

УДК 542.97 : 547.31

**МЕХАНИЗМ АРОМАТИЗАЦИИ ПАРАФИНОВЫХ
УГЛЕВОДОРОДОВ НА ОКИСНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

Исагулянц Г. В., Дубинский Ю. Г., Розенгард М. И.

Рассмотрены данные по исследованию механизма ароматизации парафиновых углеводородов. Основное внимание удалено работам, выполненным с применением изотопных методов исследования. Показано, что на катализаторах окисной природы образование ароматических углеводородов из парафинов происходит по единственному пути — через последовательное дегидрирование алифатического углеводорода, с образованием шестичленного цикла (циклоолеина) в результате термической циклизации триена.

Библиография — 148 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1541
II. Механизм ароматизации парафинов на окисных катализаторах	1542

I. ВВЕДЕНИЕ

Реакция ароматизации была открыта в 1936 г. независимо тремя группами советских химиков на катализаторах различной природы [1—4]. Эта реакция, позволяющая сравнительно просто получать из парафиновых углеводородов соединения ароматического ряда, естественно привлекла внимание исследователей во всех странах с развитой нефтеперерабатывающей промышленностью. Интерес к реакции был обусловлен не только перспективой создания нового промышленного процесса получения ароматического сырья, но и возможностью на основе изучения реакции определить природу циклизующего действия катализатора и механизм циклизации, т. е. выяснить ряд новых фундаментальных закономерностей катализа.

В отечественной и зарубежной литературе было опубликовано большое число работ, посвященных реакции ароматизации, но ее механизм был выяснен лишь в последнее десятилетие. Оказалось, что никаких специальных циклизующих функций от окисных ароматизирующих катализаторов не требуется. В имеющихся обзорах [5—9] основное внимание удалено технологическим аспектам процесса (состав и свойства катализаторов, методы их обработки, модификации и т. д.) и относительно мало рассмотрен собственно механизм реакции, который к тому же в большинстве случаев трактуется ошибочно с точки зрения современных представлений [10—11].

Хотя ароматизация алифатических углеводородов на окисных катализаторах происходит достаточно сложно, она может служить модельной реакцией. Так, многие закономерности ароматизации парафинов, установленные на окисных катализаторах, справедливы и для процессов платформинга, дегидрирования высших парафинов и др.

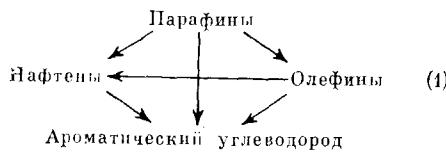
Цель данного обзора — дать анализ развития и современного состояния представлений о механизме превращения алифатических углеводо-

родов в условиях ароматизации на катализаторах окисной природы, опираясь в основном на новейшие экспериментальные данные и сведения, полученные с применением изотопных методов исследования.

II. МЕХАНИЗМ АРОМАТИЗАЦИИ ПАРАФИНОВ НА ОКИСНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Первое подробное обсуждение механизма ароматизации состоялось в 1939 г. на заседании Фарадеевского общества. К этому времени был уже накоплен определенный экспериментальный материал, который позволял сделать некоторые обобщения. Было установлено, что ароматизация протекает на окиси хрома и ряде других окислов в интервале температур 500—520°, а на платиновом катализаторе — на 200° ниже [12—17]. В катализатах, полученных на окислах, кроме ароматических углеводородов, всегда присутствуют олефины [2—4, 18]; их содержание зависит от времени контакта [19]. Выход ароматических продуктов из олефинов выше, чем из соответствующих парафинов [20—21]. Парафины и олефины, не содержащие прямой шестиуглеродной цепочки, почти не образуют ароматических углеводородов.

Хоог, Ферхейс и Зуйдервег [21] предложили схему реакции ароматизации, включив в нее все мыслимые в то время пути превращения. В качестве промежуточных продуктов эта схема предполагала образование олефинов или цикланов.



Согласно экспериментальным данным [21], ароматизация парафинов протекает, по крайней мере, частично, через стадию дегидрирования до соответствующего олефина.

На основе рассмотрения термодинамических данных в [22] сделан вывод, что энергетически наиболее выгодным является непосредственное образование бензола из гексана, минуя какие-либо промежуточные продукты, т. е. путь превращения П в А по схеме (I). С этой точки зрения (в дальнейшем она поддерживалась и целым рядом других исследователей) олефины считаются побочными продуктами.

Питкетли и Стейнер [23] высказывались в пользу двух других механизмов образования ароматических углеводородов: через олефины, как промежуточные продукты, — циклизацией их в циклопарафин и последующим дегидрированием его в ароматический углеводород или путем непосредственной циклизации парафина в нафтен через стадию полугидрированного состояния, которое может также образовать олефин как побочный продукт реакции.

Оба эти механизма так или иначе предусматривают образование шестичленного нафтена как обязательную стадию реакции. Вероятно в то время было трудно представить себе превращение парафина в ароматический углеводород иначе как через образование гексаметиленового цикла. Дальнейший путь его превращения в ароматический углеводород был хорошо изучен. Следует отметить, что данные Питкетли и Стейнера с поправкой Хоога [24] определенно указывали на промежуточное образование олефинов, по крайней мере на первой стадии реакции.

Херингтон и Ридел [25] полагали, что первой стадией реакции является обязательная циклизация парафина в шестичленный нафтен. По их мнению, реакция возможна лишь в том случае, когда хотя бы один из участвующих в циклизации атомов углерода расположен на поверхности катализатора. Рассчитав для различных конфигураций углеводорода на поверхности катализатора вероятность такой адсорбции, способствующей циклизации, и считая величину адсорбции пропорциональной скорости реакции, авторы [25] нашли, что эти величины согласуются с экспериментально полученными значениями выхода ароматических углеводородов из соответствующих парафинов. Такой же механизм они предложили и для образования ароматических углеводородов из олефинов. Однако этот механизм не объяснял, как получаются *m*- и *n*-ксилолы, присутствующие в катализатах *n*-октана. Поэтому, чтобы объяснить происхождение *мета*- и *пара*-ксилолов (непосредственной циклизацией парафина в шестичленный нафтен получить их нельзя), авторам [25] пришлось рассматривать образование бициклооктанов различного строения, которые, распадаясь, могут дать соответствующие шестичленные циклалы.

Тем временем продолжали появляться работы, в которых олефины обнаруживали среди продуктов реакции; исследователи обсуждали их роль как промежуточных продуктов [26—29]. Что касается циклогексановых углеводородов, то ни одному из исследователей не удалось их обнаружить. Это объясняли тем, что в условиях ароматизации скорость дегидрирования циклогексанов (по данным [16]) намного превышает скорость ароматизации соответствующих парафинов. Комаревский и Шенд [30] попытались обнаружить в катализате ароматизации 2,2-диметилгексана на алюмохромовом катализаторе *гем*-диметилциклогексан, который, как они считали, не должен дегидрироваться в ароматический углеводород. Однако в продуктах реакции был обнаружен лишь *m*-ксилол.

Этот результат все же оказался недостаточно убедительным для того, чтобы отказаться от представлений о промежуточном образовании циклогексана при ароматизации парафинов [31—35]. Тем более, что Казанский, Либерман и Батуев [36] с помощью КР-спектров обнаружили *гем*-диметилциклогексан в катализате ароматизации 3,3-диметилгексана на платинированном угле, что непосредственно указывало на возможность прямой циклизации парафина на платиновом катализаторе. Сопоставление результатов работ [30] и [36] могло послужить основанием для предположения о существенных различиях в механизмах ароматизации парафинов на окисных и на металлических катализаторах.

В последующие годы внимание исследователей сосредоточилось на окисных катализаторах ароматизации, которые представлялись в то время более перспективными, так как в практику не вошли еще новые низкопроцентные алюмоплатиновые катализаторы. В обзоре Стейнера [7], где затрагиваются исключительно работы, выполненные на окисных, преимущественно окиснохромовых катализаторах, сделан вывод об обязательном образовании олефинов в качестве промежуточных продуктов первой стадии ароматизации на окисных катализаторах.

