. Влияние различных окисных добавок на каталитическую активность окиси олова при окислительной дегидроароматизации пропилена при 550° С исследовано в работе [41].

Изучение бинарных окисных систем, таких как Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> и Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>+TiO<sub>2</sub> показало [41], что слабокислотные катализаторы способствуют образованию бензола. В то же время сильно кислые катализаторы промотируют образование акролеина; к последним относятся, например, молибдат висмута. Для висмут-фосфатной каталитической системы предложена следующая схема реакции ароматизации пропилена [40]:



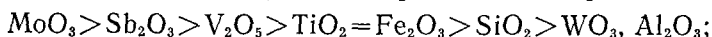
Здесь (A) — π-аллильный промежуточный комплекс. Реальность такого механизма согласуется с данными [45—47], согласно которым акролеин и гексадиен-1,5 (из пропилена на окисном Bi—P-катализаторе, Cu<sub>2</sub>O и Ag) также образуются через π-аллильный промежуточный комплекс, адсорбированный на поверхности указанных катализаторов.

Исследованию окислительной дегидроароматизации и димеризации пропилена посвящены также работы [48, 49]. В [48] приведены условия димеризации и ароматизации пропилена и изобутилена в присутствии катализатора In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/пемза в интервале 440—550° С. В [49] показано, что протекание дегидродимеризации пропилена в диаллил на окислах свинца зависит от состава реакционной смеси и идет в восстановительной среде. Окислы свинца в восстановительной среде работают нестабильно, восстанавливаясь во время опыта. Восстановление окисла положительно сказывается на селективности процесса. Наибольшей селективностью обладает катализатор, состоящий в стационарном состоянии из PbO и металлического свинца.

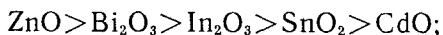
В работах [43, 50] окислы металлов, исследованные при окислительных превращениях низших олефинов, разделены на четыре условные

группы. Ниже они представлены в виде рядов по уменьшающейся активности:

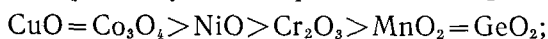
1) окислы, благоприятствующие образованию акролеина:



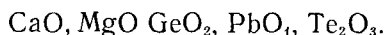
2) окислы, благоприятствующие образованию бензола или гексадиена-1,5:



3) окислы, благоприятствующие образованию  $\text{CO}_2$ :



4) окислы, слабо благоприятствующие образованию  $\text{CO}_2$ :



В рамках этой классификации было замечено, что большинство окислов первой и второй групп — полупроводники *n*-типа, в то время как окислы третьей группы — полупроводники *p*-типа.

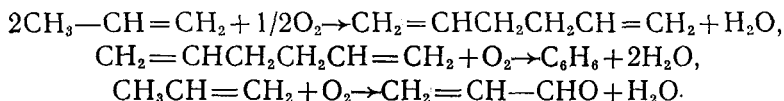
Катализатор  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—Al}_2\text{O}_3$  при  $540^\circ\text{C}$  проводит главным образом линейную димеризацию пропилена и изобутилена; добавление к указанному катализатору  $\text{Cr}_2\text{O}_3\text{—Al}_2\text{O}_3$  способствует дегидроциклизации первично образовавшихся димеров с образованием ароматических углеводородов. Описана также окислительная дегидроциклодимеризация пропилена в бензол на следующих катализаторах:  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—ZnO}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{—WO}_3$  и  $\text{Bi}(\text{SnO}_3)_3$ . При этом предполагается [43], что промежуточными продуктами реакции являются гексадиен-1,5 и циклогексадиен-1,3.

В работах Тримма и сотр. [51—53] описаны превращения пропилена и изобутилена в присутствии окислов индия и таллия. Пропилен на указанных катализаторах превращается в акролеин, гексадиен-1,5, бензол и углекислый газ; из изобутилена образуются метакролеин, 2,5-диметилгексадиен-1,5, *n*-ксилол, бензол, толуол, следы *o*- и *m*-ксилолов, а также углекислый газ. По мнению авторов [51—53], бензол и толуол являются вторичными продуктами превращения ксилолов. Селективность образования ароматических углеводородов при повышении температуры от  $480$  до  $530^\circ\text{C}$  практически не изменялась; в то же время селективность образования 2,5-диметилгексадиена при этом заметно увеличилась. Выход ароматических углеводородов может быть увеличен путем модификации катализатора приведенными выше окислами индия и таллия или циклизацией первично образующегося диена в дополнительном реакторе в присутствии дегидроциклизирующего катализатора, например окиси хрома.

