

УДК 542.97

## СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ В КАТАЛИЗЕ ЦЕОЛИТОВ ТИПА ПЕНТАСИЛА

*Миначев Х. М., Кондратьев Д. А.*

Рассмотрены достижения в области изучения структуры, физико-химических и каталитических свойств высококремнеземных цеолитов нового структурного типа — пентасилов.

Библиография — 289 ссылок.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	1921
II. Синтез, структура и физико-химические свойства . . . . .	1922
III. Превращения кислородсодержащих соединений на пентасилах . . . . .	1932
IV. Превращения углеводородов на пентасилах . . . . .	1946
V. Применение пентасилов в других каталитических реакциях . . . . .	1965

### I. ВВЕДЕНИЕ

В последние годы в области цеолитного катализа интенсивно развиваются работы, посвященные исследованию физико-химических и каталитических свойств цеолитов нового структурного типа — пентасилов. Эти цеолиты характеризуются необычно высоким содержанием  $\text{SiO}_2$ , благодаря чему их иногда называют «сверхвысококремнеземными» (СВК) цеолитами. Среди них наибольшую известность приобрели синтезированные фирмой «Мобил ойл» цеолиты типа ZSM [1—6], для которых  $x$  — мольное соотношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  — обычно лежит в пределах 12—100, но может достигать гораздо более высоких значений. Конечным членом этого ряда является «силликалит» [7], который вообще не содержит алюминия ( $x = \infty$ ) и представляет собой кристаллический диоксид кремния. В Советском Союзе также были синтезированы и широко изучаются аналоги цеолитов типа ZSM, которые в отечественной научной литературе обозначаются либо как СВК-цеолиты, либо как цеолиты типа ЦВК, ЦВМ, ультрасила или пентасила.

Повышенный интерес к цеолитам нового поколения вызвало появление в 1974—75 гг. большого количества патентов фирмы «Мобил ойл», показавших, что цеолиты типа ZSM представляют собой гораздо более эффективные катализаторы ряда практически важных процессов нефтепереработки и нефтехимии, чем их предшественники (фожазиты, морденит и др.). К числу процессов, основанных на применении цеолитов типа ZSM, относились, например, каталитическая депарафинизация нефтяных фракций [8, 9], алкилирование ароматических углеводородов олефинами [10], ароматизация индивидуальных олефинов  $\text{C}_2$ — $\text{C}_4$  и их смесей [11—13], крекинг газойлевых фракций, обеспечивающий повышенный выход ароматических углеводородов [16, 17], изомеризация ксилолов

[18—21] и превращение синтез-газа в бензин [22]. В 1975 г. появился ряд патентов [23—31] на процессы получения высокооктанового бензина (о. ч.  $\geq 95$ ) из различных кислородсодержащих и других гетероатомных соединений в присутствии цеолитов типа ZSM.

Особое место среди перечисленных разработок занял процесс производства высокооктанового бензина из метанола на цеолитах типа ZSM [28, 32—37]. Именно этот процесс, показавший в период энергетического кризиса и поиска новых источников энергии реальный путь получения высококачественных моторных топлив без затрат нефтяного сырья, стимулировал развитие работ по изучению свойств и возможностей применения в качестве катализаторов цеолитов нового типа.

Хотя с момента появления первых сообщений о пентасилах прошло немногим более 10 лет, в литературе накопилась обширная информация о строении, физико-химических и каталитических свойствах таких цеолитов. Эти данные в той или иной степени нашли свое отражение в ряде обзорных работ, посвященных проблемам цеолитного катализа [38—51]. Однако некоторые из обзоров были опубликованы сравнительно давно и не учитывают результатов работ, выполненных в последние годы. Авторы других обзоров либо ограничиваются рассмотрением данных о применении пентасилов как катализаторов какой-либо одной реакции, либо иллюстрируют этими данными современное состояние и тенденции развития области цеолитного катализа. Поэтому при составлении настоящего обзора мы стремились по возможности полнее охватить, систематизировать и проанализировать имеющиеся в научной литературе сведения о цеолитах семейства пентасила, за исключением патентных данных, хотя в ряде случаев ссылка на них оказалась необходимой.

## II. СИНТЕЗ, СТРУКТУРА И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЕНТАСИЛОВ

Синтез цеолитов представляет собой самостоятельную и очень специфическую область, лежащую на стыке неорганической и физической химии. Поэтому здесь мы лишь кратко рассмотрим основные особенности способа получения пентасилов, не обсуждая детально условия их кристаллизации, закономерности, кинетику и механизм этого процесса. Отметим однако, что в настоящее время уже опубликовано значительное количество работ, посвященных этим вопросам [52—61].

В основе синтеза пентасилов лежит метод гидротермальной кристаллизации щелочных алюмосиликатов в присутствии катионов органических оснований. Описание этого метода приводится в патентах фирмы «Мобил ойл», посвященных получению различных представителей цеолитов семейства ZSM [2—6]. В настоящее время только это семейство насчитывает более полутора десятков различных цеолитов (ZSM-4, -5, -8, -10, -11, -12, -20, -21, -34, -35, -38 и т. д.), синтез которых осуществляют, варьируя температуру процесса, соотношение компонентов в реакционной смеси и другие условия, а также используя в качестве добавок различные органические соединения.

Добавки органических оснований (соединений тетраметиламмония) впервые использовал в 1961 г. Баррер [62, 63] при синтезе цеолитов первого поколения. Полученные таким образом цеолиты (типа А, эрионит, шабазит, оффретит, фожазит) характеризовались более высокими значениями соотношения  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , чем такие же цеолиты, синтезированные в отсутствие органических катионов. В развитие этого метода фирма «Мобил ойл» исследовала возможность применения при синтезе цеолитов катионов тетраэтил-, тетрапропил- и тетрабутиламмония, тетрабутилфосфония, пирролидина, этилендиамина и других органических соединений. Результатом этого было получение высококремнеземных цеолитов многочисленного семейства ZSM.

Исследование этих цеолитов показало [5, 6], что некоторые из них, например цеолиты ZSM-21 и -34, имеют структуру известного типа (ферьерита и эрионита-оффретита соответственно). В то же время цеолиты ZSM-5, ZSM-11 и, по-видимому, ZSM-12 относятся к неизвестному

ранее структурному типу пентасила [2—4], не имеющему природных аналогов. Такую же структуру имеют силикалит и фторсиликалит (аналоги ZSM-5), получаемые в присутствии катионов тетрапропиламмония [64, 65], силикалит-2 (аналог ZSM-11), синтезируемый с применением катионов тетрабутиламмония [66], и ТЭА-силикат (аналог ZSM-12), кристаллизацию которого проводили в присутствии катионов тетраэтиламмония [67]. В настоящее время известно, что цеолиты со структурой типа пентасила можно синтезировать, используя в качестве органических добавок, например, низшие алифатические спирты или вообще не применяя добавок каких-либо органических соединений [68].

Из всего семейства цеолитов типа ZSM наиболее подробно исследованы цеолиты ZSM-5 и ZSM-11 [69—73], проявившие необычные каталитические свойства, а также силикалит [48] — структурный аналог цеолита ZSM-5. Цеолит типа ZSM-5 кристаллизуется в ромбической системе с параметрами кристаллической решетки  $a \approx 20,1$ ,  $b \approx 19,9$  и  $c \approx 13,4$  Å, а цеолит типа ZSM-11 — в тетрагональной системе с параметрами решетки  $a = b = 20,12$  и  $c = 13,44$  Å. Состав элементарной ячейки обоих цеолитов в Na-форме выражается формулой  $\text{Na}_n\text{Al}_n\text{SiO}_{96-n}\text{O}_{192} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ , где  $n < 27$  для ZSM-5 и  $n < 16$  для ZSM-11. Плотность кристаллической решетки цеолитов ZSM-5 и ZSM-11 составляет 17,9 и 17,6 Т на 1000 Å<sup>3</sup> соответственно ( $T = \text{Si} + \text{Al}$ ).

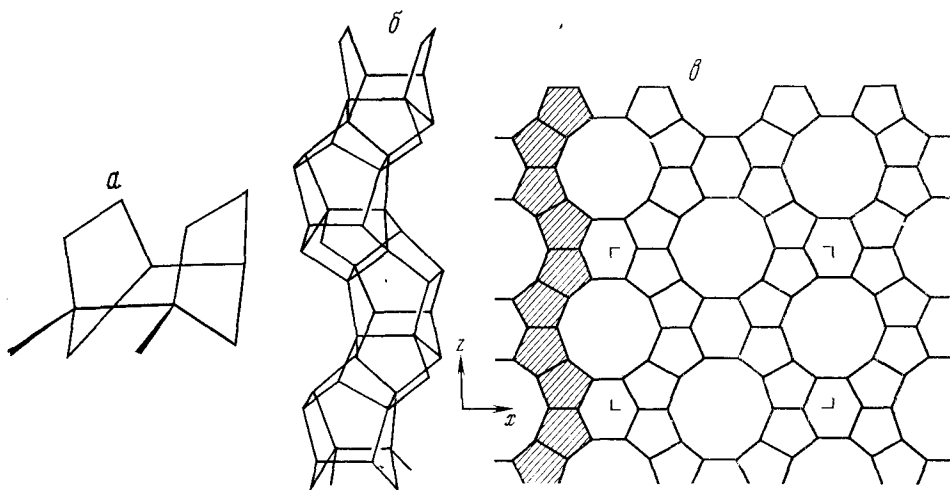


Рис. 1. Схематическое изображение структурного элемента (а), цепочки (б) из таких элементов и слоя (в), образуемого этими цепочками, для цеолитов типа ZSM-5 и ZSM-11 [69—72]

Основу кристаллической решетки цеолитов типа ZSM-5 и ZSM-11 составляют структурные элементы (рис. 1, а), которые состоят из пятичленных колец. Ввиду низкого содержания Al (концентрацию которого в каркасе пентасилов можно с высокой точностью определять с помощью рентгеноструктурного анализа [74]) эти пятичленные кольца образованы в основном кремнийкислородными тетраэдрами [69—72]. Цепочки из таких элементов (рис. 1, б) объединены в слои (рис. 1, в), причем каждая цепочка в слое представляет собой зеркальное отражение соседней. Слои из цепочек структурных элементов могут соединяться попарно двояким образом. Если при соединении двух соседних слоев происходит их инверсия относительно друг друга, то образуется кристаллическая решетка цеолита типа ZSM-5, тогда как при зеркальном расположении соседних слоев формируется кристаллическая решетка цеолита типа ZSM-11.

Предполагают [70], что в структурном отношении цеолиты ZSM-5 и ZSM-11 представляют собой крайние члены очень протяженного ряда смешанных структур, образующихся благодаря множеству возможных сочетаний цепочек и слоев структурных элементов. Все эти структуры

относятся к семейству пентасила, к которому также принадлежит силикалит, чья кристаллическая решетка построена только из кремнийкислородных тетраэдров [64].