Однако приведенные Стейнером кинетические доказательства [19, 23, 26, 28, 37], по-видимому, оказались недостаточно убедительными для ряда других исследователей, и они продолжали считать олефины побочными продуктами [31, 35, 38—41].

Из рассмотрения работ первого этапа исследований реакции ароматизации следует, что в основном обсуждались три возможных маршрута превращения:

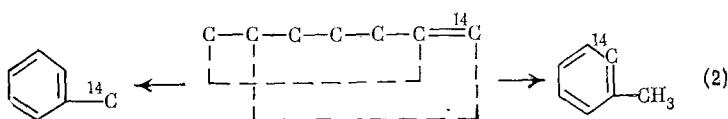
1) циклизация парафина в шестичленный нафтен на первой стадии реакции, а затем дегидрирование его в ароматический углеводород;

2) образование олефина, который затем превращается в ароматический углеводород, также через нафтен;

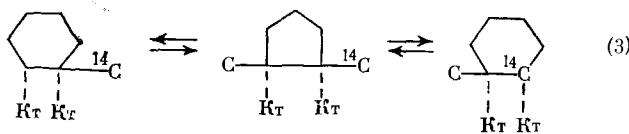
3) непосредственное превращение парафина в ароматический углеводород на поверхности катализатора.

Следует иметь в виду, что в период, когда выполнялись рассмотренные работы, методы анализа и разделения углеводородных смесей были чрезвычайно сложны и мало информативны. Поэтому исследования, связанные с большим числом анализов по ходу опыта, были трудно выполнимы. Когда появилась возможность применения радиоизотопов для изучения механизмов химических реакций, они были использованы и в исследовании ароматизации парафинов. Эти работы с применением метода меченых атомов [42] были начаты еще в 50-х годах и продолжались до последнего времени.

В работе [43] при изучении превращения гептена-1-1-¹⁴C над окиснохромовым катализатором обнаружено в метильной группе полученного толуола 50% радиоактивной метки, что соответствует образованию ароматических углеводородов простой циклизацией алифатического углеводорода по схеме:



Однако в [44] при ароматизации гептана-1-¹⁴C в метильной группе толуола найдено только 26—29% метки (в зависимости от глубины превращения). Для объяснения этих результатов пришлось прибегнуть к более сложным схемам механизма: с образованием бициклогептана (по [25]) или с образованием на поверхности катализатора (Кт) циклопентаноподобного адсорбированного комплекса, который затем претерпевает изомеризацию до шестичленного цикла и последующее дегидрирование.



Образование промежуточных циклопентатов в работе [44] экспериментально подтверждено не было.

Авторы работы [45], изучая превращения 2,2-диметил-4-метил-¹⁴С-пентана, получили в качестве продуктов ароматизации *n*-ксилол (выход 14%) и толуол (3%); при этом в метильных группах ксилола содержалось 50% метки, а толуола — 23—25%. По мнению авторов, реакция идет через стадию скелетной изомеризации с последующим замыканием алифатической молекулы в шестичленный цикл.

Механизм ароматизации подробно исследован методом меченых атомов в работах Пайнса с сотр. [46—60]. В исследованиях, охватывающих период с 1959 по 1965 г., применялись три катализатора [46]: окись хрома (без носителя), окись хрома, нанесенная на окись алюминия с выраженным кислотными свойствами (тип А), и окись хрома, нанесенная на окись алюминия с невыраженными кислотными свойствами (тип В).

При ароматизации *n*-гептана-1-¹⁴C обнаружено [46—50], что содержание метки в метильной группе толуола зависит от природы катализа-

тора и изменяется в течение опыта. В опытах с чистой окисью хрома в метильной группе толуола обнаружено 44—47% радиоактивности. В опытах с окисью хрома, нанесенной на окись алюминия, содержание метки в метильной группе составляло 39 и 17% (соответственно для окисей алюминия типов А и В) и заметно возрастало после нескольких часов работы катализатора. Аналогичное исследование было проведено по ароматизации *n*-октана-1-¹⁴C.

Поскольку на основе известных схем объяснить полученные результаты не удалось, Пайнс высказал гипотезу о промежуточном образовании, кроме 6-членных, также 5-, 7- и 8-членных циклов, которые затем претерпевают изомеризацию по типу «сжатие — расширение» до шести-членного. Пайнс и сотр. исследовали превращения цикланов — метилцикlopентана, замещенных циклогексанов [48], метилциклогептана [47], циклооктана [49], и парафинов, для которых эти цикланы могли бы быть промежуточными продуктами ароматизации и отметили сходство в составе продуктов ароматизации парафинов и соответствующих цикланов. Такую же аналогию отметили в распределении метки в молекулах углеводородов при сравнении продуктов реакции линейных и соответствующих циклических углеводородов [49, 51, 59]. Эту аналогию авторы рассматривают как доказательство того, что цикланы C₅, C₇ и C₈ являются промежуточными продуктами в реакции ароматизации соответствующих алканов. При этом они полагают, что размеры промежуточного цикла зависят от кислотности катализатора. На окиси хрома и на кислом катализаторе А преимущественно образуются 5- и 6-членные циклы, а на «не кислом» катализаторе В преобладают 7- и 8-членные циклы.

В соответствии с гипотезой Пайнса распределение радиоактивной метки в продуктах ароматизации не должно зависеть от положения метки в исходном парафинах, например, в *n*-октане. Действительно, место, по которому начинается сжатие восьмичленного цикла, равновероятно для любой связи цикла. Однако сравнительное исследование ароматизации октана-1-¹⁴C и октана-4-¹⁴C, проведенное на катализаторе типа В [48, 49, 51—53], показало, что распределение метки в этилбензоле и ксиолах существенно зависит от ее положения в исходном октане. Так, в этилбензоле и *o*-ксиоле, полученных из октана-4-¹⁴C, содержание метки в ароматическом ядре составляет от 92 до 97%, в то время как в этих же продуктах, полученных из октана-1-¹⁴C, содержание метки в ядре равно соответственно 68—50% и 39—8%.

Рассматривая далее возможное распределение метки при условии образования промежуточного 5-, 6-, 7- или 8-членного цикла или даже бицикла (по [25]), Пайнс и сотр. пришли к выводу о том, что образование только одного из этих промежуточных циклов не может полностью объяснить данные опытов. Однако комбинация двух или даже трех механизмов, включающих образование промежуточных циклов разного строения, объясняет все экспериментальные результаты [51]. Как видно из работ Пайнса, образование цикланов, в том числе шести-членного, как промежуточных продуктов ароматизации не подвергалось никакому сомнению; иные пути ароматизации с участием других промежуточных продуктов по существу не обсуждались. Не обсуждалась и роль непредельных углеводородов, в частности олефинов, в образовании ароматических соединений, хотя в работах Пайнса и сотр. для анализа применялась газо-жидкостная хроматография, и в катализатах ароматизации были обнаружены не только олефины, но и диены [49, 51].

Таким образом, применение радиоизотопов на этом этапе исследований мало помогло в выяснении путей превращения парафинов в условиях ароматизации. Вероятно, это можно объяснить тем, что метод мече-

ных атомов, рассматривая только местонахождение метки в начальных и в конечных продуктах реакции, не позволяет сделать заключение о характере промежуточных продуктов. Эксперимент только фиксировал попадание или переход метки в определенное положение конечного продукта, не давая указаний о путях этого перехода.

Дэвис с сотр. [61], изучая ароматизацию гептана-4-¹⁴С на катализаторах типа А и В (по Пайнсу), обнаружили, что основная доля радиоактивной метки содержится в положении С(3) толуола, но атомы С(2), С(1) и атом углерода метильной группы также оказались радиоактивными. Сопоставление данных, полученных при сравнительном исследовании ароматизации гептанов, меченых в положениях 1 и 4, дало картину, аналогичную ранее полученной Пайнсом для октанов-1-¹⁴С и -4-¹⁴С [62]. Авторы работы [61] предположили, что наряду с прямой циклизацией гептана происходит также частичная скелетная изомеризация гептенов. Последующая циклизация изоолефина может объяснить попадание метки из гептана-4-¹⁴С в метильную группу толуола.