Исследование превращений пропилена и изобутилена в присутствии окиси индия в интервале  $420\text{—}500^\circ\text{C}$  при различных соотношениях исходного олефина и кислорода показало [52, 53], что распределение продуктов реакции существенным образом зависит от соотношения углеводорода и кислорода. Максимальный выход бензола и гексадиена из пропилена достигается при мольном отношении  $\text{O}_2 : \text{C}_3\text{H}_6 \approx 0,2 \div 0,3$ . Предполагается, что образование гексадиена-1,5 возможно как на поверхности катализатора, так и в газовой фазе при более высокой температуре. Установлено ингибирующее влияние акролеина и гексадиена на протекание реакции дегидроциклодимеризации, в то время как бензол не оказывает заметного влияния на превращения пропилена. Эти факты свидетельствуют в пользу того, что адсорбция пропилена, акролеина и гексадиена происходит, по-видимому, на центрах одного типа, в то время как дегидроциклизация гексадиена в бензол — на центрах

другого типа [54]. Показано [52, 53], что в случае изобутилена толуол и бензол являются продуктами последующих превращений диметилгексадиена и *n*-ксилола. Исследована кинетика процессов образования диена и *n*-ксилола в интервале 460—495° С; получены практически совпадающие величины энергии активации, равные 126—130 кДж/моль.

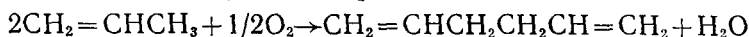
В работе [52] экспериментально установлено, что гексадиен и акролеин являются первичными продуктами реакции при образовании соответственно бензола и двуокиси углерода из пропилена. По мнению авторов [52], наблюдаемые реакции могут быть описаны в целом следующими стехиометрическими уравнениями:



Окислительная дегидродимеризация изобутилена в присутствии окиси индия протекает в соответствии с данными [53] с образованием промежуточного  $\pi$ -аллильного комплекса, который димеризуется в диолефин с последующей циклизацией и ароматизацией.

Окислительная димеризация пропилена в присутствии окиси висмута без подачи кислорода в реакционную смесь исследована в работе [55]. В качестве сырья использовали смесь пропилена с азотом при молярном соотношении 2 : 1; температура опытов 475—560° С. Повышение температуры влечет за собой уменьшение селективности по гексадиену-1,5 и рост селективности по бензолу и CO<sub>2</sub>. В работе [56] рассмотрены гипотетические пути образования гексадиена-1,5 и акролеина из пропилена с использованием окиси и молибдата висмута как окислителей. Авторы пришли к выводу, что окись висмута образует поверхностные комплексы с пропиленом, которые далее распадаются на гексадиен-1,5 и соединения висмута.

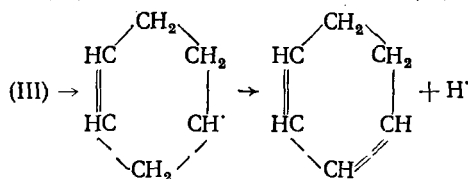
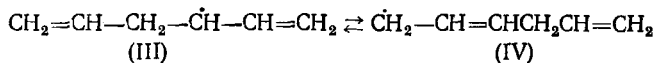
В работе [55] предполагается, что происходит прямое взаимодействие пропилена с кислородом кристаллической решетки окисла; при этом образуется вода, а окисел восстанавливается до металла. Суммарное уравнение выглядит следующим образом:



или

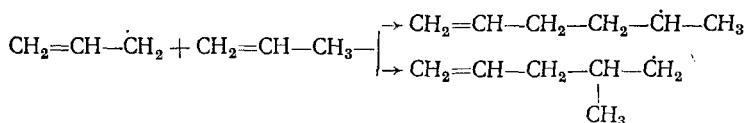


По мнению авторов [55], первая стадия заключается в образовании аллильного радикала состава C<sub>3</sub>, который далее взаимодействует с кислородом решетки уже в адсорбированном состоянии; последующий этап дегидроциклизации гексадиена-1,5 в циклодиен проходит с образованием радикала состава C<sub>6</sub>, который существует в формах (III) и (IV).