При формировании кристаллической решетки пентасилов образуется система пересекающихся под прямыми углами каналов, имеющих в сечении форму 10-членных колец (рис. 1, в). В случае цеолита ZSM-5 эта система состоит из прямых и «синусоидальных» каналов (рис. 2, а) [69, 70, 72]. Прямые каналы имеют в сечении форму почти правильного круга ( $5,4 \times 5,6$  Å), а сечение синусоидальных каналов имеет форму эллипса ( $5,1 \times 5,5$  Å). Аналогичная система каналов была обнаружена в силикалите, который отличается от цеолита ZSM-5 только тем, что эллиптическое сечение имеют прямые каналы ( $5,0 \times 5,6$  Å), а сечение синусоидальных каналов имеет форму круга диаметром 5,3 Å [64]. В отличие от цеолита ZSM-5 и силикалита, система пор цеолита ZSM-11 образована только прямыми каналами, имеющими в сечении форму эллипса ( $5,4 \times 5,6$  Å) (рис. 2, б) [71, 72]. В ряде случаев в процессе синтеза может происходить образование цеолитов семейства пентасила, обладающих системой пор смешанного типа (например, рис. 2, в) [47].

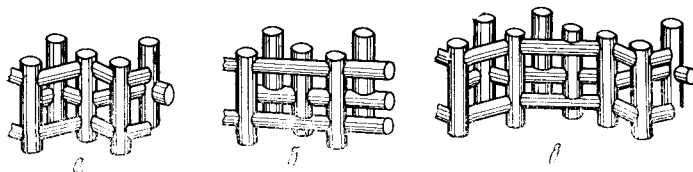


Рис. 2. Схематическое изображение структуры пор цеолитов типа а — ZSM-5 и силикалита, б — ZSM-11 и в — смешанного типа [44, 64, 69–72]

Необычные структура и состав пентасилов придают им характерные каталитические и адсорбционные свойства, делающие их непохожими на цеолиты первого поколения. При этом возникает вопрос о причинах высокой каталитической активности пентасилов, характеризующихся низким содержанием алюминия. По существующим представлениям [1], активность цеолитов в целом ряде каталитических реакций с участием ионов карбения обусловлена наличием на их поверхности кислотных ОН-групп, связанных с атомами Al кристаллической решетки.

В этой связи важное значение приобретает невыясненный еще до конца вопрос о локализации и распределении атомов Al в каркасе пентасилов. По мнению некоторых авторов [69–71], небольшое количество атомов Al равномерно распределяется по объему кристаллитов, что было подтверждено для цеолитов типа ZSM-5 с помощью методов Оже-спектроскопии [75] и масс-спектроскопии вторичных ионов [76]. Однако методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) установлено [77], что поверхность образцов Na- и H-форм цеолита ZSM-5 обогащена кремнием. По данным других авторов, полученных с помощью того же метода для цеолита ZSM-5 [78], а также для его аналогов типа ЦВК и ЦВМ [79], поверхностные слои кристаллитов обогащены алюминием. Об этом также свидетельствуют результаты изучения крупных (60–200 мкм) кристаллитов цеолита ZSM-5 методами сканирующей электронной микроскопии и сканирующего рентгеновского микроанализа [53]. Вывод о неравномерном распределении Al в кристаллитах пентасилов сделан также в работах [80–83].

Причины этого не совсем ясны. Считают [53], например, что обогащение поверхностных слоев кристаллитов пентасила алюминием связано с особенностями протекания заключительной стадии процесса кристаллизации. Однако при этом указывают, что в кристаллитах небольшого размера концентрация Al на поверхности и в объеме может быть одинаковой. Известно также, что характер распределения Al в кристаллитах пентасилов может меняться в зависимости от условий термообработки и обработки кислотами (см. ниже).

Благодаря низкой концентрации алюминия цеолиты семейства пентасила обладают значительно более высокой термостойкостью, чем цеолиты первого поколения, структура которых в большинстве случаев разрушается при температурах 700—800°С. В отличие от этого, по данным рентгеноструктурного анализа, прокаливание цеолитов типа ZSM-5 и ЦВК при температурах до 1000° не вызывает разрушения их кристаллической структуры [2, 78, 84, 85], а структура силикалита начинает подвергаться аморфизации только при 1300° [64]. Вместе с тем, согласно данным РФЭС [78], высокотемпературная обработка, по-видимому, вызывает миграцию ~15% атомов Al из каркаса цеолита типа ZSM-5. Это может указывать на незначительное разрушение структуры цеолита в местах локализации алюминия. О возможности некоторых изменений структуры пентасилов при высокотемпературной обработке свидетельствуют также данные об изменении каталитической активности и селективности цеолита типа ЦВК после его активации при 900—1000° [84, 85].

Ионообменные свойства цеолитов семейства пентасила обусловлены особенностями их состава. Наличие в этих цеолитах малых количеств алюминия определяет низкую величину отрицательного заряда их решетки и, следовательно, небольшую концентрацию компенсирующих этот заряд катионов [57, 86]. Среди последних присутствуют как катионы  $\text{Na}^+$ , так и неспособные к обмену объемистые катионы органических оснований ( $\text{R}_4\text{N}^+$ ), применявшиеся при синтезе цеолита. Катионы  $\text{Na}^+$ , количество которых в исходной (Na-) форме пентасилов обычно не превышает 1,0—1,5% (в расчете на  $\text{Na}_2\text{O}$ ), легко могут замещаться катионами  $\text{NH}_4^+$  или протонами при реакциях ионного обмена с  $\text{NH}_4\text{Cl}$  или  $\text{HCl}$ . Органические катионы легко разлагаются при нагревании цеолита на воздухе (350—450°) и удаляются из него в виде аммиака, аминов и соответствующих углеводородов. Образующиеся в результате такой обработки декатионированные или протонные (H-) формы цеолитов обладают большей сорбционной емкостью [2, 86, 87] и более высокой каталитической активностью [86—88], чем исходные Na-формы.

Установлено [89], что при введении катионов цезия в H-форму ряда цеолитов типа ZSM-5 разного состава ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 89\text{—}8660$ ) наблюдается очень хорошая корреляция между концентрацией ионообменного цезия и содержанием Al в каркасе цеолита (рис. 3). Следовательно, способность пентасилов к ионному обмену таким же образом зависит от содержания Al в кристаллической решетке, как и в случае цеолитов первого поколения. Кроме этого, имеются данные [2, 90, 91] о способности протонов H-формы пентасилов типа ZSM-5, ЦВК и ЦВМ к обмену на катионы Na, Ca, Ag, редкоземельных элементов, Pt и Pd, что открывает возможности для целенаправленного регулирования каталитических свойств таких цеолитов.

В отличие от цеолитов первого поколения пентасилы проявляют гораздо более высокую гидрофобность [2, 64, 89, 92—95]. Установлено [2], что в случае прокаленного при 550° на воздухе цеолита ZSM-5 отношение сорбированных количеств *n*-гексана и воды составляет ~1,5, тогда как для цеолитов типа A, X и Y отношение равно ~0,5. По другим данным [93], то же соотношение (составляющее 0,4—0,9 для цеолитов типа A, X, Y и морденит) повышается в случае цеолитов ZSM-5 и ZSM-11 до 1,4—2,4. Показано [64, 89], что адсорбированная цеолитом ZSM-5 вода занимает всего лишь 20—25% от всего объема его пор. На примере различных образцов перлита ZSM-5, отношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  в которых менялось от 75 до 8660 [89] и от 50 до 900 [95], было установлено, что с уменьшением содержания Al в цеолите количество сорбируемой им воды линейно снижается до очень малой величины, соответствующей адсорбции воды силикалитом (~15 молекул  $\text{H}_2\text{O}$  на одну элементарную ячейку [64]). Аналогичное наблюдение было сделано в [96] для ряда образцов цеолитов типа ZSM и их аналогов с различным содержанием Al.

Рассмотренные данные о гидрофобности пентасилов хорошо согласуются с предположением о зависимости между сродством цеолитов к воде и содержанием в них алюминия, а также об образовании связи между

молекулами сорбируемой воды и протонами, связанными с группами  $[AlO_2]^-$  в структуре цеолита [94].

Гидрофобность пентасилов сочетается с их способностью к адсорбции небольших молекул различных неорганических соединений. Показано [72], что молекулы  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO_2$  и  $H_2S$  легко проникают в каналы цеолитов ZSM-5 и ZSM-11, а также что сорбционная емкость последнего несколько

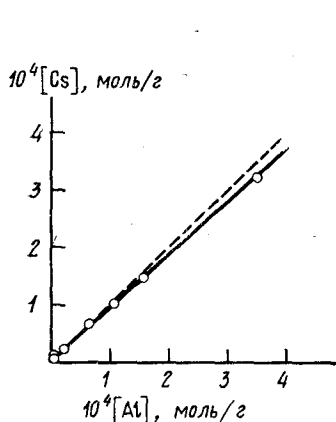


Рис. 3

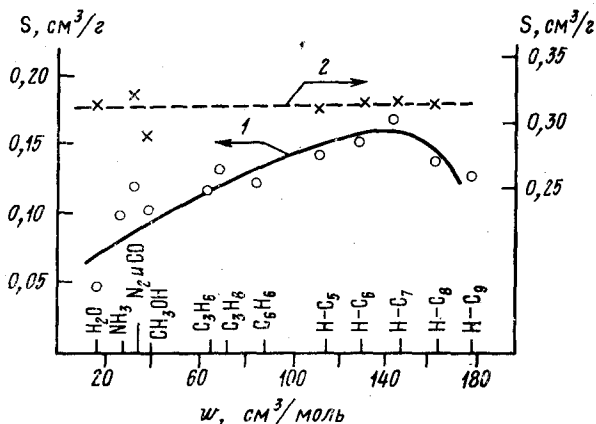


Рис. 4

Рис. 3. Влияние содержания Al в каркасе цеолита H-ZSM-5 на его способность к ионному обмену с цезием [89]; пунктирная линия отвечает соотношению  $[Cs]/[Al] = 1$

Рис. 4. Изменение объема ( $S$ ) адсорбируемых ультрасилом (1) и цеолитом NaX (2) веществ в зависимости от объема их молекул ( $w$ ) (по данным [99])

ниже из-за особенностей его пористой структуры (см. выше). По-видимому, существенный вклад в сорбционную емкость пентасилов вносят полости, образующиеся в местах пересечения каналов и имеющие разную форму в ZSM-5 и ZSM-11. Имеются данные о высокой сорбционной емкости H-формы ультрасила (аналога цеолита ZSM-8) по отношению к водороду, которая составляет  $\sim 80\%$  от его емкости по азоту [97].