Для доказательства прямой циклизации парафина Дэвис [63, 64] проводит сравнение продуктов, полученных на окиснохромовом и алюмо-платиновом катализаторах. Считая, что возможность прямой циклизации на платине доказана [36], автор утверждает, что то различие, которое он все же наблюдал, объясняется большей изомеризующей способностью хромового катализатора по сравнению с платиновым. Так, например, на платиновом катализаторе Дэвис получал из *гем*-диметилциклогексана и 2,2-диметилгексана в качестве основного продукта толуол. На окиснохромовом катализаторе из *гем*-диметилциклогексана также получается толуол, но из 2,2-диметилгексана образуются *m*- и *n*-ксилолы, а не продукт деметилирования. Если бы изомеризации подвергался циклогексановый углеводород, то продукты ароматизации нафтена и парафина были бы идентичны. Следовательно, результаты Дэвиса подтверждают возможность скелетной изомеризации алифатической молекулы, но не доказывают существование промежуточного нафтена.

Таким образом, и в этих работах роль непредельных углеводородов по существу не рассматривалась.

Изучая реакцию образования олефинов из парафинов на окиснохромовом катализаторе, на большом экспериментальном материале, авторы работ [65—75] показали, что в этих условиях всегда образуются также и ароматические углеводороды [65—75]. При этом из алканов нормального строения получается мало олефинов, но много ароматических углеводородов, в то время как изоалканы (не способные образовать шестичленный цикл без изомеризации) в основном дают олефины. В обоих случаях в катализаторах обнаружены диены [70—72].

В работах [76—79] при исследовании ароматизации ряда парафинов и олефинов от С₆ до С₉ [77] на алюмохромонатриевом катализаторе, а также цикланов от С₅ до С₇ [78] и изопарафинов [79], также показано на большом числе примеров, что выход ароматических углеводородов из олефинов (в особенности из алканов-2 и -3) всегда выше, чем из парафинов. Кроме того, при ароматизации парафинов резкий прирост выхода ароматических углеводородов с увеличением температуры реакции всегда наступает вслед за максимумом содержания олефинов в катализаторе. На этом основании авторы [76—79] приходят к выводу, что олефины играют роль промежуточных продуктов при ароматизации парафинов. Следующей стадией реакции они считают циклизацию, и предпочтительную С₆-циклизацию олефина, поскольку, по их данным, метилцикlopентан и метилцикlopентен в этих условиях дают очень малые выходы бензола. Однако в катализаторах ароматизации авторы [77] не обнаружили ни С₅-,

ни C_6 -циклических углеводородов (кроме ароматических), но зафиксировали следы диенов.

Исходя из предположения, что скорость ароматизации должна подчиняться уравнению первого порядка и что в качестве обязательного промежуточного продукта образуются олефины, Панченков и Жоров [80—82] вывели кинетическое уравнение для двустадийной реакции: парафины \rightarrow олефины \rightarrow ароматические углеводороды. Сравнение экспериментальных и расчетных значений выходов продуктов ароматизации гептана, октана и ионана показало очень хорошую сходимость [80, 81]. Было обнаружено, что в этих условиях изомеризация олефинов с разным положением двойной связи друг в друга протекает быстрее, чем дегидрирование [82]. Таким образом, ароматизации подвергается практически равновесная смесь изомерных олефинов, и ароматизация олефинов, как было показано, протекает в 7—8 раз быстрее, чем дегидрирование парафина.

Авторы работ [83—86], применив для исследования ароматизации смеси гептана с гептанами, в которых один из углеводородов содержал радиоактивную метку ^{14}C , определенно показали, что гептены являются промежуточными продуктами в процессе образования толуола.

Таким образом, эта группа работ вновь указывала на промежуточное образование олефинов при ароматизации парафинов. Однако дальнейшие пути превращения олефинов были практически не изучены.

Новый этап в исследовании механизма ароматизации стал возможен в результате применения импульсной техники в сочетании с газохроматографическими методами анализа. Розенгарт, Мортиков и Казанский [87] исследовали состав продуктов ароматизации гептена в зависимости от времени контакта на алюмохромомокалиевом катализаторе и обнаружили, что в катализатах реакции присутствуют гептадиены. Оказалось, что с увеличением времени контакта их содержание проходит через максимум. При малых временах контакта концентрация гептадиенов больше, чем толуола, а максимум содержания гептадиенов совпадает по времени с точкой перегиба кривой толуола, имеющей *S*-образный характер. Эти данные вполне соответствуют признакам консективности реакции.

Поскольку гептадиены могут рассматриваться как промежуточные продукты, в дальнейшем авторы [88—90] исследовали кинетически превращение гептадиена-1,3 и обнаружили, что в катализатах реакции присутствуют гептатриены. Оказалось, что их содержание также проходит через максимум с ростом времени контакта, хотя даже при самых малых временах контакта содержание триенов меньше, чем толуола. Эти результаты, а также данные, полученные при изучении превращений гептатриена и метилциклогексадиена, позволили предположить [88], что ароматизация парафина происходит путем последовательного дегидрирования алифатической молекулы до триенов. Триены легко циклизуются термически [91—93] с образованием циклодиенов, которые далее дегидрируются в ароматический углеводород: парафин \rightarrow олефин \rightarrow диен \rightarrow триен \rightarrow алкилциклогексадиен \rightarrow ароматический углеводород. Эта схема, в отличие от предшествующих, не предполагает промежуточного образования циклогексановых углеводородов.

Предстояло проверить достоверность этой схемы независимым методом и выяснить вопрос о том, выражает ли она единственный, главный или только один из многих путей превращения алканов в ароматические углеводороды.

В дальнейших исследованиях был использован кинетический изотопный метод, предложенный Нейманом [94—97] и широко применяющийся для исследования механизма гетерогенно-катализитических реакций [42,

98–113]. Кинетический изотопный метод, в отличие от метода меченых атомов, не интересуется положением метки внутри молекулы, а рассматривает молекулу радиоактивной в целом и оценивает распределение метки между продуктами реакции.

Для выяснения вопроса о том, являются ли циклогексановые углеводороды промежуточными продуктами ароматизации парафина, например гексана, в работе [114] изучена ароматизация на алюмохромокалиевом катализаторе смесей гексана и циклогексана, в которых циклогексан содержал радиоактивную метку. Если бы циклогексан являлся промежуточным продуктом в реакции превращения гексана в бензол, то следовало бы ожидать уменьшения величины мольной радиоактивности циклогексана в катализаторе по сравнению с исходной величиной вследствие образования нерадиоактивного циклогексана из *n*-гексана. Это уменьшение должно быть тем больше, чем меньше содержание циклогексана-¹⁴C в исходной смеси и чем выше степень превращения *n*-гексана. Однако даже в тех случаях, когда содержание бензола в катализаторе во много раз превышает содержание циклогексана в исходной смеси, понижения радиоактивности циклогексана не наблюдалось. Таким образом, в данных условиях циклогексан не является промежуточным продуктом ароматизации *n*-гексана.

Для выяснения роли олефинов были исследованы превращения смесей *n*-гексана и гексена-1, в которых один из компонентов содержал радиоактивную метку. При ароматизации нерадиоактивного гексана с добавкой меченого гексена-1 (мольная радиоактивность β) образующийся в ходе реакции бензол также будет радиоактивным (мольная радиоактивность γ). Если в этой реакции гексен играет роль промежуточного продукта, значение β в процессе реакции должно уменьшаться (за счет образования нерадиоактивного гексена из *n*-гексана), оставаясь, согласно положениям кинетического изотопного метода, [42] ниже радиоактивности бензола:

$$\beta < \gamma. \quad (4)$$

Если же изучается ароматизация радиоактивного гексана в смеси с немеченым гексеном, то радиоактивности бензола и гексена в процессе реакции должны увеличиваться, но так, чтобы соблюдалось условие:

$$\beta > \gamma. \quad (5)$$

Соблюдение этих условий позволяет считать, что гексен действительно является предшественником бензола при ароматизации гексана. При образовании в процессе реакции из олефина других промежуточных продуктов их мольные радиоактивности в соответствии с положениями кинетического изотопного метода должны иметь значения, промежуточные между β и γ .