Вместе с тем рассматривается и альтернативный путь образования гексадиена-1,5, учитывающий возможность возникновения аллильных радикалов при пиролизе пропилена. При этом возможны два варианта:

а) взаимодействие двух аллильных радикалов на поверхности или в газовой фазе с образованием гексадиена-1,5 ( $2\text{CH}_2=\text{CH}-\dot{\text{C}}\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$ ) и б) взаимодействие аллильного радикала с пропиленом с потерей атома водорода и образованием *n*- или *изо*-гексенильного радикалов, которые далее циклизуются в метилциклопентен:



Анализ продуктов реакции позволил авторам [55] исключить из рассмотрения последний вариант образования гексадиена-1,5, где аллильный радикал соединяется непосредственно с пропиленом.

В работе [57] проведено рентгеноструктурное исследование катализаторов окислительной дегидроароматизации низших олефинов (фосфаты висмута) после восстановления их пропиленом. Основные продукты превращения пропилена на этих катализаторах такие же, как и в случае его конверсии в присутствии кислорода; бензол получался с выходом ~20%. Исследование катализаторов показало, что образцы после проведенного восстановления представляют собой смесь металлического висмута и фосфата висмута ( $\text{BiPO}_4$ ).

Недавно описаны [58, 59] окислительная дегидродимеризация и ароматизация пропилена в присутствии индивидуальных окислов  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и бинарной окисной системы  $\text{SnO}_2-\text{Bi}_2\text{O}_3$ . Работа проводилась в отсутствие кислорода в газовой фазе; окислительные превращения углеводородов проходили за счет кислорода окислов. Установлено, что  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  ведет окислительную димеризацию пропилена в гексадиен с низкой конверсией, но с достаточно высокой селективностью. В то же время  $\text{SnO}_2$  проявляет заметную каталитическую активность в реакциях окислительной димеризации пропилена в гексадиен и последующей дегидроциклизации гексадиена в бензол на начальной стадии восстановления поверхности окисла. Добавление небольших количеств одного окисла к другому приводит к увеличению окислительной способности катализатора.

Наилучшими окислительными свойствами в реакциях дегидродимеризации и ароматизации пропилена обладает смешанный окисел с отношением  $\text{Bi} : \text{Sn} \approx 1 : 1$ . В согласии с механизмом димеризации пропилена в присутствии  $\text{In}_2\text{O}_3$  авторы [52], основываясь на полученных ими экспериментальных результатах, обсуждают подобный механизм окислительной димеризации пропилена на поверхности  $\text{SnO}_2$ .

В работе [20] приведены результаты исследования окислительной конверсии пропилена на ряде индивидуальных окислов (окислы  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{Co}$ ,  $\text{Cd}$ ,  $\text{Zn}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Sb}$ ,  $\text{Sn}$ ,  $\text{In}$ ,  $\text{Bi}$ ) и некоторых их бинарных смесях, а также на окисных системах, промотированных соединениями щелочных металлов и аммиаком. Все перечисленные окислы, за исключением  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$  и  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , обладают высокой селективностью в реакции глубокого окисления пропилена; при этом окислы  $\text{Cu}$ ,  $\text{Ni}$ ,  $\text{V}$ ,  $\text{Co}$  и  $\text{Fe}$  проводят в изученных условиях эту реакцию со 100%-ной глубиной. На окислах кадмия и сурьмы наряду с образованием  $\text{CO}$  и  $\text{CO}_2$  наблюдается дегидродимеризация пропилена в диаллил, а на окиси индия, как отмечалось выше,— дегидроароматизация в бензол. Окислы  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  и  $\text{SnO}_2$  активны в обеих реакциях.