При изучении адсорбции веществ различной химической природы (неорганические соединения, углеводороды, метанол) на цеолите типа ультрасил [98, 99] наблюдалась определенная зависимость между количеством вещества, сорбированного цеолитом, и объемом молекул адсорбата (рис. 4). На кривой, изображающей эту зависимость, в области *n*-гептана присутствует максимум, наличие которого было приписано пространственным затруднениям, препятствующим диффузии в поры цеолита молекул большей длины, чем цепочки из семи атомов углерода. В отличие от этого, для цеолита NaX количество адсорбированного вещества не зависит от объема молекул адсорбата.

Данные работ [2—4, 64, 70, 72, 87, 95, 98—103] свидетельствуют о способности пентасилов легко адсорбировать парафиновые углеводороды нормального строения. Что касается разветвленных алканов, алкилароматических и других углеводородов, то их адсорбция существенно лимитируется размером и формой пор пентасилов. Например, легко адсорбируя *n*-гексан (4,3 Å)<sup>1</sup>, цеолиты типа ZSM-5 в гораздо меньшей степени сорбируют изомерные метилпентаны (5,5 Å) и диметилбутаны (6,1—6,3 Å), причем величина сорбции этих углеводородов снижается с увеличением степени разветвленности молекул адсорбата. Показано [104, 105], что цеолит H-ZSM-5 селективно адсорбирует 2-метилпентан из его смеси (1:1) с 2,2-диметилбутаном. Среди ароматических углеводородов легче всего адсорбируются бензол, толуол и *n*-ксилол (все они имеют диаметр 5,8 Å). Интересно отметить, что объем сорбированного цеолитом H-ZSM-5 бензола значительно меньше объема *n*-ксилола. По-видимому,

<sup>1</sup> В скобках указаны значения кинетического диаметра молекул, заимствованные из [1] (с. 649—656) и из [70].

это связано с более плотной упаковкой молекул *n*-ксилола в порах и с взаимодействием атомов водорода этого изомера с поверхностью стенок пор цеолита [70, 72].

Объем пор, занимаемый адсорбированными углеводородами разного строения, неодинаков и всегда меньше истинного объема всей системы каналов пентасила [72]. Очевидно, что система пор этих цеолитов в разной степени доступна для молекул адсорбатов различной структуры. Доступность пористой структуры пентасилов (ZSM-5, ультрасил) для молекул различных углеводородов подробно исследовали авторы работ [100, 101, 106]. По данным [72], сорбционная емкость цеолита ZSM-5 по *n*-гексану примерно на 30 и 50% превышает его емкость по 3-метилпентану и бензолу соответственно. Показано, что сорбционная емкость пентасилов в значительной степени зависит от природы адсорбата [107].

При рассмотрении сорбционных процессов в цеолитах желательно учитывать скорость проникновения молекул в поры адсорбента [108]. Однако количество данных по кинетике сорбции и диффузии для пентасилов пока еще очень невелико. Известно [70, 109], что коэффициенты диффузии бензола и *n*-ксилола в цеолите ZSM-5 примерно в  $10^3$  раз выше, чем для *o*-ксилола, и в  $10^5$  раз выше, чем для 1,3,5-триметилбензола и пентаметилбензола. Показано [84], что начальная скорость адсорбции изомеров ксилола в цеолите типа ЦВК снижается в следующем порядке: *n*-ксилол > *m*-ксилол > *o*-ксилол.

Из приведенных данных следует, что пентасилы, максимальный диаметр пор которых составляет  $\sim 5,8$  Å, обладают ярко выраженными молекулярно-ситовыми свойствами. При этом, в отличие от цеолитов первого поколения, они могут сорбировать молекулы, кинетический диаметр которых превышает ширину их каналов на  $\sim 1$  Å [100]. В то же время в системе пор пентасилов существуют пространственные затруднения для диффузии молекул, форма которых не соответствует форме каналов цеолита [110, 111].

Молекулярно-ситовые свойства такого рода, требующие соответствия между размером и формой молекул адсорбата и пор адсорбента, наблюдались ранее для некоторых цеолитов первого поколения (цеолит типа А, эрионит, морденит и др.) [110—112]. Так же как и в случае этих цеолитов, молекулярно-ситовые свойства пентасилов оказывают значительное влияние на их каталитические свойства. Это влияние проявляется в так называемой «конфигурационной селективности» (shape-selectivity) [110] каталитических реакций в отношении исходных реагентов, образующихся продуктов или переходного состояния. Именно эти эффекты сделали возможным применение пентасилов в качестве катализаторов депарафинизации нефтяных фракций [8, 9], селективного получения *n*-ксилола [18—21, 109] и других процессов [113].

Сорбционные свойства пентасилов зависят как от диаметра, так и от формы каналов, образующих их пористую структуру. По данным [70, 72, 102], прямые и синусоидальные поры цеолита ZSM-5 неравноценны в отношении адсорбции и диффузии углеводородов. Показано [114], что цеолит ZSM-5 обладает большей сорбционной емкостью по углеводородам, чем цеолит ZSM-11. Очевидно, геометрия пор цеолита ZSM-5 лучше соответствует форме молекул сорбируемых углеводородов. Установлена связь между длиной молекул адсорбата, длиной каналов пентасилов и их сорбционной емкостью, а также показана роль в процессах сорбции и диффузии полостей, образующихся при пересечении каналов и имеющих разную форму в цеолитах ZSM-5 и ZSM-11 [72, 102]. В цеолите ZSM-11, все поры которого имеют прямолинейную форму, молекулы нормальных и разветвленных углеводородов  $C_3$ — $C_{10}$  могут адсорбироваться в каналах, проходящих через кристаллит только в одном кристаллографическом направлении. В отличие от этого, в цеолите ZSM-5 молекулы *n*-парафинов небольшого размера ( $C_3$ — $C_5$ ) адсорбируются в любых порах. Адсорбция более высокомолекулярных *n*-парафинов ( $C_6$ — $C_8$ ), изопарафинов  $C_4$ — $C_5$  и *n*-ксилола происходит только в прямых каналах, а *n*-парафины  $C_9$ — $C_{10}$  сорбируются только в синусоидальных каналах. На

примере изомеров декана (метилнонанов) было показано [72], что в зависимости от положения метильной группы в цепи адсорбция этих изомеров может происходить либо только в прямых (4-метилнонан), либо только в синусоидальных (5-метилнонан) каналах цеолита ZSM-5.

Данные по адсорбции углеводородов на цеолитах типа ZSM-5 позволили предположить [102], что перемещение молекул внутри кристаллитов регулируется самой системой пор пентасила (molecular traffic control). Согласно этой гипотезе, вызвавшей некоторые сомнения в ее справедливости [115, 116], в каталитических процессах (например, при превращении метанола в углеводороды) молекулы реагента, имеющие определенный размер, диффундируют внутрь кристаллитов по каналам одного типа, а молекулы продуктов иного размера выводятся из цеолита через каналы другого типа. При этом должна устанавливаться обратная диффузия, снижающая скорость реакции.

Влияние пористой структуры пентасилов на их молекулярно-ситовые и каталитические свойства проявляется также в высокой стойкости цеолитов этого типа к коксообразованию по сравнению с цеолитами первого поколения. По-видимому, ограниченный диаметр каналов в пентасилах и отсутствие больших полостей препятствуют образованию внутри кристаллитов крупных молекул типа поликонденсированных ароматических соединений, которые не могут диффундировать из пор и служат одним из источников кокса, дезактивирующего катализатор [78, 112, 117—120]. По данным [119], в случае цеолита H-ZSM-5, в отличие от морденита и оффретита, кокс образуется на внешней поверхности кристаллитов, а не внутри пор, где локализуются наиболее сильные кислотные центры, ответственные за каталитическую активность пентасилов. Нами было показано [121], что при превращениях олефинов  $C_3—C_4$  (450—550°) пентасилы типа ЦВК практически не теряют активность в течение 6—8 ч, тогда как цеолиты типа А, X, Y и морденит в тех же условиях быстро дезактивируются в результате интенсивного коксообразования.

Форма и диаметр каналов пентасилов, очевидно, являются не единственными факторами, от которых зависят их адсорбционные и каталитические свойства. Например, при изучении сорбции ряда углеводородов, метанола и диметилового эфира на различных образцах цеолита H-ZSM-5 было показано [107, 108], что величина и кинетика сорбции зависят от соотношения  $SiO_2/Al_2O_3$  и от размера кристаллитов. Предполагают, что на сорбционные свойства пентасилов могут оказывать влияние некоторые другие факторы, не поддающиеся оценке с помощью простого анализа структуры и состава цеолита, так как они обусловлены предысторией образца [107]. К их числу могут, по-видимому, относиться характер локализации атомов Al в кристаллической решетке, фазовая чистота цеолита, принадлежность его к определенному структурному типу (ZSM-5, ZSM-11 или к одной из смешанных структур) [70].

Существенное влияние на характер сорбционных процессов на пентасилах оказывает также химическая природа адсорбата. Например этилен и пропилен, в отличие от этана и пропана, необратимо и в более значительных количествах адсорбируется на H-форме цеолитов типа ZSM-5 [103, 107, 122, 123]. С помощью ИК-спектроскопии и других методов показано, что на пентасилах молекулы этилена хемосорбируются, активируются и взаимодействуют с другими молекулами этого олефина из газовой фазы, образуя линейный олигомер, заполняющий поры цеолита [103, 107, 123]. При адсорбции пропилена в порах пентасила также накапливаются молекулы неразветвленных высокомолекулярных соединений. Предполагают, что пропилен подвергается сопряженной полимеризации, а не олигомеризации, приводящей к олигомерам с четвертичными атомами углерода, образованию которых препятствует небольшой диаметр каналов пентасила [122].

Образование высокомолекулярных соединений в порах наблюдали также при изучении адсорбции олефинов  $C_4—C_6$  и циклоолефинов (циклопентана, циклопентадиена и циклогексена) на цеолите HZ-79, аналоге ZSM-5 [123]. В отличие от этого, при ИК-спектроскопическом изучении



адсорбции гексена-1, гептена-1 и циклогексена на цеолите H-ZSM-5 было обнаружено только взаимодействие олефинов с активными (кислотными) центрами цеолита [124]. По-видимому, ввиду низкой концентрации атомов Al, активные в катализе и адсорбции центры располагаются сравнительно далеко друг от друга, что снижает вероятность взаимодействия сорбируемых молекул.

При повышении температуры олигомеры или полимеры, заполняющие поры пентасила, подвергаются крекингу и продукты их распада легко выводятся из каналов током инертного газа в виде различных углеводородов [122, 123]. Таким образом удалось, например, регенерировать цеолит типа ЦВК, модифицированный добавкой ванадия, который был полностью дезактивирован в опытах с этиленом продуктами его олигомеризации [125].