Исследование ароматизации смеси гексана с гексеном-1-¹⁴C показало [115], что изменение радиоактивности гексенов и бензола в процессе реакции действительно подчиняется закономерности, предусмотренной неравенством (4) (см. табл.). Таким образом, в отличие от циклогексана гексен безусловно является промежуточным продуктом реакции ароматизации. Из данных табл. видно, что радиоактивность гексадиенов занимает промежуточное положение между величинами радиоактивностей гексена и бензола. Следовательно, гексадиены также являются обязательными промежуточными продуктами ароматизации.

Хотя показано [114], что гексан не претерпевает каталитическую циклизацию на первой стадии реакции, нельзя утверждать, что циклизация

Результаты опытов по ароматизации смеси гексан — гексен-1-¹⁴С (530° С) [115]

Компоненты смеси	Исход- ная смесь	Содержание в катализате, мол. %					Мольная радиоактивность, %***					
		навеска катализатора, мг					ис- ход- ная смесь	навеска катализатора, мг				
		2,5	5,0	20,0	50,0	100,0		2,5	5,0	20,0	50,0	100,0
Продукты крекинга*	—	0,6	2,0	1,9	5,2	6,1	—	—	—	—	—	—
η-Гексан *	59,0	59,0	58,0	56,0	47,8	45,7	—	—	—	—	—	—
Гексены	41,0	34,0	30,3	13,7	4,6	3,4	100	102	101	90	74	10
Гексадиены **	—	3,2	5,4	11,1	5,2	2,2	—	100	97	92	73	18
Изогексадиены *	—	0,2	0,2	0,6	1,0	0,8	—	—	—	—	—	—
Бензол	—	2,2	4,2	16,7	36,2	42,1	—	99	97	95	80	77

* Количественной оценки радиоактивности не производилось.

** Сумма всех изомеров, обнаруженных в катализате.

*** Мольную радиоактивность продуктов рассчитывали в процентах по отношению к мольной радиоактивности гексенов в исходной смеси.

не происходит на стадиях образования олефинов или диенов. Кроме того, результаты двух приведенных выше работ не исключают возможности протекания реакции на поверхности катализатора, без выхода промежуточных продуктов в реакционный объем — например так, как это представляли себе авторы работы [22].

На эти вопросы можно получить ответ, если в исследовании использовать метод расчета и сопоставления скоростей реакции, предложенный в работах [101—103]. Каждая многостадийная реакция может быть представлена в виде треугольной схемы:

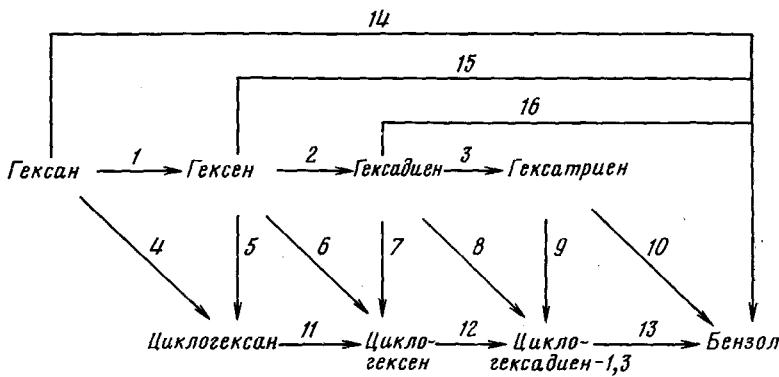


В этой схеме А, В и С — исходный, промежуточный и конечный компоненты реакции соответственно, а α , β , γ — их мольные радиоактивности. Скорости реакции w_1 ; w_1' ; w_2 ; w_3 по разным направлениям подсчитывают по уравнениям кинетического изотопного метода, исходя из изменений концентраций и мольных радиоактивностей компонентов. Скорость накопления конечного продукта ($d[C]/dt$) вычисляют только по изменению его концентрации. Из схемы (6) следует, что если $w_2=0$, то реакция консективная с промежуточным соединением В; если $w_3=0$, то В — побочный продукт; при $w_2 \neq 0$ и $w_3 \neq 0$ реакция протекает по двум маршрутам одновременно.

Очевидно, реакция в действительности протекает сложнее, чем это изображено на схеме (6), поскольку каждая стадия включает в себя также адсорбцию и десорбцию компонентов на поверхности катализатора. Однако, как известно [98—100], консективность реакции, установленная с помощью кинетического изотопного метода, означает также, что процессы десорбции и адсорбции компонентов протекают быстрее, нежели само превращение.

Рассмотрим теперь с позиции схемы (6) процесс превращения гексана в бензол. Сопоставление литературных данных и результатов работ [114, 115] позволяет построить модель реакции превращения гексана, которая включает в себя три основных маршрута ароматизации (см. схему А). Превращение по стадиям 1—3, 9, 13 отвечает схеме, предло-

Схема 4



жленной в [88]. Циклизация гексана или последующих промежуточных продуктов соответствует превращениям 4—10. Любые иные пути превращения гексана в бензол предусмотрены направлениями 14—16.

Кинетический изотопный метод позволяет рассмотреть и изучить пути превращения компонентов реакции на каждой стадии. Тогда первая стадия может быть изображена следующим образом:



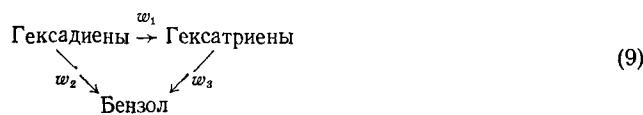
Если $w_2 \neq 0$, то значит бензол может образоваться из гексана не только через гексены, но по какому-то иному пути. Циклогексан как промежуточный продукт исключается [114], но могут быть какие-либо другие промежуточные продукты, которые по тем или иным причинам в катализаторах не обнаружены. Кроме того, ароматизация может протекать на поверхности катализатора, без десорбции промежуточных продуктов в реакционный объем. Если же превращение гексана в бензол идет по единственному пути, то очевидно $w_2 = 0$, а w_3 и скорость накопления бензола в системе $(d[C]/dt)$ должны быть равны между собой.

Проверка всех этих предположений осуществлена в работах [116, 117] путем изучения ароматизации тройной смеси гексан—гексен- ^{14}C —бензол. Результаты расчета скоростей превращений по уравнениям кинетического изотопного метода в соответствии со схемой (6) по экспериментальным данным этих работ приведены на рис. 1. Оказалось, что значения скоростей накопления бензола $(d[C]/dt)$ и превращения гексена в бензол (w_3) в пределах точности расчета совпадают, в то время как скорость превращения гексана в бензол, минуя гексен (w_2) , практически равна нулю. Следовательно для превращения гексана в бензол нет иного пути, кроме как через гексен, и возможность протекания реакции по направлению 14 исключается.

Этот же метод применен затем для исследования превращения гексенов и гексадиенов:



Оказалось, что на второй стадии реакции происходит лишь дегидрирование гексенов в гексадиены [118, 119]. Результаты расчета скоростей в этой системе изображены на рис. 2. Кроме того, специальными опытами с циклогексаном-¹⁴C было показано, что циклизация гексенов в циклогексан или циклогексен не происходит [119]. Превращения гексадиенов также протекают по единственному пути в гексатриены¹ (см. схему (9) и рис. 3) [119].



Циклизация на этой стадии не происходит, хотя возможность прямого катализитического превращения гексадиенов в циклогексадиен-1,3 обсуждалась в литературе как один из вероятных путей циклизации [120].

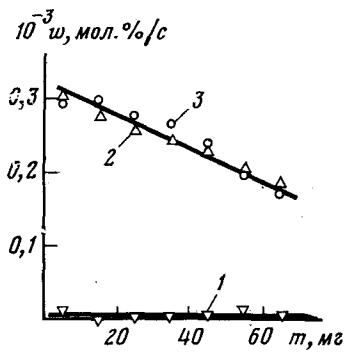


Рис. 1

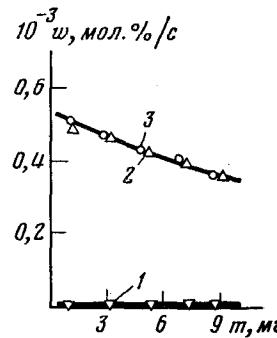


Рис. 2

Рис. 1. Изменение скоростей превращения компонентов смеси гексан — гексен-1-¹⁴C-бензол с увеличением времени контакта (навески катализатора) [117]: 1 — w_2 , 2 — dc/dt , 3 — w_3 (обозначения см. на схеме (7))

Рис. 2. Изменение скоростей превращения компонентов смеси гексен-1-¹⁴C-гексадиены с увеличением времени контакта [119]: 1 — w_2 , 2 — dc/dt , 3 — w_3 (см. схему (8))

Следовательно, пути превращения 5—8 и 15—16 (схема А), предлагающие катализитическую циклизацию или прямое превращение гексенов и гексадиенов в бензол, не реализуются.