При исследовании промотирующего влияния аммиака и соединений щелочных металлов на активность висмут-никелевого катализатора

показано, что основные добавки заметно подавляют реакции глубокого окисления и повышают селективность образования бензола и гексадиена-1,5. Наибольшая селективность по бензолу наблюдается при промотировании катализатора соединениями натрия и рубидия, а по гексадиену-1,5 — лития и калия. Аммиак практически не влияет на концентрацию бензола и гексадиена-1,5 в катализате, но заметно способствует возрастанию селективности их образования, которая растет с ростом количества аммиака в зоне реакции при одновременном уменьшении количеств окиси и двуокиси углерода (рис. 9).

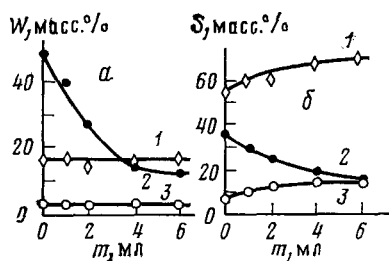


Рис. 9. а — влияние дозы  $\text{NH}_3(m)$  на состав продуктов ( $W$ ) превращения пропилена; б — селективность ( $S$ ) процесса на системе Bi—Ni при  $560^\circ\text{C}$ ; 1 — бензол, 2 —  $\text{CO} + \text{CO}_2$ , 3 — гексадиен-1,3 [20]

Таким образом из приведенных выше данных следует, что в области окислительной димеризации и ароматизации олефинов состава  $\text{C}_3\text{—C}_4$  наиболее подробно и полно исследованы превращения пропилена и изобутилена на окислах индия и висмута, выявлена высокая активность бинарных окисных катализаторов. Значительно менее подробно изучены окислительная конверсия олефинов в условиях восстановительной среды, влияние промотирующих добавок на изменение активности и селективности действия катализаторов, механизм действия промоторов.

\* \*  
\*

Во время подготовки обзора к печати в литературе появился цикл статей зарубежных [60—65] и отечественных [66—70] исследователей, посвященных ароматизации углеводородов (в том числе низших) в присутствии высококремнистых цеолитов семейства ZSM. Последние, обладая высокой активностью и селективностью в указанном процессе, являются новым перспективным поколением цеолитсодержащих катализаторов превращений углеводородов и ряда их функциональных производных.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Маслянский Г. Н., Цыркин Е. Б., Рабинович Г. Л. Химия и технология топлив и масел, 1977, № 11, с. 36.
2. Fick J. E. Hydrocarbon Processing, 1976, № 7, p. 50.
3. Ponder T. C. Ibid., 1977, № 6, p. 19.
4. Маслянский Г. Н., Велтистова М. В. Ж. общ. химии, 1946, т. 16, с. 2132.
5. Рапопорт И. Б., Флид Р. М., Лис К. ДАН СССР, 1957, т. 116, с. 244.
6. Csicsery S. M. J. Catal., 1970, v. 17, p. 207.
7. Csicsery S. M. Ibid., 1970, v. 17, p. 216.
8. Csicsery S. M. Ibid., 1970, v. 17, p. 315.
9. Csicsery S. M. Ibid., 1970, v. 17, p. 323.
10. Csicsery S. M. Ibid., 1970, v. 18, p. 30.
11. Брагин О. В., Преображенский А. В., Либман А. Л. Изв. АН СССР, сер. хим. 1974, с. 1205.
12. Брагин О. В., Преображенский А. В., Либман А. Л. Там же, 1974, с. 2751.
13. Bragin O. V., Vasina T. V., Preobrazhensky A. V., Liberman A. L. In: New Approach to Catalysis. Preprints of Papers for the Fourth Japan-Soviet Catalysis Seminar. Tokyo, 1977, prepr. 19.