Сорбционные и каталитические свойства цеолитов обусловлены наличием на их поверхности активных центров. Поэтому необходимо рассмотреть вопрос о природе таких центров в пентасилах и выяснить, существуют ли в этом отношении какие-либо различия между пентасилами и цеолитами первого поколения. Исследования с применением ИК-, масс-спектро스코пии и ряда других методов показали [78, 126—129], что поверхность пентасилов, подобно цеолитам первого поколения [130], покрыта ОН-группами двух типов. В ИК-спектрах им соответствуют две полосы в области валентных колебаний гидроксильных групп при 3720 и 3600 см<sup>-1</sup>.

Полосу при 3720 см<sup>-1</sup> приписывают силанольным или терминальным ОН-группам (Si—ОН), которые не обладают кислотными свойствами и не играют никакой роли в катализе [78, 130]. Предполагают [78], что эти группы могут быть также связаны с аморфной SiO<sub>2</sub>, присутствующей в пентасилах в виде примеси. Проведенное недавно изучение ИК-спектров ряда тщательно приготовленных образцов цеолита H-ZSM-5 высокой степени чистоты с различным содержанием атомов Al в решетке (от 0 до 47 атомов Al в элементарной ячейке) показало, что полоса при 3720 см<sup>-1</sup> действительно обусловлена примесью внеструктурного диоксида кремния, а также очень незначительным количеством терминальных ОН-групп. Поэтому наличие или отсутствие этой полосы в ИК-спектрах пентасилов можно использовать как показатель степени кристаллическости и фазовой чистоты цеолита [131].

Полоса при 3600 см<sup>-1</sup> обусловлена кислотными ОН-группами, образующимися при декатионировании Na- или NH<sub>4</sub>-форм цеолитов. Принято считать, что они выполняют функции бренстедовских кислотных центров и ответственны за каталитическую активность цеолитов в реакциях кислотного типа [78, 126—130]. Эти группы связаны с трехкоординированными атомами Al в каркасе цеолита (Si—ОН—Al); поэтому количество групп должно соответствовать содержанию Al в кристаллической решетке. По данным [131], в ИК-спектрах очень чистых образцов цеолита H-ZSM-5 присутствует только полоса при 3600 см<sup>-1</sup>. Судя по ее ширине, кислотные ОН-группы, по-видимому, локализованы в полостях, образующихся при пересечении каналов пентасила.

Активация цеолитов при повышенных температурах ( $T_{\text{акт}}$ ) сопровождается удалением как терминальных, так и кислотных (мостиковых) ОН-групп. В результате дегидроксилирования бренстедовские кислотные центры превращаются в льюисовские центры [130]. В случае цеолитов первого поколения бренстедовские центры можно регенерировать путем гидратации дегидроксилированных цеолитов. В отличие от этого, повторная гидратация цеолита H-ZSM-5, активированного при  $T_{\text{акт}}=800^\circ$ , не приводит к регенерации бренстедовских центров [78]. По-видимому, при высокой  $T_{\text{акт}}$  некоторая доля атомов Al выводится из каркаса цеолита и препятствует гидратации льюисовских центров, локализованных в глубине каналов пентасила. Такую миграцию алюминия в виде катионов Al<sup>3+</sup> из каркаса цеолитов типа Y и, в меньшей степени, морденита наблюдали с помощью спектроскопии ЯМР <sup>27</sup>Al после термохимической обработки образцов [129, 132]. Предполагают, что сильные электроно-

Сравнение кислотных свойств цеолитов H-ZSM-5  
и HNaY [128]

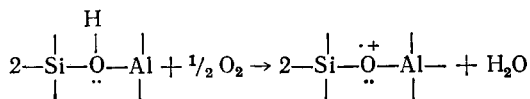
Параметры	H-ZSM-5	HNaY
$T_{\text{акт}}, ^\circ\text{C}$	400	500
Концентрация OH-групп *	$2,2 \cdot 10^{20}$	$8,7 \cdot 10^{20}$
Концентрация бренstedовских центров**	$3 \cdot 10^{19}$	$3 \cdot 10^{20}$
Концентрация льюисовских центров	$2 \cdot 10^{19}$	$3 \cdot 10^{20}$

\* В расчете на 1 г цеолита (по данным H—D-обмена).

\*\* Концентрация кислотных центров в 1 г цеолита рассчитана по ИК-спектрам адсорбированного пиридина.

акцепторные свойства катионов  $\text{Al}^{3+}$  и возможность гетеролитической ионизации молекул воды в поле этих катионов приводят к возникновению в цеолитах типа Y и морденита сильных протонодонорных центров вида  $[\text{Al}—\text{O}—\text{Si}]_3—[\text{O}—\text{Si}] \cdot \text{Al}_3^+(\text{OH})^- \dots \text{H}^+$ . Поскольку в цеолитах типа ЦВК и эрионита миграцию Al не удалось обнаружить, авторы работ [129, 132] предположили, что в этих цеолитах такие центры либо вообще отсутствуют, либо концентрация их очень мала. Следует однако отметить, что в литературе нет никаких данных, подтверждающих существование в цеолитах протонодонорных центров такого типа.

Недавно методом ЭПР были получены данные, позволившие предположить [133], что активация пентасила при  $T_{\text{акт}} \geq 500^\circ$  сопровождается превращением бренstedовских кислотных центров в «дефекты твердого состояния»:



По мнению авторов [133], адсорбирующиеся на поверхности пентасила органические молекулы, способные к ионизации, могут взаимодействовать с такими дефектами, образуя катион-радикалы, которые подвергаются дальнейшим превращениям. В качестве примеров таких реакций рассмотрены изомеризация 3,3-диметилбутена-1 в 2,3-диметилбутен и циклотримеризация 1,2-диметилацетилена.

Как уже отмечалось, количество атомов Al в каркасе пентасилов гораздо меньше, чем в цеолитах первого поколения. Поэтому концентрация бренstedовских (и, соответственно, льюисовских) кислотных центров в пентасилах должна быть существенно ниже [78]. Это подтверждается данными, полученными методом H—D-обмена и по ИК-спектрам пиридина, адсорбированного на цеолитах (табл. 1) [128], а также данными спектроскопии ЯМР  $^{27}\text{Al}$  [129].

Количество бренstedовских кислотных центров в элементарной ячейке должно точно соответствовать числу атомов Al в кристаллической решетке цеолита [131, 132]. Однако расчет числа этих центров в пентасилах по теплотам адсорбции  $\text{NH}_3$  ( $q$ ) приводит к заниженным результатам, что объясняют существованием в пентасилах очень слабых кислотных центров ( $q \leq \sim 60$  кДж/моль), которые нельзя обнаружить таким методом [78].

Вместе с тем высокая кислотность пентасилов сочетается со сравнительно небольшой концентрацией кислотных центров. Это позволило предположить, что в таких цеолитах существуют центры, обладающие аномально сильной кислотностью. Микрокалориметрическое определение теплот адсорбции  $\text{NH}_3$  выявило существование в пентасилах кислотных центров разной силы (спектры кислотности) [132, 134—137]; однако лишь очень небольшая доля центров адсорбировала аммиак с  $q \sim 150—160$  кДж/моль, что незначительно превышало соответствующую вели-

чину для цеолитов типа Y и морденита (120—140 кДж/моль) [132—137]. По данным [134], цеолиты типа ультрасила и морденита практически не отличались друг от друга теплотой адсорбции  $\text{NH}_3$  на самых сильных центрах ( $q \sim 150$  кДж/моль).

Изучение ИК-спектров пиридина, адсорбированного на H-ZSM-5, показало, что с увеличением  $T_{\text{акт}}$  от 500 до 800° в этих спектрах уменьшается интенсивность полос при 1550 и при 1460—1450  $\text{см}^{-1}$ , т. е. снижается концентрация как бренстедовских, так и льюисовских центров [78]. Однако по данным изучения адсорбции NO методом ЭПР, число наиболее сильных льюисовских центров, способных адсорбировать окись азота, начинает резко повышаться при  $T_{\text{акт}} > 500^\circ$  [78]. Расхождение данных, полученных обоими методами, по-видимому, связано с большей доступностью сильных кислотных центров цеолита для молекул NO, чем для пиридина. Кроме того, эти данные свидетельствуют также о локализации таких центров внутри пор цеолита [72, 80, 119, 137]. Данные о кислотных свойствах цеолита ZSM-5 приведены также в [138].

Сведения о гидроксильном покрове и кислотных свойствах отечественных пентасилов типа ЦВК и ультрасила [84, 134, 139—147] согласуются с имеющимися данными для цеолитов типа ZSM-5 и несколько расширяют их. Например, с помощью высокочувствительного метода ИК-спектроскопии диффузного отражения были подтверждены [145]

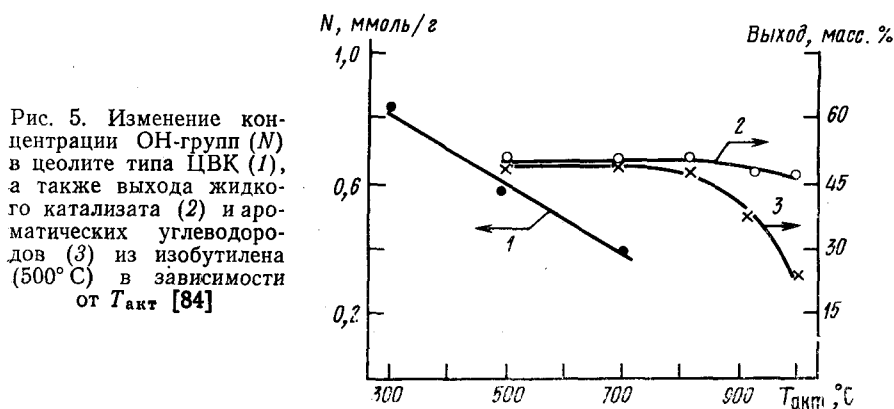


Рис. 5. Изменение концентрации ОН-групп ( $N$ ) в цеолите типа ЦВК (1), а также выхода жидкого катализата (2) и ароматических углеводородов (3) из изобутилена (500°С) в зависимости от  $T_{\text{акт}}$  [84]

рассмотренные выше данные [78] о наличии на поверхности пентасилов ОН-групп двух типов и показано, что высокотемпературная активация приводит к удалению ОН-групп с поверхности цеолита. Кроме того, установлено, что при  $T_{\text{акт}} \approx 900\text{—}1000^\circ$  некоторое количество атомов Al мигрирует из каркаса пентасила. Результаты работы [145] хорошо согласуются с полученными нами методом H—D-обмена данными [84] о почти двухкратном уменьшении концентрации поверхностных ОН-групп в цеолите типа ЦВК при увеличении  $T_{\text{акт}}$  от 300 до 700° (рис. 5, кривая 1). Следует отметить, что удаление такого количества ОН-групп практически не влияло на каталитические свойства цеолита в превращениях низших олефинов (изобутилена): как суммарный выход жидких продуктов, так и выход ароматических углеводородов оставались неизменными (рис. 5, кривые 2 и 3 соответственно). Даже активация цеолита при 900—1000° мало влияет на его общую активность, хотя способность цеолита к дегидроциклизации снижалась в заметной степени. По-видимому, каталитическая активность пентасила типа ЦВК обусловлена небольшим количеством ОН-групп, входящих в состав активных центров, которые могут разрушаться только при  $T_{\text{акт}} > 800^\circ$ . После высокотемпературной обработки цеолита наблюдалось также существенное повышение селективности реакции в отношении образования  $n$ -изомеров диалкилбензолов, что объяснили [84] некоторыми изменениями структуры цеолита под действием высокой температуры. Эти изменения, возможно, связанные с удалением атомов Al из каркаса цеолита. [145], приводят к умень-

шению диаметра пор и создают затруднения для диффузии более крупных молекул, чем молекулы *n*-дialкилбензолов.