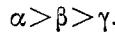
Алифатическая молекула в процессе ароматизации дегидрируется до стадии триена. Схема А предполагает два возможных пути превращения для триена: термическую циклизацию в циклогексадиен-1,3 с последующим дегидрированием его до бензола (пути 9, 13), или прямое превращение триена в бензол, минуя стадию образования циклогексадиена 10.

Как и следовало ожидать, гексатриен в смеси с гексадиенами-¹⁴C при 530° реагирует нацело при очень малых временах контакта (рис. 4) [118] и практически полностью превращается в циклогексадиен-1,3, кривая концентраций которого имеет ярко выраженный максимум. С увеличением времени контакта концентрации циклодиена и бензола изменяются антибатично. Мольная радиоактивность бензола ниже мольной радио-

¹ Эти опыты из-за высокой реакционной способности гексатриена были проведены при температуре на 100° ниже, чем в предыдущих работах.

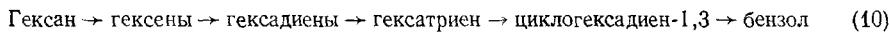
активности циклогексадиенов, и при этом обе они возрастают с увеличением времени контакта.

Если обозначить мольные радиоактивности гексадиенов, циклодиена и бензола как α , β и γ соответственно, то, учитывая показанное выше [119] превращение гексадиенов в гексатриен, можно составить ряд:



Такого рода зависимость для смеси, в которой радиоактивным является первый компонент, согласно кинетическому изотопному методу, свидетельствует о том, что исследованные превращения углеводородов составляют единую цепь: гексадиен \rightarrow гексатриен \rightarrow циклогексадиен-1,3 \rightarrow бензол. Возвращаясь к схеме A, можно констатировать, что превращение происходит по направлениям 9 и 13, в то время как путь 10 не реализуется.

Таким образом, при рассмотрении совокупности последовательных стадий превращения гексана в бензол видно, что в условиях ароматизации на алюмохромокалиевом катализаторе ни гексан, ни гексен, ни гексадиен каталитической циклизации не подвергаются. Лишь триен превращается в циклический продукт, но для этой стадии катализатор не нужен. Все остальные реакции — это стадии дегидрирования алифатической молекулы, а затем циклогексадиена. Можно считать, что никаких иных путей образования ароматического углеводорода на окиснохромовом катализаторе, кроме указанных ниже, на схеме (10) нет



Такая схема объясняет не только обязательное присутствие олефинов и диенов в катализатах, полученных на окислах, но и более высокие выходы ароматических углеводородов из олефинов. Согласно этой схеме, углеводороды, не содержащие прямой шестиуглеродной цепочки, могут ароматизоваться, лишь пройдя стадию скелетной изомеризации; следовательно, в этом случае нельзя ожидать высоких выходов ароматических соединений. Становится также понятным, почему никто из исследователей не мог обнаружить в катализатах ароматизации циклогексановые углеводороды — они в этой реакции не образуются.

Эта же схема позволяет объяснить и экспериментальные данные, полученные при исследовании ароматизации *n*-октана на алюмохромокалиевом катализаторе [121—128]. Как известно, наиболее сложным здесь представляется вопрос о происхождении *m*- и *n*-ксилолов из *n*-октана. Именно для объяснения их происхождения и были привлечены представления об образовании и изомеризации цикланов в процессе ароматизации. Между тем образование изомерных ксилолов может быть легко понято, если рассматривать ароматизацию *n*-октана с позиций схемы последовательного дегидрирования.

Как было показано, изомеризация ароматических углеводородов С₈ не происходит [46, 47, 53, 121, 122], следовательно, образование структур, приводящих к этим ксилолам, происходит на промежуточных стадиях реакции. Если образование цикланов является этой промежуточной стадией, то тогда в продуктах их ароматизации соотношение между о-ксилолом и этилбензолом, с одной стороны, и *m*- и *n*-ксилолами, с другой стороны, должно быть таким же, как и при ароматизации *n*-октана. Между тем содержание *m*- и *n*-ксилолов, полученных при ароматизации 1,2-диметилциклогексана и этилциклогексана, оказалось в 3—100 раз меньше, чем при ароматизации *n*-октана [128]. Таким образом, изомеризация

именно алифатического промежуточного продукта объясняет факт образования *m*- и *n*-ксилолов. То, что скелетная изомеризация алифатической молекулы действительно происходит в условиях ароматизации на окиснохромовом катализаторе, подтверждается присутствием изооктанов в катализатах ароматизации *n*-октана [121, 122] и изогексадиенов в катализатах *n*-гексана [129], причем в последнем случае показано, что скелетную изомеризацию может претерпевать не только непредельный углеводород, но и молекула алкана. В рамках этого механизма [88] находит также объяснение факт увеличения выходов этилбензола и стирола с ростом температуры или степени разбавления реакционной смеси инертным газом-носителем [125].

Как показали дальнейшие исследования, кинетическая картина, наблюдаемая при ароматизации *n*-гексана в присутствии окислов молибдена [139, 140], ванадия [141], титана [141] и вольфрама [142], нанесенных на окись алюминия, полностью соответствует консеквативной реакции, и механизм ароматизации на этих катализаторах представляется таким же, как и в случае окиснохромовых. Очевидно, приведенная выше схема последовательного дегидрирования алифатического углеводорода пригодна для описания ароматизации не только на окиснохромовых, но и на других окисных катализаторах.

Следует отметить, что в последние годы появились работы, авторы которых предлагают иные схемы ароматизации, на наш взгляд, недостаточно аргументированные. Так, в работах [130, 131] при изучении кинетических закономерностей ароматизации варьировали парциальное давление гексана в системе за счет прибавления к постоянному потоку паров углеводорода газов-разбавителей: He, N₂, CH₄ и H₂. Обнаружено, что уменьшение парциального давления гексана в токе гелия, азота и метана практически не влияет на выход бензола, но снижает выход гексенов в два раза. В токе водорода, наоборот, сильно снижается выход бензола, а выход гексенов несколько возрастает. Если же исходным является гексен, то в токе гелия, азота и метана выход бензола с уменьшением парциального давления гексена растет.

Авторы [130, 131] не могут объяснить эти факты на основе схемы (10) и поэтому считают, что ароматизация гексана на алюмохромокалиевом катализаторе протекает через стадию образования гексена, который затем на поверхности катализатора превращается в полимолекулярный комплекс [132, 133]. Распад этого комплекса приводит к бензолу, продуктам крекинга и коксообразования. С нашей точки зрения, аномальные результаты, полученные в работах [132, 133], находят простое объяснение. Независимость выхода бензола от парциального давления гексана в токе гелия, азота и метана, обнаруженная в этих работах, — кажущаяся, так как в использованной методике проведения опытов уменьшение парциального давления гексана сопровождается и уменьшением времени контакта. Разбавление системы газом-носителем (при прочих равных условиях) приводит к обогащению катализата бензолом [134], а уменьшение времени контакта снижает его выход. Совместное влияние этих

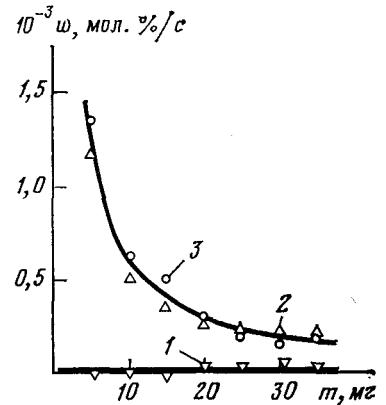


Рис. 3. Изменение скоростей превращения компонентов смеси гексадиены-¹⁴C — гексатриены с увеличением времени контакта [119]: 1 — w_2 , 2 — dc/dt , 3 — w_3 (см. схему (9))

двух факторов может создать иллюзию независимости выхода бензола от парциального давления гексана.