14. Брагин О. В., Васина Т. В., Преображенский А. В., Лутовинова В. Н., Либерман А. Л. Изв. АН СССР, сер. хим., 1977, с. 2282.
15. Брагин О. В., Преображенский А. В., Васина Т. В., Ерохина К. Д. Там же, 1978, с. 2061.
16. Анцус Л. И., Петров А. Д. Нефтехимия, 1962, т. 2, с. 28.
17. Анцус Л. И., Петров А. Д., Шеулина О. И. Изв. АН СССР, сер. хим., 1964, с. 1866.
18. Ерофеев Б. В., Исагулянц Г. В., Урбанович И. И. Изв. АН БССР, сер. хим., 1967, с. 28.
19. Каржев В. И., Шаволина Н. В., Злотников В. З. Нефтехимия, 1968, т. 8, с. 46.
20. Усов Ю. Н., Болотов И. М., Кувшинова Н. И., Китаев В. И. Там же, 1975, т. 15, с. 242.
21. Усов Ю. Н., Кувшинова Н. И., Болотов И. М. Изв. вузов, сер. нефть и газ, 1975, № 2, с. 59.
22. Усов Ю. Н., Болотов И. М., Кувшинова Н. И. В сб.: Каталитические превращения углеводородов. Иркутск, 1976, с. 191.
23. Болотов И. М., Усов Ю. Н., Кувшинова Н. И. В сб.: Всесоюзн. конф. по механизму гетерогенно-каталитических реакций. М., 1974, препринт № 113.
24. Болотов И. М., Усов Ю. Н., Кувшинова Н. И. В сб.: Превращения углеводородов на кислотно-основных гетерогенных катализаторах. Труды Всесоюзн. конф., Грозный, 1977, с. 143.
25. Усов Ю. Н., Кувшинова Н. И., Болотов И. М. Изв. вузов, сер. хим. и хим. технол., 1975, т. 18, с. 457.
26. Pines H., Haag W. O. J. Am. Chem. Soc., 1960, v. 82, p. 2471.
27. Кондратьев Д. А., Бондаренко Т. Н., Дергачев А. А., Савостьянов Е. Н. Изв. АН СССР, сер. хим., 1976, с. 1068.
28. Кондратьев Д. А., Бондаренко Т. Н., Дергачев А. А., Савостьянов Е. Н. Там же, 1978, с. 628.
29. Janowski F., Sophianos A., Wolf F. React. Kinet. Catal. Letters, 1978, v. 8, p. 443.
30. Гитис К. М., Каденцев В. И., Розенгарт М. И., Мокринская О. И. Изв. АН СССР, сер. хим., 1978, с. 633.
31. Исагулянц Г. В., Розенгарт М. И., Гитис К. М., Грейш А. А., Коваленко Л. И., Антонова С. Ю., Колпакова Н. И. В сб.: Всесоюзн. конф. по механизму каталитических реакций. М.: Наука, 1978, т. 2, с. 75.
32. Akimoto M., Echigoa E., Okada M., Tomatsu Y. In: Proc. VI Int. Congr. on Catalysis, London, 1976, v. 2, p. 872.
33. Брагин О. В., Преображенский А. В., Васина Т. В., Либерман А. Л. Изв. АН СССР, сер. хим., 1975, с. 1649.
34. Васина Т. В., Преображенский А. В., Энгельс З., Вилде М., Зайдман Н. М., Брагин О. В. В сб.: Нанесенные металлические катализаторы превращения углеводородов. Труды Всесоюзн. конф. Новосибирск, 1978, с. 291.
35. Брагин О. В., Преображенский А. В., Либерман А. Л. Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, с. 1670.
36. Томас Ч. Промышленные каталитические процессы и эффективные катализаторы. М.: Мир, 1973.
37. Асмолов Г. Н., Крылов О. В., Брагин О. В., Фурман Д. Б. Кинетика и катализ, 1977, т. 18, с. 730.
38. Асмолов Г. Н., Корчак В. Н., Крылов О. В. Там же, 1976, т. 17, с. 192.
39. Танабе К. Твердые кислоты и основания, М.: Мир, 1973, с. 60.
40. Sakamoto T., Egashira M., Seiyama T. J. Catal., 1970, v. 16, p. 407.
41. Seiyama T., Egashira M., Sakamoto T., Aso I. Ibid., 1972, v. 24, p. 76.
42. Seiyama T., Uda T., Mochida I., Egashira M. Ibid., 1974, v. 34, p. 29.
43. Nowak S., Vieweg H.-G., Anders K., Feldhaus R., Gruia M. Revista de chimie, 1976, v. 27, p. 98.
44. Uda T., Egashira M., Seiyama T. J. Chem. Soc. Japan, Chem. a. Ind., 1973, p. 853.
45. Ваабель А. С., Калибердо Л. М., Дубенкова Л. Б., Кувакина П. Р. Нефтехимия, 1974, т. 14, с. 598.
46. Михальченко В. Г., Соколовский В. Д., Филиппова А. А., Давыдов А. А. Кинетика и катализ, 1973, т. 14, с. 1253.
47. Дорогова В. Б., Калибердо Л. М. Ж. физ. химии, 1971, т. 45, с. 2890.
48. Figoli N. S., Trimm D. L. Rev. Fac. ing. quim. Univ. nac. Litoral, 1973, v. 40—41, p. 165; РЖХим., 1974, 5Н106.
49. Тимашкова Б. В., Вдовина Л. А., Мильман Ф. А., Латышев В. П., Гайворонский Л. А. Нефтехимия, 1973, № 4, с. 523.
50. Сайямо Т. В сб.: I Советско-японский семинар по катализу. Новосибирск, 1971, препринт 7.
51. Trimm D. L., Doerr L. A. Chem. Commun., 1970, p. 1303.
52. Trimm D. L., Doerr L. A. J. Catal., 1972, v. 26, p. 1.
53. Parera N. S., Trimm D. L. Ibid., 1973, v. 30, p. 485.
54. Haber J. Z. Chemie, 1973, B. 13, S. 241.