Известен целый ряд других работ, в которых устанавливается связь между кислотностью и каталитической активностью пентасилов [135, 142, 143, 148, 149]. Например, показано [143], что уменьшение числа сильных кислотных центров в цеолите типа ультрасила путем дегидроксирования сопровождается резким снижением активности этого цеолита в крекинге *n*- и изооктана. По данным [148], константа скорости превращения метанола в углеводороды линейно возрастает с увеличением кислотности (т. е. количества кислотных центров) катализатора на основе цеолита типа ZSM-5. Установлена корреляция между кислотностью и каталитической активностью пентасила H-ZSM-5 в крекинге кумола, изомеризации *o*-ксилола и разложении метанола и этанола [149]. При этом показано, что количество и сила кислотных центров в H-форме этого цеолита зависят от условий ее приготовления из  $\text{NH}_4$ -формы.

Таким образом, состав и структура пентасилов обуславливают ряд специфических свойств, отличающих их от цеолитов первого поколения. К числу таких свойств относятся, в частности, гидрофобность, высокая термостойкость и конфигурационная молекулярно-ситовая селективность. На поверхности пентасилов, как и цеолитов любого другого типа, присутствуют гидроксильные группы, часть которых обладает кислотными свойствами и, по-видимому, служит источником каталитической активности, выполняя роль бренстедовских кислотных центров. Концентрация таких центров в пентасилах существенно ниже, чем в цеолитах первого поколения. Тем не менее они проявляют высокую активность как катализаторы целого ряда реакций, отличаясь от цеолитов других типов хорошей стабильностью. Ниже рассматриваются данные о применении пентасилов в качестве катализаторов различных реакций.

### III. ПРЕВРАЩЕНИЯ КИСЛОРОДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ПЕНТАСИЛАХ

#### 1. Превращения метанола

Превращения различных кислородсодержащих соединений, в том числе метанола, на цеолитах первого поколения (в основном, типа X и A) исследовались в ряде работ, обзор которых приведен в [38, 40, 42, 150, 151]. Показано, что на этих цеолитах метанол разлагается с образованием воды, диметилового эфира и небольших количеств низших олефинов и парафинов, причем катализаторы быстро теряют активность в результате закоксовывания. В отличие от этого, на пентасилах типа ZSM-5 метанол при 350—400° полностью превращается в воду (~56%) и смесь углеводородов (~44%) [28, 32—37].

По данным [152], в смеси углеводородов, образующихся из метанола, содержались пропан (~16%), *n*- и изобутаны (~25%), изопентан (~8%), алифатические углеводороды  $\text{C}_6$ — $\text{C}_{10}$  (~4%), а также толуол (~10%), ксилолы (~17%) и алкилбензолы  $\text{C}_9$ — $\text{C}_{10}$  (~11%). Отсутствие в продуктах реакции молекул, содержащих более десяти атомов углерода, было приписано влиянию пористой структуры цеолита, определяющей его молекулярно-ситовую селективность, о которой говорилось выше. Эта селективность выражалась также в повышенном по сравнению с равновесным содержанием в продуктах дурола и таких изомеров три- и тетраметилбензолов, размер молекул которых позволял им сравнительно легко диффундировать из пор цеолита в газовую фазу.

Состав продуктов превращений метанола на пентасилах подробно изучали также в работах [87, 138, 149, 153—167]. Кроме указанных выше углеводородов, в этих продуктах обнаружены небольшие количества цикланов и цикленов  $\text{C}_5$ — $\text{C}_7$ , нафталина и алкилнафталинов [154, 156, 157]. Некоторые данные о составе продуктов превращений метанола на пентасилах в близких условиях приведены в табл. 2.

## Характеристики процесса превращений метанола на цеолитах типа ZSM-5 и состав образующихся продуктов

Параметры процесса <sup>1</sup>	[152]	[153—154]	[155]	[156] <sup>2</sup>	[87] <sup>3</sup>	[157] <sup>4</sup>	[158]	[159]
T, °C	370	350	370	370	400	340—360 <sup>5</sup>	400	380
v, ч <sup>-1</sup>	1,0	1,0 <sup>6</sup>	0,8	1,0	3,0	1,6	1,0	—
$\alpha$ , %	100	100	99	100	100	—	100	100
$\omega$ , масс. %	44	44	45	43	—	—	44	—

## Состав углеводородов, масс. %

Алифатические углеводороды, всего:	58,8	73,3	55,6	71,8	21,6	63,8	84,7	47,0
в том числе:								
C <sub>1</sub>	1,0	—	41,3	0,9	2,9	2,1	0,7	3,0
C <sub>2</sub>	1,1	3,2		5,1		1,3	3,6	11,0
C <sub>3</sub>	17,2	20,4		9,0		10,3	11,7	10,8
C <sub>4</sub>	25,6	26,7	14,3	21,8	8,4	14,9	29,7	20,0
C <sub>5</sub>	9,6	13,2 <sup>7</sup>		15,5 <sup>7</sup>	следы	13,8 <sup>7</sup>	39,9	
C <sub>6</sub> —C <sub>10</sub>	4,3	9,8 <sup>8</sup>		19,5 <sup>8</sup>	следы	20,0 <sup>8</sup>		
Ароматические углеводороды, всего:	41,2	26,7	44,4	28,2	78,4	31,6	15,3	45,0
в том числе:								
бензол	1,7	1,4	41,8	—	следы	0,4	—	2,0
толуол	10,5	6,4		1,4	4,9	4,4	—	15,0
ксилолы	17,2	13,4		6,1	73,5	12,2	—	28,0
этилбензол	0,8			0,2		0,9	—	
алкилбензолы C <sub>9</sub>	7,5	5,5		9,7		10,8	—	
алкилбензолы C <sub>10</sub>	3,3	—	5,4	6,6	—	—		
алкилбензолы C <sub>11+</sub>	0,3	—	2,6	5,4 <sup>9</sup>	0,9 <sup>9</sup>	—	—	

<sup>1</sup> T—температура; v—объемная скорость;  $\alpha$ —степень превращения;  $\omega$ —выход углеводородов.<sup>2</sup> Пилотная установка с псевдоожиженным слоем катализатора; газ-носитель N<sub>2</sub>.<sup>3</sup> Пилотная установка с неподвижным слоем катализатора; газ-носитель N<sub>2</sub>.<sup>4</sup> Через 73 ч работы катализатора без регенерации в пилотной установке.<sup>5</sup> Температура на входе в реактор; на выходе температура равна 404°.<sup>6</sup> В расчете на чистый цеолит, смешанный в катализаторе с SiO<sub>2</sub> (1:1).<sup>7</sup> В том числе нафты C<sub>6</sub>.<sup>8</sup> В том числе нафты C<sub>6</sub>—C<sub>7</sub>.<sup>9</sup> В том числе нафталин и алкилнафталины.

Несмотря на определенные различия в условиях проведения этой реакции (в лабораторных [87, 152—154, 158] или пилотных [155—157] установках со стационарным или псевдоожиженным [156] слоем катализатора) и на применение разных образцов цеолита ZSM-5, приведенные в табл. 2 данные во многом удовлетворительно совпадают. Так, во всех случаях конверсия спирта составляет ~100%, выход углеводородов соответствует стехиометрическому (~44%), в продуктах содержится 1—3% метана и присутствует значительное количество парафиновых углеводородов, среди которых преобладают изоалканы. В то же время в распределении отдельных продуктов и в соотношении количеств образующихся алифатических и ароматических углеводородов наблюдаются существенные различия. Это указывает на зависимость состава продуктов превращения метанола от условий реакции (температуры, объемной скорости, давления) и от состава катализатора (от отношения SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

В условиях проточного реактора с неподвижным слоем катализатора (H-ZSM-5) конверсия метанола быстро возрастала с температурой и при 340—375° достигала 100% [152]. Ниже 300° метанол в основном превращался в диметилвый эфир с образованием небольших количеств алканов и алкенов C<sub>2</sub>—C<sub>5</sub> (7—10%) и ароматических углеводородов (~1—3%). При 300—400° в продуктах содержались только алифатические и ароматические углеводороды (60 и 40% соответственно). Повышение температуры до 450—500° приводило к образованию метана и низших олефинов за счет вторичных реакций крекинга, а выше 500° наблюдалось прямое разложение метанола до CO и H<sub>2</sub>.

Аналогичные результаты были получены при использовании других образцов цеолита типа H-ZSM-5 [153—155, 158], в том числе с добавкой фосфора [158]. Показано [156], что в условиях псевдооживления катализатора на основе цеолита ZSM-5 при каждом повышении температуры на  $\sim 27\text{--}30^\circ$  скорость реакции возрастает в 1,5 раза. Влияние температуры на распределение продуктов превращения метанола на цеолите H-ZSM-5 подробно изучалось в [124] и полученные результаты хорошо совпадают с данными работы [152].