Что касается влияния водорода, которое проявляется в увеличении выхода олефинов и снижении выхода ароматических углеводородов, то этот вопрос был уже рассмотрен и разрешен в работе [127] с привлечением механизма схемы (10).

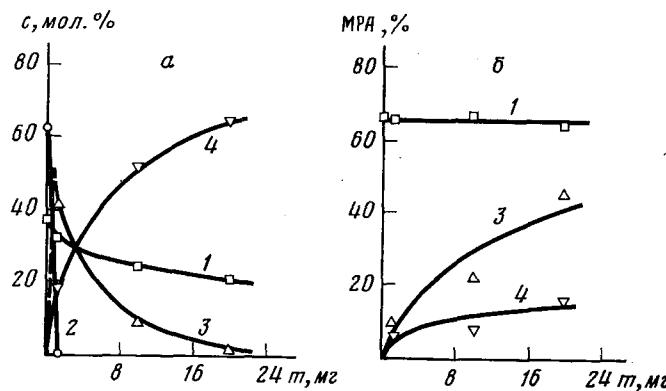


Рис. 4. Изменение концентрации c (a) и мольных радиоактивностей (MPA) (%) по отношению к исходной) (b) продуктов превращения смеси гексадиены- ^{14}C — гексатриены при 530° в зависимости от времени контакта: 1 — гексадиены, 2 — гексатриены, 3 — циклогексадиен-1,3, 4 — бензол [118]

Авторы работ [135—137] обнаружили циклогексан и метилциклогексан при ароматизации гексана и гептана на сравнительно мало исследованном алюмохроможелезном катализаторе [136, 137]. Авторы считают эти циклические углеводороды промежуточными на том основании, что кривые их содержания в катализатах в зависимости от времени проходят через максимум. Однако этот вывод трудно считать достаточно обоснованным, так как кинетическая картина, которую приводят авторы, не соответствует кинетике консеквативной реакции — максимумы недостаточно выражены, а кривая содержания конечного продукта не имеет S -образного характера.

Авторы [135] не обнаружили диенов в катализатах парафинов и олефинов, что представляется удивительным, поскольку ранее [138] на таком же катализаторе было зафиксировано образование диенов (до 2%), но не было обнаружено ни цикланов, ни цикленов. Поэтому в нашей работе [148] более подробно были исследованы превращения гексана, гексена-1 и гексадиена-1,5 (на катализаторе, приготовленном как описано в [136]), главным образом при малых временах контакта. Полученная кинетическая картина показывает, что гексены и гексадиены, безусловно, являются промежуточными продуктами ароматизации n -гексана на этом катализаторе.

В последние годы исследования ароматизации парафинов на окисных катализаторах продолжаются [143—147]; однако не было обнаружено каких-либо новых экспериментальных фактов, которые заставили бы пересмотреть приведенную выше схему (10) механизма этой реакции.

* * *

Таким образом, анализ экспериментальных данных и, в частности, данных, полученных с помощью кинетического изотопного метода, показывает, что превращение парафинов в ароматические углеводороды на исследованных катализаторах окисной природы протекает практически по единственному маршруту — путем последовательного дегидрирования алифатической молекулы с образованием шестичленного цикла термической циклизацией триена. От окисного катализатора для осуществления ароматизации требуется, следовательно, лишь одна функция — дегидрирование.

Очевидно, этот механизм может быть распространен и на все другие катализаторы окисной природы, применяемые для ароматизации парафинов. Однако для катализаторов, содержащих металлы, в том числе металлы платиновой группы, схема образования ароматического углеводорода представляется существенно более сложной и поэтому требует отдельного рассмотрения.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Kasansky B. A., Plate A. F.* *Вег.*, 1936, *В*. 69, *S*. 1862.
2. *Казанский Б. А., Платэ А. Ф.* *Ж. общ. химии*, 1937, *т. 7*, *с. 328*.
3. *Молдавский Б. Л., Камушер Г. Д.* *ДАН СССР*, 1936, *т. 1*, *с. 343*.
4. *Каржев В. И., Северянова М. Г., Сиова А. Н.* *Химия твердого топлива*, 1936, *т. 7*, *с. 282*, *с. 559*.
5. *Платэ А. Ф.* *Каталитическая ароматизация парафиновых углеводородов*. М.: Изд-во АН СССР, 1948.
6. *Hanch C. Chem. Rev.*, 1953, *v. 53*, *p. 353*.
7. *Стейнер Г. В* *кн.: Катализ в нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности*. М.: Гостоптехиздат, 1959, *с. 270*.
8. *Казанский Б. А., Либерман А. Л.* *В кн.: V Междунар. нефтяной конгресс*. М.: Гостоптехиздат, 1961, *т. 3*, *с. 241*.
9. *Розенгаарт М. И., Казанский Б. А.* *Успехи химии*, 1971, *т. 40*, *с. 1538*.
10. *Жермен Дж.* *Каталитические превращения углеводородов*. М.: Мир, 1972, *с. 110*.
11. *Козлов Н. С., Сеньков Г. М., Поликарпов В. А., Шипкин В. В.* *Катализаторы риформинга*. Минск: Наука и техника, 1976, *с. 33*.
12. *Зелинский Н. Д., Казанский Б. А., Либерман А. Л., Лосик И. Б., Платэ А. Ф., Сергиенко С. Р.* *ДАН СССР*, 1940, *т. 27*, *с. 444, 447*.
13. *Казанский Б. А., Лосик И. Б., Зелинский Н. Д.* *Там же*, 1940, *т. 27*, *с. 565*.
14. *Казанский Б. А., Сергиенко С. Р., Зелинский Н. Д.* *Там же*, 1940, *т. 27*, *с. 664*.
15. *Казанский Б. А., Платэ А. Ф., Буланова Т. Ф., Зелинский Н. Д.* *Там же*, 1940, *т. 27*, *с. 656*.
16. *Казанский Б. А., Либерман А. Л.* *Ж. общ. химии*, 1939, *т. 9*, *с. 1431*.
17. *Сергиенко С. Р.* *ДАН СССР*, 1940, *т. 27*, *с. 960*.
18. *Казанский Б. А., Либерман А. Л., Лоза Г. В., Васина Т. В.* *Там же*, 1959, *т. 128*, *с. 1188*.
19. *Молдавский Б. Л., Камушер Г. Д., Кобыльская М. В.* *Ж. общ. химии*, 1937, *т. 7*, *с. 169*, *с. 1835*.
20. *Goldwasser S., Taylor H. S.* *J. Am. Chem. Soc.*, 1939, *v. 61*, *p. 1766*.
21. *Hoog H., Verheus J., Zuiderweg E. I.* *Trans. Faraday Soc.*, 1939, *v. 35*, *p. 993*.
22. *Taylor H. S., Turkevich I.* *Ibid.*, 1939, *v. 35*, *p. 921*.
23. *Pitkethly R. C., Steiner H.* *Ibid.*, 1939, *v. 35*, *p. 979*.
24. *Hoog H.* *Ibid.*, 1939, *v. 35*, *p. 1009*.
25. *Herington E. F. G., Rideal E. K.* *Proc. Roy. Soc., London*, 1945, *v. 184A*, *p. 434, 447*.
26. *Mattox W. I.* *J. Am. Chem. Soc.*, 1944, *v. 66*, *p. 2059*.
27. *Оболенцев Р. Д., Усов Ю. Н.* *Ж. общ. химии*, 1947, *т. 17*, *с. 897*.
28. *Steiner H. J.* *Am. Chem. Soc.*, 1945, *v. 67*, *p. 2052*.
29. *Briggs R. A., Taylor H. S.* *Ibid.*, 1941, *v. 63*, *p. 2500*.
30. *Komarevsky V. I., Shand W. S.* *Ibid.*, 1944, *v. 66*, *p. 1118*.
31. *Green S. J. J. Inst. Petrol.*, 1942, *v. 28*, *p. 179*.
32. *Платэ А. Ф., Тарасова Г. А.* *Ж. общ. химии*, 1943, *т. 13*, *с. 21, 36*.
33. *Taylor H. S., Fehrer H. J.* *Am. Chem. Soc.*, 1941, *v. 63*, *p. 1387*.
34. *Платэ А. Ф., Тарасова Г. А.* *Ж. общ. химии*, 1950, *т. 20*, *с. 1092*.
35. *Оболенцев Р. Д., Усов Ю. Н.* *Там же*, 1951, *т. 21*, *с. 1438*.
36. *Казанский Б. А., Либерман А. Л., Батуев М. И.* *ДАН СССР*, 1948, *т. 61*, *с. 67*.