55. *Swift H. E., Bozik J. E., Ondrey J. A.* J. Catal., 1971, v. 21, p. 212.
56. *Haber J., Grzybowska B.* Ibid., 1973, v. 28, p. 489.
57. *Egashira M., Urabe S., Seiyama T.* J. Chem. Soc. Japan, Chem. a. Ind., 1972, p. 261.
58. *Solymosi F., Bozso F.* In: Proc. VI Int. Congr. on Catalysis, London, 1976, v. 1, p. 365.
59. *Solymosi F., Bozso F., Tombacz I.* Magy. kem. folyrnrat, 1977, v. 83, p. 304.
60. *Anderson J. R., Foger K., Mole T., Rajadhyaksha R. A., Sanders J. V.* J. Catal., 1979, v. 58, p. 114.
61. *Wang I., Chem T.-J., Chao K.-J., Tsai T.-C.* Ibid., 1979, v. 60, p. 140.
62. *Иру П., Кубелкова Л., Новакова Я., Тваружкова З., Вихтерлова Б.* В сб.: Всесоюзн. конф. по механизму каталитических реакций. М.: Наука, 1978, т. 1, с. 25.
63. *Perrotta A. J., Kibby C., Mitchell B. R., Tucci E. R.* J. Catal., 1978, v. 55, p. 240.
64. *Olson D. H., Haag W. O., Zago R. M.* Ibid., 1980, v. 61, p. 390.
65. *Le Van Mao R., Bellistri U., Covini R., Morette E.* Chim. e. ind. (Ital.), 1979, v. 61, p. 661.
66. *Брагин О. В., Нефедов Б. К., Васина Т. В., Алексеева Т. В., Лутовинова В. Н., Миначев Х. М.* Изв. АН СССР, сер. хим., 1979, с. 2639.
67. *Миначев Х. М., Кондратьев Д. А., Нефедов Б. К., Бондаренко Т. Н., Дергачев А. А., Алексеева Т. В.* Там же, 1979, с. 2646.
68. *Миначев Х. М., Кондратьев Д. А., Нефедов Б. К., Дергачев А. А., Бондаренко Т. Н., Алексеева Т. В., Боровинская Т. Б.* Там же, 1980, с. 2509.
69. *Брагин О. В., Нефедов Б. К., Васина Т. В., Лутовинова В. Н., Алексеева Т. В., Преображенский А. В., Миначев Х. М.* ДАН СССР, 1980, т. 255, с. 103.
70. *Ионе К. Г.* Кинетика и катализ, 1980, т. 21, с. 1220.

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