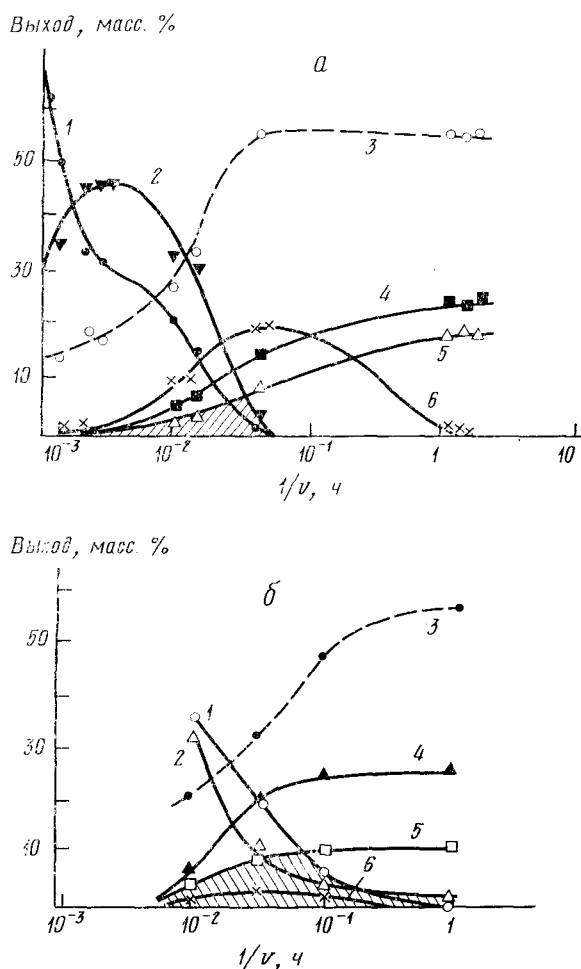


Рис. 6. Изменение состава продуктов превращений метанола на цеолите H-ZSM-5 ( $370^\circ\text{C}$ ) в зависимости от величины обратной объемной скорости при  $p_{\text{CH}_3\text{OH}} = 1$  (а) и 50 атм (б) (1 —  $\text{CH}_3\text{OH}$ ; 2 —  $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ ; 3 —  $\text{H}_2\text{O}$ ; 4 — алканы; 5 — ароматические углеводороды; 6 — олефины  $\text{C}_2\text{--C}_5$ ) [160]

Превращения метанола на цеолитах типа ZSM-5 при различных объемных скоростях исследовали в [152, 154, 156, 160, 163, 168]. Показано, что увеличение объемной скорости ( $v$ ) более чем в 1000 раз (от 1 до  $1080\text{ ч}^{-1}$ ) снижает конверсию метанола ( $370^\circ$ ,  $p_{\text{CH}_3\text{OH}} = 1$  атм) примерно в три раза (от 100 до  $\sim 30\%$ ) и существенно влияет на направление превращений спирта [152]. Данные об изменении состава продуктов превращения метанола в зависимости от величины обратной объемной скорости при разных парциальных давлениях спирта ( $p_{\text{CH}_3\text{OH}}$ ) приведены на рис. 6, а, б [152, 160]. Эти данные свидетельствуют также о влиянии  $p_{\text{CH}_3\text{OH}}$  на состав продуктов, образующихся из метанола на цеолитах типа ZSM-5. Повышение  $p_{\text{CH}_3\text{OH}}$  в основном увеличивает селективность процес-

са в отношении образования полиалкилбензолов, в частности дурола [155, 156, 160]. Так, в ароматической фракции продуктов, образующихся из  $\text{CH}_3\text{OH}$  на цеолите H-ZSM-5 при  $p_{\text{CH}_3\text{OH}} = 1$  атм ( $370^\circ\text{C}$ ,  $v = 1 \text{ ч}^{-1}$ ) содержится всего  $\sim 2$  масс. % дуrola [152], а при  $p_{\text{CH}_3\text{OH}} = 50$  атм в тех же условиях содержание дуrola возрастает до  $\sim 60$  масс. % [160]. Предполагают [160], что полиалкилбензолы образуются за счет алкилирования, происходящего при одновременном протекании реакции дегидратации кислородсодержащих соединений и ароматизации углеводородов (заштрихованная область на рис. 6, а). С повышением  $p_{\text{CH}_3\text{OH}}$  эта область значительно расширяется (рис. 6, б), в результате чего увеличивается диапазон условий, благоприятствующих образованию полиалкилбензолов. При снижении  $p_{\text{CH}_3\text{OH}}$  до 0,04 атм область одновременного протекания реакций дегидратации и ароматизации практически исчезает и полиалкилбензолы образуются в очень малых количествах.

Глубина превращений метанола и состав продуктов реакции существенно зависят от соотношения  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  и содержания Na в пентасиле. По данным [87], при превращении метанола ( $400^\circ\text{C}$ ,  $v = 3 \text{ ч}^{-1}$ ) на исходной форме силикалита (0,22 масс. % Na,  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1125$ ) начальная конверсия спирта составляла  $\sim 50\%$ , а в продуктах реакции присутствовали в основном диметиловый эфир и небольшое количество пропана. С уменьшением содержания Na в силикалите конверсия метанола постепенно возрастала до  $100\%$ , а в образующейся при этом смеси алифатических и ароматических углеводородов повышалось содержание аренов (до  $\sim 45$  мол. %). Гораздо более активными в превращениях метанола были исходная и декатионированная формы цеолита ZSM-5, хотя содержание в них Na (2,03 и 0,38 масс. % соответственно) было значительно выше, чем в исходной форме силикалита. В обоих случаях конверсия спирта составляла  $100\%$ . Так же как и в случае силикалита, снижение концентрации Na в цеолите сопровождалось увеличением содержания ароматических углеводородов в продуктах реакции (от 20 до 78 мол. %).

Таким образом, для получения активных в превращении метанола образцов силикалита необходимо гораздо более глубокое декатионирование, чем в случае пентасила ZSM-5, проявляющего активность даже в Na-форме. Следовательно, чем ниже содержание Al в цеолите, тем сильнее его каталитическая активность подавляется натрием.

О влиянии соотношения  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  на каталитические свойства цеолита H-ZSM-5 в превращениях метанола можно судить по данным [161], приведенным в табл. 3. Для образцов цеолита 1 и 2 с соотношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , равным 38 и 54,5 соответственно, конверсия спирта и состав продуктов реакции практически одинаковы, несмотря на различное содержание Na в цеолитах и на различия в температуре реакции. Однако увеличение этого соотношения до 158 (образец 3) почти в два раза сни-

Таблица 3  
Превращения метанола на цеолитах H-ZSM-5 с различным соотношением  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

Параметры процесса	Образцы цеолита H-ZSM-5		
	1	2	3
$x$	38	54,5	158
[Al], %	2,16	1,51	0,53
[Na <sub>2</sub> O], масс. %	0,05	0,10	0,15
$T$ , $^\circ\text{C}$	372	380	372
$v$ , $\text{ч}^{-1}$	10	11	11
$\alpha$ , %	89	89,7	48,6
Состав продуктов, масс. %			
Метанол	11,0	10,3	51,4
Диметиловый эфир	7,8	10,6	44,9
Углеводороды, всего:	81,2	79,1	3,7
в том числе: ароматические	9,1	5,4	0,5
алифатические	90,9	94,4	99,5

жает конверсию спирта, превращающегося в этом случае в основном в диметилловый эфир. Из этих данных следует, что активность цеолитов типа ZSM-5 в превращении метанола в углеводороды зависит от концентрации атомов Al в каркасе цеолита. Очевидно также, что ниже определенной концентрации этих атомов ( $\sim 0,5\%$ ) количество активных центров в цеолите делается недостаточным для образования углеводородов из метанола.

Рассматривая вопрос о связи между составом пентасилов и их активностью в превращениях метанола, следует упомянуть о патентных данных [23, 24, 28, 30, 169, 170], согласно которым модифицирование цеолитов типа ZSM-5 добавками различных элементов (Mg, B, Zn, Cd, Sb, Ni, Pd, P и др.) приводит к увеличению выхода жидких продуктов из метанола и к повышению содержания в них ароматических углеводородов. Показано [158], что обработка различными соединениями фосфора (например, триметилфосфитом) цеолита ZSM-5 несколько снижает его активность в превращениях метанола, но повышает селективность реакции в отношении образования этилена и других низших олефинов, особенно при низких температурах. По данным [158], после такой обработки в цеолите значительно возросло количество кислотных центров, которые, однако, обладали меньшей силой, чем центры немодифицированного пентасила.

Повышение селективности превращений метанола в олефины  $C_2-C_3$  было также обнаружено [171] на приготовленных катионным обменом цеолитах MnNa-ZSM-5 и MgNa-ZSM-5. При этом была отмечена более высокая стабильность этих цеолитов по сравнению с цеолитами MnNaY и MnNaX.

Получение этилена и пропилена из метанола с хорошей селективностью (более 75%) наблюдали на немодифицированном пентасиле ZSM-34 [6]. Однако этот катализатор быстро терял активность в результате закоксовывания. Усовершенствование метода синтеза цеолита ZSM-34 путем использования затравочных кристаллов привело к существенному изменению его каталитических свойств: суммарный выход углеводородов из метанола при  $400^\circ$  повышался в  $\sim 2$  раза, селективность образования олефинов  $C_2-C_3$  возрастала до  $\sim 80\%$ , а срок службы катализатора увеличивался в 2,2 раза [172, 173]. Показано, что эти положительные эффекты обусловлены большей однородностью размера и формы кристаллитов цеолита, образующихся в присутствии затравки. Подробные сведения о влиянии природы и количества вносимых затравочных кристаллов на структуру, каталитические, адсорбционные и другие свойства цеолита ZSM-34 приведены в [174, 175]. На основе этого цеолита, синтезируемого с применением затравки, предложена технология процесса превращения метанола в олефины  $C_2-C_4$  с селективностью более 86% [176].

Сравнение продуктов превращений метанола на пентасилах H-ZSM-5 и H-ZSM-11 показало [113], что в случае H-ZSM-5 преимущественно образуются ароматические углеводороды  $C_8$ , тогда как на H-ZSM-11 получается больше углеводородов состава  $C_9$ . Авторы [113] объяснили полученные результаты различиями в объеме полостей, образующихся при пересечении пор в цеолитах этих двух типов. Было также установлено, что продукты превращений  $CH_3OH$  на крупных кристаллитах цеолита H-ZSM-11 имеют примерно такой же состав (больше алифатических углеводородов  $C_1-C_2$ , меньше углеводородов  $C_6$  и ароматических углеводородов  $C_9$ ), как и на кристаллитах H-ZSM-5 такого же размера.

Характерное для пентасилов слабое закоксовывание и обусловленная этим хорошая стабильность их работы в качестве катализаторов также зависят от состава цеолита. Установлено [87], что Na-силикалит и цеолит Na-ZSM-5 дезактивируются полностью через 5 ч работы в условиях превращения метанола при  $400^\circ$ . В тех же условиях активность деактивированного силикалита сохраняется неизменной в течение  $\sim 6$  ч, а цеолит H-ZSM-5 не дезактивируется в течение  $\sim 12$  ч.