37. Steiner H. J. Inst. Petrol., 1947, v. 33, p. 410.
38. Левицкий И. И. Изв. АН СССР, ОХН, 1959, с. 425.
39. Grob A. Über die Katalytische Ciclisation von Hepten. Zurich, 1946, p. 66.
40. Каган М. Я., Эриванская Л. А., Трофимова И. В. ДАН СССР, 1952, т. 82, с. 913.
41. Krause A. Bull. Acad. Polon. Sci., 1960, т. 8, № 3, 1. 89.
42. Исагулянц Г. В., Дербенец Ю. И. Успехи химии, 1969, т. 38, с. 1597.
43. Wheatcroft R. W. Dissertation. Thèse Université de Californie. 1949.
44. Mitchell I. I. J. Am. Chem. Soc., 1958, v. 80, p. 5848.
45. Cannings F. R., Fisher A., Ford J. F., Holmes P. D., Smith R. S. Chem. and Ind. (London), 1960, p. 228.
46. Chao-Tung Chen, Haag W. O., Pines H. Ibid., 1959, p. 1379.
47. Pines H., Chao-Tung Chen. J. Am. Chem. Soc., 1960, v. 82, p. 3562.
48. Pines H., Benoy G. J. Am. Chem. Soc., 1960, v. 82, p. 2483.
49. Pines H., Chen C. T. Proc. II Int. Congr. on Catalysis, Paris. 1960, v. 1, p. 367.
50. Pines H., Chen C. T. J. Org. Chem., 1961, v. 26, p. 1057.
51. Pines H., Csicsery S. M. J. Am. Chem. Soc., 1962, v. 84, p. 292.
52. Csicsery S. M., Pines H. Ibid., 1962, v. 84, p. 3939.
53. Pines H., Goetschel C. T., Csicsery S. M. J. Org. Chem., 1963, v. 28, p. 2713.
54. Goetschel C. T., Pines H. Ibid., 1964, v. 29, p. 399.
55. Pines H., Goetschel C. T. J. Am. Chem. Soc., 1965, v. 87, p. 4207.
56. Pines H., Goetschel C. T. J. Org. Chem., 1965, v. 30, p. 3530.
57. Pines H., Dembinski J. W. Ibid., 1965, v. 30, p. 3537.
58. Pines H., Goetschel C. T., Dembinski J. W. Ibid., 1965, v. 30, p. 3540.
59. Goetschel C. T., Pines H. Ibid., 1965, v. 30, p. 3544.
60. Pines H., Goetschel C. T. Ibid., 1965, v. 30, p. 3548.
61. Feighan J. A., Davis B. H. J. Catalysis, 1965, v. 4, p. 594.
62. Davis B. H., Venuto P. J. Org. Chem., 1971, v. 36, p. 337.
63. Davis B. H. J. Catalysis, 1971, v. 23, p. 340.
64. Davis B. H. Ibid., 1971, v. 23, p. 365.
65. Тимофеева Е. А., Шуйкин Н. И., Смирнов В. С., Добринина Т. П., Плотников Ю. Н., Петряева Г. С. Изв. АН СССР, ОХН, 1958, с. 893.
66. Шуйкин Н. И., Тимофеева Е. А., Добринина Т. П., Плотников Ю. Н., Петряева Г. С., Клейменова В. М. Там же, 1958, с. 896.
67. Тимофеева Е. А., Смирнов В. С., Плотников Ю. Н. Там же, 1959, с. 1433.
68. Тимофеева Е. А., Шуйкин Н. И., Плотников Ю. Н., Клейменова В. М. ДАН СССР, 1959, т. 125, с. 1272.
69. Тимофеева Е. А., Шуйкин Н. И., Добринина Т. П., Петряева Г. С., Плотников Ю. Н. Изв. АН СССР, ОХН, 1960, с. 292.
70. Шуйкин Н. И., Тимофеева Е. А., Плотников Ю. Н., Андреев Н. С. Там же, 1960, с. 2173.
71. Тимофеева Е. А., Шуйкин Н. И., Добринина Т. П., Плотников Ю. Н., Петряева Г. С. Там же, 1960, с. 480.
72. Шуйкин Н. И., Тимофеева Е. А., Добринина Т. П., Плотников Ю. Н., Петряева Г. С., Гайворонская Г. К. Там же, 1960, с. 1457.
73. Шуйкин Н. И., Тимофеева Е. А., Клейменова В. М. Там же, 1961, с. 653.
74. Шуйкин Н. И., Тимофеева Е. А., Плотников Ю. Н., Добринина Т. П., Петряева Г. С., Смирнов В. С. Нефтехимия, 1962, т. 2, с. 457.
75. Плотников Ю. Н., Тимофеева Е. А., Шуйкин Н. И. Там же, 1964, т. 4, с. 225.
76. Perrée M., Fauvet J. E., Blouri B., Rumpf P. Bull. soc. chim. France, 1967, p. 339.
77. Perrée M., Blouri B. Ibid., 1968, p. 4195.
78. Perrée-Fauvet M., Herault D., Blouri B., Rumpf P. Ibid., 1971, p. 2283.
79. Perrée-Fauvet M., Herault D., Blouri B. Ibid., 1971, p. 4463.
80. Панченков Г. М., Венкатачалам К. А., Жоров Ю. М. Нефтехимия, 1964, т. 4, с. 30.
81. Жоров Ю. М., Венкатачалам К. А., Панченков Г. М. Там же, 1966, т. 6, с. 831.
82. Жоров Ю. М., Панченков Г. М., Рудык Л. Г. Там же, 1967, т. 7, с. 868.
83. Липович В. Г., Шмидт О. И., Лурье М. А., Калечиц И. В. Там же, 1969, т. 9, с. 661.
84. Липович В. Г., Сидоров Р. И., Шмидт О. И., Лурье М. А., Жоров Б. М., Калечиц И. В. В сб.: Известия научно-исслед. ин-та нефте- и углехимического синтеза при Иркутском ун-те. Иркутск, 1967, т. 1, ч. 1, с. 17.
85. Липович В. Г., Шмидт О. И., Лурье М. А., Высоцкий А. В., Косыгина К. Ф., Калечиц И. В. Там же, 1967, т. 9, ч. 1, с. 25.
86. Липович В. Г., Шмидт О. И., Лурье М. А., Калечиц И. В. Там же, 1967, т. 9, ч. 1, с. 33.
87. Розенгарт М. И., Мортиков Е. С., Казанский Б. А. ДАН СССР, 1964, т. 158, с. 911.
88. Розенгарт М. И., Мортиков Е. С., Казанский Б. А. Там же, 1966, т. 166, с. 619.
89. Мортиков Е. С., Розенгарт М. И., Казанский Б. А. Изв. АН СССР, сер. хим., 1968, с. 103.
90. Розенгарт М. И., Мортиков Е. С., Казанский Б. А. Нефтехимия, 1969, т. 9, с. 41.
91. Frey H. M., Wolst R. Chem. Revs., 1969, v. 69, p. 103.