Следует еще раз подчеркнуть, что высокая стабильность пентасилов прежде всего определяется их необычной пористой структурой [112, 117, 118]. При изучении превращений метанола на цеолитах H-ZSM-5, H-оффретит и H-морденит было показано [119], что максимальное количество кокса, отлагающегося на этих катализаторах за 12 ч работы при 380°, возрастало в ряду H-ZSM-5 < H-морденит < H-оффретит и составляло 2,2, 8,7 и 16,8 масс. % соответственно. При этом H-морденит и H-оффретит почти полностью дезактивировались за 30 и 55 мин соответственно, тогда как активность цеолита H-ZSM-5 лишь незначительно снижалась на протяжении 1,5 ч работы этого катализатора. Для всех трех цеолитов по мере накопления в них кокса наблюдались некоторые изменения в распределении образующихся углеводородов. Например, в случае цеолита H-ZSM-5 отношение  $C_4H_{10}/C_4H_8$  постепенно снижалось, приближаясь к некоторому постоянному значению. Одновременно в продуктах возрастало и без того высокое содержание *n*-ксилола. В итоге отношение концентраций *n*-ксилола и *o*-ксилола для цеолита H-ZSM-5 достигало значений  $>40$ , тогда как для двух других цеолитов оно составляло 0,5–2,0 и не менялось на протяжении всего опыта. Применение метода ЭПР позволило показать, что отлагающийся на H-ZSM-5 кокс обеднен водородом и по своей природе близок к графиту. В отличие от этого, кокс на H-мордените и на H-оффретите больше соответствует полиароматическим системам. Авторы [119] предположили, что из-за размера и формы каналов цеолита H-ZSM-5 коксообразование происходит в основном на внешней поверхности цеолита и не затрагивает локализуемые внутри пор сильные кислотные центры, ответственные за каталитическую активность. Однако поверхностный кокс может частично блокировать устья пор, усиливая при этом молекулярно-ситовые свойства пентасила, что проявляется в изменении селективности процесса во время работы катализатора.

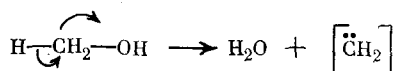
Показано [177], что цеолит H-ZSM-5 обладает высокой стабильной активностью в условиях образования ароматических углеводородов из метанола в импульсном режиме (450°), тогда как новый СВК цеолит Ni-1 ( $SiO_2/Al_2O_3 \approx 53$ ), структура которого не относится к семейству пентасила, быстро дезактивируется в результате закоксовывания.

Большое внимание изучению стабильности катализаторов на основе цеолита H-ZSM-5 было уделено при отработке технологии процесса получения бензина из метанола на пилотных установках [155–157]. Проведение стадии дегидратации спирта и стадии получения смеси углеводородов из продуктов дегидратации в двух различных реакторах с неподвижным слоем цеолитного катализатора показало [155], что дезактивация последнего преимущественно происходит на второй стадии за счет образования кокса. Срок службы этого катализатора на второй стадии без регенерации достигал 167 ч, причем за этот период наблюдалось существенное изменение селективности процесса: снижался выход олефинов  $C_3$ – $C_4$  и углеводородов, содержащих пять и более атомов углерода. Полученные результаты были подтверждены в условиях длительных испытаний, при которых без смены катализатора было осуществлено девять рабочих циклов общей продолжительностью ~207 суток. В условиях псевдооживления катализатор на основе цеолита ZSM-5 проработал более 50 суток. За это время он шесть раз подвергался регенерации воздухом [156]. Отмечено, что в каждом рабочем цикле высокая начальная активность катализатора постепенно снижалась со временем и что после очередной регенерации активность катализатора в начале последующего цикла была ниже, чем в начале предыдущего.

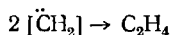
## 2. Механизм образования углеводородов из метанола

Интенсивное изучение превращений метанола в углеводороды на цеолитах нового поколения способствовало развитию высказанных ранее [178–180] предположений о механизме этого процесса.

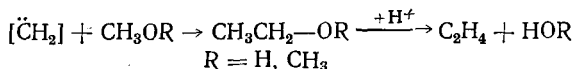
Исходя из представлений Венуто и Ландиса [179] о механизме разложения метанола на цеолитах типа X, высказано предположение [152], что на цеолитах типа ZSM-5 метанол или продукт его дегидратации — диметиловый эфир, могут разлагаться с образованием карбеноподобных метиленовых бирадикалов:



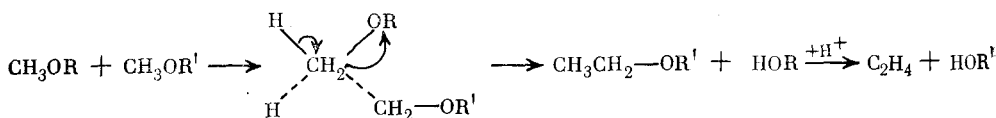
Далее эти бирадикалы могут либо димеризоваться



либо взаимодействовать с молекулами метанола или диметилового эфира:



Учитывая, что молекулы спирта или эфира служат как донорами, так и акцепторами метиленовых бирадикалов, этот механизм можно изобразить в виде сопряженной бимолекулярной реакции:

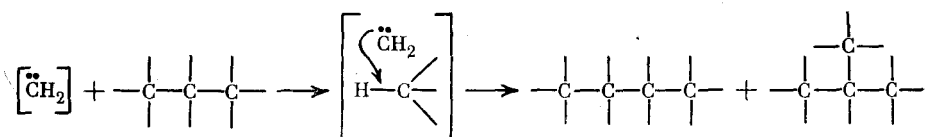


$\text{R}$  и  $\text{R}' = \text{H}, \text{Alk}$

После образования первых молекул олефина (этилена) карбеновые бирадикалы могут присоединяться по двойной связи, давая более высокомолекулярные углеводороды.

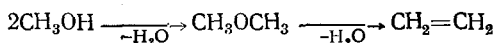
Позднее на основе этого механизма была разработана кинетическая модель [181] процесса превращения метанола в углеводороды на цеолитах типа ZSM-5, позволившая с удовлетворительной точностью определить величину конверсии спирта и селективность процесса в широком диапазоне давлений.

В связи с сомнениями некоторых исследователей в справедливости карбенового механизма были опубликованы данные [182], доказывающие, по мнению автора, факт образования карбеновых бирадикалов из метанола на цеолитах типа ZSM. Согласно этим данным, при превращениях  $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$  на цеолите H-ZSM-5 ( $370^\circ\text{C}$ , 1 атм,  $\nu = 0,4 \text{ ч}^{-1}$ ) установлено, что разбавление спирта пропаном (конверсия которого в этих условиях  $\sim 0,3\%$ ) более чем в три раза снижает соотношение между изобутаном и *n*-бутаном в продуктах реакции по сравнению с опытами, в которых метанол разбавляли гелием. Данные о распределении изотопа  $^{13}\text{C}$  между образующимися изомерами бугана позволили объяснить этот эффект прямым метилированием «инертного» пропана карбеновыми бирадикалами. Реакция может происходить путем внедрения такого бирадикала по одной из  $sp^3$ -связей C—H пропана:

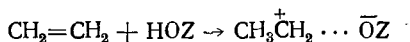


Такая реакция должна приводить к образованию 75% *n*-бутана и 25% изобутана, что соответствует полученным результатам.

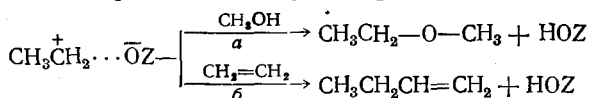
1) Одно из возражений против карбенового механизма состоит в том, что он не объясняет образования из метанола метилэтилового эфира, больших количеств изопарафинов, а также увеличения выхода олефинов при снижении конверсии спирта [153, 154]. Авторы указанных работ предположили, что на цеолитах типа ZSM-5, на поверхности которых имеются сильные бренстедовские кислотные центры, метанол может подвергаться дегидратации, последовательно превращаясь в диметилвый эфир и этилен [178, 180]:



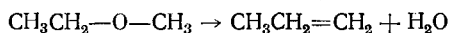
Согласно такой схеме, из метанола должен в основном образовываться этилен, что не соответствует данным о составе продуктов превращения этого спирта, содержащих лишь небольшие количества этилена (см. табл. 2). Поэтому предположили, что этилен обладает высокой реакционной способностью и легко образует ионы карбеня при взаимодействии с бренстедовскими кислотными центрами:



Далее реакция может протекать в двух направлениях:



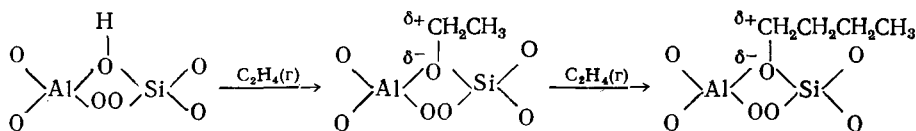
Направление *а* приводит к метилэтиловому эфиру, который может дегидратироваться с образованием пропилена:



Пропилен либо превращается в пропан путем перераспределения водорода, либо подобно этилену взаимодействует с бренстедовскими кислотными центрами (направление *а*), давая более устойчивый вторичный ион карбеня, приводящий к изопарафинам.

Образующиеся по направлению *б* путем полимеризации линейные углеводороды, содержащие в цепочке не менее шести атомов углерода, могут далее циклизироваться и превращаться в ароматические углеводороды. Согласно предложенному механизму, для развития процесса в системе всегда должен присутствовать непревращенный метанол. Поэтому предполагают, что наряду с прямой реакцией дегидратации спирта происходит обратная реакция его образования, причем обе эти реакции конкурируют с процессами полимеризации, циклизации и ароматизации.

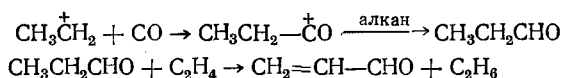
Для подтверждения карбений-ионного механизма была исследована адсорбция этилена на дегидратированном цеолите H-ZSM-5 [103]. Данные, полученные с помощью термogrавиметрического анализа,  $^{13}\text{C}$  ЯМР- и ИК-спектроскопии, позволили предположить, что на сильных бренстедовских центрах цеолита может происходить низкотемпературная хемосорбция и активация этилена по схеме:



Присоединение этилена к OH-группам соответствует образованию ионов карбеня, участвующих в процессе роста цепи, который приводит к образованию высокомолекулярных алифатических углеводородов, способных подвергаться изомеризации и ароматизации при более высоких температурах (300—400°).

При изучении превращений метанола на цеолите H-ZSM-5 в присутствии окиси углерода [183] в продуктах реакции с помощью спектроскопии ЯМР  $^{13}\text{C}$  были обнаружены насыщенные и ненасыщенные алифатические (и ароматические) альдегиды и кетоны. Их образование объяс-

няется только взаимодействием присутствующих на поверхности цеолита ионов карбения с CO:

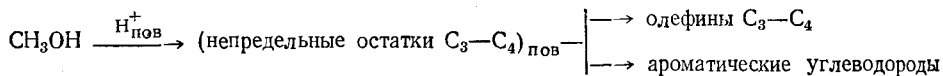


Эти данные также свидетельствовали о невозможности образования карбеновых бирадикалов, которые при реакции с CO должны давать кетен, способный взаимодействовать с присутствующими в системе водой, метанолом и этиленом. Никаких продуктов этих реакций (уксусная кислота, ее метиловый эфир и циклобутан) обнаружено не было.