92. Alder K., Brachel H., Kaiser K. App., 1957, B. 608, S. 195.
93. Lewis E., Steiner H. J. Chem. Soc., 1964, p. 3080.
94. Нейман М. Б., Феклисов Г. И. ДАН СССР, 1953, т. 91, с. 1137.
95. Нейман М. Б. Ж. физ. химии, 1954, т. 28, с. 1235.
96. Нейман М. Б., Феклисов Г. И. Там же, 1954, т. 28, с. 1439.
97. Нейман М. Б., Гал Д. Применение радиоактивных изотопов в химической кинетике. М.: Наука: 1970.
98. Баландин А. А., Нейман М. Б., Богданова О. К., Исагулянц Г. В., Щеглова А. П., Попов Е. И. Изв. АН СССР, сер. хим., 1957, с. 157.
99. Баландин А. А., Богданова О. К., Исагулянц Г. В., Нейман М. Б., Попов Е. И. Там же, 1958, с. 18.
100. Баландин А. А., Богданова О. К., Исагулянц Г. В., Нейман М. Б., Попов Е. И. Изотопы и излучение в химии, М.: Изд-во АН СССР, 1958, с. 52.
101. Баландин А. А., Соколова Н. П. Изв. АН СССР, сер. хим., 1960, с. 398.
102. Захарычева И. И., Исагулянц Г. В., Баландин А. А. Там же, 1963, с. 179.
103. Баландин А. А., Исагулянц Г. В., Попов Е. И., Дербенцев Ю. И., Виноградов С. Л. Там же, 1958, с. 233.
104. Исагулянц Г. В., Баландин А. А., Попов Е. И., Дербенцев Ю. И. Ж. физ. химии, 1964, т. 38, с. 20.
105. Исагулянц Г. В., Дербенцев Ю. И., Клабуновский Е. И., Баландин А. А. Изв. АН СССР, сер. хим., 1964, с. 985.
106. Дербенцев Ю. И., Исагулянц Г. В., Баландин А. А. Ж. физ. химии, 1965, т. 39, с. 2611.
107. Дербенцев Ю. И., Баландин А. А., Исагулянц Г. В. Кинетика и катализ, 1961, т. 2, с. 741.
108. Дербенцев Ю. И., Марков М. А., Исагулянц Г. В., Миначев Х. М., Баландин А. А. ДАН СССР, 1964, т. 155, с. 128.
109. Исагулянц Г. В., Ряшенцева М. А., Дербенцев Ю. И., Миначев Х. М., Баландин А. А. Нефтехимия, 1964, т. 4, с. 229.
110. Исагулянц Г. В., Ряшенцева М. А., Дербенцев Ю. И., Миначев Х. М., Баландин А. А. Изв. АН СССР, сер. хим., 1964, с. 1555.
111. Исагулянц Г. В., Ряшенцева М. А., Миначев Х. М., Дербенцев Ю. И., Баландин А. А. Нефтехимия, 1965, т. 5, с. 507.
112. Исагулянц Г. В., Ряшенцева М. А., Дербенцев Ю. И., Миначев Х. М., Баландин А. А., Мардалейшили Р. Е. Там же, 1965, т. 5, с. 501.
113. Исагулянц Г. В., Яновский М. И. В сб.: Механизм и кинетика сложных катализитических реакций. М.: Наука, 1970, с. 35.
114. Исагулянц Г. В., Розенгарт М. И., Дербенцев Ю. И., Дубинский Ю. Г., Казанский Б. А. ДАН СССР, 1970, т. 191, с. 600.
115. Казанский Б. А., Розенгарт М. И., Исагулянц Г. В., Дербенцев Ю. И., Коваленко Л. И., Грейш А. А., Дубинский Ю. Г. Там же, 1971, т. 197, с. 1085.
116. Исагулянц Г. В., Розенгарт М. И., Дубинский Ю. Г., Коваленко Л. И., Казанский Б. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1972, с. 1897.
117. Розенгарт М. И., Исагулянц Г. В., Дубинский Ю. Г., Коваленко Л. И., Гуткина Е. М., Казанский Б. А. Нефтехимия, 1974, т. 14, с. 36.
118. Kazansky B. A., Isagulyants G. V., Rozengart M. I., Dubinsky Y. G., Kovalenko L. I. Proc. V Int. Congr. on Catalysis, v. 2. Amsterdam — London: North Holland, 1973, p. 1277.
119. Исагулянц Г. В., Розенгарт М. И., Дубинский Ю. Г., Коваленко Л. И., Гуткина Е. М., Казанский Б. А. Нефтехимия, 1975, т. 15, с. 505.
120. Рогинский С. З., Яновский М. И., Берман А. Д. Основы применения хроматографии в катализе. М.: Наука, 1972, с. 332.
121. Розенгарт М. И., Полинин В. Л., Казанский Б. А. Изв. АН СССР, сер. хим., 1966, с. 1323.
122. Полинин В. Л., Розенгарт М. И., Казанский Б. А. Там же, 1967, с. 1435.
123. Розенгарт М. И., Брюханов В. Г., Полинин В. Л., Дубинский Ю. Г., Казанский Б. А. Нефтехимия, 1969, т. 9, с. 693.
124. Розенгарт М. И., Полинин В. Л., Казанский Б. А. Изв. АН СССР, сер. хим., 1969, с. 2561.
125. Розенгарт М. И., Полинин В. Л., Брюханов В. Г., Казанский Б. А. ДАН СССР, 1969, т. 187, с. 585.
126. Розенгарт М. И., Полинин В. Л., Брюханов В. Г., Казанский Б. А. Нефтехимия, 1972, т. 12, с. 188.
127. Полинин В. Л., Брюханов В. Г., Розенгарт М. И., Казанский Б. А. Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, с. 541.
128. Розенгарт М. И., Полинин В. Л., Брюханов В. Г., Казанский Б. А. Там же, 1973, с. 1675.
129. Розенгарт М. И., Исагулянц Г. В., Дубинский Ю. Г., Коваленко Л. И., Брюханов В. Г. Нефтехимия, 1976, т. 16, с. 201.

130. Шапченко Н. И., Руденко А. П. Вестн. МГУ, химия, 1973, с. 465.
131. Шапченко Н. И., Руденко А. П. Химия и химическая технология, 1974, т. 17, с. 392.
132. Руденко А. П. В сб.: Современные проблемы физической химии. М.: Изд. МГУ, 1968, т. 3, с. 263.
133. Руденко А. П. Дис. на соискание уч. ст. докт. хим. наук, М.: МГУ, 1970.
134. Тимофеева Е. А., Иванковский В. Э. Изв. АН СССР, сер. хим., 1974, с. 816.
135. Krzywicki A., Malinowski S., Marczewski M. Chem. Stosow., 1975, v. 19, p. 459.
136. Krzywicki A., Malinowski S. Ibid., 1973, v. 17, p. 101.
137. Krzywicki A., Malinowski S., Gieysztor A. Ibid., 1973, v. 17, p. 195.
138. Тимофеева Е. А., Иванковский В. Э., Словецкая К. И., Грачева Т. И., Алешин Э. Г. Изв. АН СССР, сер. орг. биол., 1975, с. 1102.
139. Кримонд Т. Я., Розенгарт М. И., Казанский Б. А. ДАН СССР, 1971, т. 199, с. 99.
140. Розенгарт М. И., Кримонд Т. Я., Казанский Б. А. Там же, 1971, т. 199, с. 365.
141. Кримонд Т. Я., Розенгарт М. И., Казанский Б. А. Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, с. 985.
142. Розенгарт М. И., Полинин В. Л., Кримонд Т. Я., Брюханов В. Г., Ращупкина З. А., Колпакова Н. И. Там же, 1975, с. 1558.
143. Krzywicki A., Malinowski S., Marczewski M. React. Kinet. Catal. Letters, 1976, v. 5, p. 191.
144. Krzywicki A., Malinowski S., Marczewski M., Swiatkowski A. Chem. Stosow., 1977, v. 21, p. 447.
145. Козлов Н. С., Осиновик Е. С., Янчук А. Ф. Изв. АН БССР, сер. хим., 1978, с. 126.
146. Надиров Н. К., Петросян Л. С., Лыкова Л. Ф. В сб.: Всесоюзн. конф. по механизму катализитических реакций. М., 1978, тезис 58.
147. Балашова В., Крупина С. Н. В сб.: Вопросы химии и химической технологии нефти и газа. Грозный, 1978, № 1, с. 89.
148. Исагулянц Г. В., Розенгарт М. И., Дубинский Ю. Г., Антонова С. Ю. Изв. АН СССР, сер. хим., 1981, № 10.

Институт органической химии АН СССР
Москва