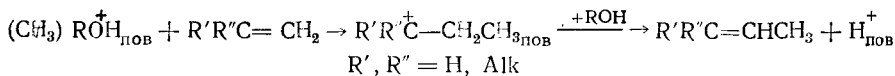
Результаты работ [103, 153, 154, 183] позволили разработать подробную схему превращений метанола в разнообразные углеводороды на пентасилах с участием ионов карбения [166]. Согласно этой схеме, в результате взаимодействия ионов карбения с различными компонентами реакционной системы может получаться широкий спектр алифатических и ароматических углеводородов состава  $\text{C}_6-\text{C}_{18}$ , в том числе значительные количества ксилолов, этилбензола и 1,2,3-триметилбензола. Впоследствии было показано [184], что ароматические углеводороды преимущественно образуются на центрах, локализованных в полостях, которые возникают при пересечении каналов пентасилов. Поскольку геометрия пор таких цеолитов допускает одновременную дегидроциклоолигомеризацию всего двух алифатических молекул состава  $\text{C}_3$ , образующиеся ароматические углеводороды не могут содержать более десяти атомов углерода.

В [185] был предложен несколько иной механизм, согласно которому из метанола на пентасилах образуются ионы не этил-, а метилкарбения ( $\text{CH}_3^+$ ), отличающиеся от карбеновых бирадикалов.

Наличие небольших количеств этилена в продуктах превращения метанола на пентасилах, а также низкая конверсия и плохая воспроизводимость результатов в опытах с этим олефином, привели к предположению [87], что этилен не обладает высокой реакционной способностью на таких цеолитах. Поэтому роль активных промежуточных частиц в образовании углеводородов из метанола выполняют не ионы этилкарбения, а «непределенные остатки  $\text{C}_3-\text{C}_4$ », как это показано на схеме:



Здесь  $\text{H}_{\text{пов}}^+$  — кислотный центр на поверхности цеолита. Для уточнения этой схемы исследовали превращения метанола и различных углеводородов на цеолите H-ZSM-5 с применением дейтерированных соединений [186]. Полученные результаты с учетом протекания реакции метанола на бренстедовских кислотных центрах позволили предположить, что на первой стадии реакции на поверхности цеолита образуются активированные частицы типа  $(\text{CH}_3)\text{ROH}^+$  ( $\text{R}=\text{H}, \text{CH}_3$ ). Одновременно метанол подвергается дегидратации с образованием олефинов, в которых число атомов углерода  $\geq 3$ . Далее происходит наращивание углеродной цепи по схеме:



При этом в зависимости от температуры могут происходить реакции изомеризации и дегидроциклизации, а также разрыва и образования связей  $\text{C}=\text{C}$ .

В дополнение к этому механизму была предложена схема превращения метанола в олефины через промежуточное образование метилизопропилового эфира с последующим отщеплением от него метанола и образованием пропилена [187]. Однако эту схему признали маловероятной, так как размер молекулы промежуточного соединения значительно превосходит диаметр пор цеолита [188].

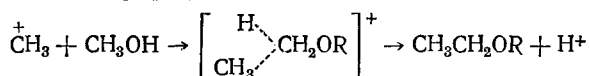
Процесс образования углеводородов из метанола на цеолите H-ZSM-5, модифицированном фосфором, также был изображен с помощью общей схемы, указывающей лишь возможные пути и последовательность превращений спирта [158]. Кроме того, авторы [158] предположили, что в случае содержащего фосфор цеолита существенное значение приобретают катализируемые кислотными центрами реакции алкилирования метанола метанолом (с образованием диметилового эфира), эфира эфиром (с образованием метилэтилового эфира, отщепление молекулы спирта от которого приводит к этилену) и олефинов метанолом (рост цепи). При этом также могут протекать реакции олигомеризации олефинов, крекинг олигомеров, циклизация и перенос водорода.

Механизм, предложенный в [189], предусматривает образование промежуточных соединений типа ионов алкилоксония  $[R_3O]^+$ , где  $R=H, CH_3, C_2H_5$  и т. д., которые могут подвергаться внутримолекулярным перегруппировкам. Согласно этому механизму, метанол дегидратируется до диметилового эфира, который на бренстедовских кислотных центрах может превращаться в ион диметиллоксония  $[(CH_3)_2HO]^+$ . Взаимодействие такого иона с молекулой диметилового эфира дает промежуточное соединение, отщепление от которого молекулы метанола приводит к стабильному иону триметиллоксония  $[(CH_3)_3O]^+$ . Связи  $C-H$  в этом ионе могут поляризоваться на основных центрах цеолита, образующихся при депротонировании бренстедовских кислотных центров. Далее ион триметиллоксония перегруппировывается в ион метилэтилоксония, способный отщеплять молекулу метанола с образованием этилена и регенерацией бренстедовского кислотного центра.

Одновременно с этим, образующийся в самом начале процесса ион диметиллоксония может взаимодействовать в шести направлениях с присутствующими в системе молекулами воды, метанола и диметилового эфира. В результате этого должен преимущественно образовываться этилен, последующие превращения которого приводят ко всему спектру углеводородов, обнаруживаемых в продуктах реакции. Несмотря на сложность, механизм с участием алкилоксониевых ионов позволяет объяснить многие экспериментальные факты.

Некоторые авторы высказывают предположение об автокаталитическом характере процесса образования углеводородов из метанола [138, 148, 168]. В изотермической системе на катализаторах, содержащих 1,4—10% цеолита H-ZSM-5 и инертный разбавитель ( $\gamma-Al_2O_3$  или порошок металлической меди), было показано [148], что при низких конверсиях  $CH_3OH$  скорость распада спирта очень мала, но быстро возрастает с увеличением концентрации образующихся олефинов. По-видимому, ускорение реакции происходит за счет автокаталитического взаимодействия исходного спирта с образующимся олефином (пропиленом). Кинетические расчеты показали, что константа скорости этой автокаталитической стадии процесса в 50 раз превышает константу скорости реакции образования олефина из спирта [148].

Вывод об автокаталитическом характере превращений метанола на цеолитах типа ZSM-5 был также сделан на основании данных о резком увеличении скорости превращения спирта при введении в систему олефина [138] и данных о скачкообразном повышении выхода углеводородов при сравнительно небольшом увеличении температуры реакции (от 280 до 300°) [168]. Предполагают, что первая стадия процесса состоит во взаимодействии метанола и бренстедовского кислотного центра с образованием иона метилкарбеня. Реакция этого иона с молекулой спирта дает протон и эфир, разлагающийся с образованием этилена:



Таким образом, пока еще не существует единого мнения о механизме образования углеводородов из метанола на цеолитах нового поколения. В настоящее время разногласия отсутствуют, по-видимому, лишь по поводу первой стадии процесса, заключающейся в дегидратации спирта до

диметилового эфира. Предположения о механизме всех других стадий представляются спорными ввиду отсутствия убедительных доказательств. До сих пор не получено однозначных ответов на вопросы о том, каким образом происходит образование самой первой связи C—C из метанола (или диметилового эфира) и что представляет собой образующееся при этом соединение, которое служит предшественником всех остальных углеводородов, обнаруживаемых в продуктах реакции. Нет также ясности в вопросе о природе промежуточных соединений, за счет которых происходит развитие процесса превращения метанола в углеводороды. По существующим представлениям такими соединениями могут быть карбеновые бирадикалы, ионы карбения или алкилоксониевые ионы. Гипотеза о промежуточном образовании карбеновых бирадикалов вызвала ряд критических замечаний [153, 154, 187, 191], по поводу которых неоднократно публиковались ответы, разъясняющие эту гипотезу [188, 192]. В одном из них было показано [188], что разложение диметилового эфира или метанола можно представить схемой с участием как карбеновых бирадикалов, так и ионов карбения. Сделан вывод, что карбеновый механизм в известной степени условен и не подразумевает существования карбеновых бирадикалов в свободном состоянии.

В настоящее время, очевидно, трудно отдать предпочтение любому из предлагаемых механизмов. Однако наиболее достоверными и отвечающими современным представлениям о катализе на цеолитах являются механизмы с участием ионов карбения.

### 3. Превращения других кислородсодержащих соединений

*Спирты.* Кроме метанола на пентасилах также исследовались превращения некоторых других спиртов и, в первую очередь, этанола. Сравнение результатов наиболее подробного исследования [154] продуктов, образующихся из этанола на цеолите H-ZSM-5 ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 43,6$ ; 0,05 масс. %  $\text{Na}_2\text{O}$ ), с аналогичными данными для метанола показывает, что  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  с большей легкостью подвергается превращениям, чем  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Уже при  $250^\circ$  его конверсия достигала более 99% (85% для метанола), а в продуктах реакции содержалось свыше 98% углеводородов (2—11% в случае метанола). Отмечено [154], что при высоких скоростях подачи этанол почти полностью превращается в этилен. Начиная с  $300^\circ$  наблюдается образование ароматических углеводородов, количество которых снижается с увеличением скорости подачи спирта, но возрастает с повышением температуры реакции. Показано также, что из этанола образуется больше этилбензола и этилтолуола, чем из метанола. Одновременно с началом образования ароматических углеводородов в газообразных продуктах реакции резко снижается концентрация этилена, но возрастает содержание алканов и алкенов  $\text{C}_4$  [154].

Образование ароматических углеводородов из этанола на H-ZSM-5 наблюдали также в [193]. Было установлено, что с повышением температуры ( $>260^\circ$ ), при снижении скорости подачи спирта и при добавлении воды в реакционную смесь увеличивается выход продуктов ароматизации. Авторы [193] отмечают, что вода препятствует дезактивации цеолитного катализатора. В отличие от пентасила, деалюминированные цеолиты типа Y и M в H-формах проявляли только дегидратирующую способность, причем H-морденит быстро терял активность даже в присутствии воды.

По данным [194], при превращениях этанола цеолиты H-ZSM-5 быстрее дезактивировались, чем в опытах с метанолом. Кроме того, из этанола образовывалось больше триметилбензолов и более высокомолекулярных ароматических углеводородов, количество которых в продуктах реакции возрастало по мере дезактивации цеолита. Изучение адсорбции *n*-гексана и толуола на H-ZSM-5 до и после опытов показало, что в процессе работы с этанолом сорбционная емкость цеолита снижается, но ее можно восстановить регенерацией в токе кислорода.

Состав (масс.%) продуктов превращений различных спиртов и диметилового эфира на цеолитах H-ZSM-5 (для всех соединений  $\alpha \approx 100\%$ )

Продукты	Исходное соединение					
	$\text{CH}_3\text{OH}^1$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}^2$	<i>трет.</i> - $\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}^1$	$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{OH}^1$	$(\text{CH}_3)_2\text{O}^2$	$(\text{CH}_3)_2\text{O}^3$
Метан	1,0	—	0,1	—	—	4,8
Этан+этилен	1,1	5,2	1,2	0,4	15,8 <sup>4</sup>	15,2
Пропан	16,2	10,8	18,8	16,4	11,1	23,4
Пропилен	1,0	2,7	1,1	0,2	6,9	
Изобутан	18,7	17,9	18,4	19,3	8,6	16,0
n-Бутан	5,6	5,9	8,6	11,0	4,3	
Бутены	1,3	6,6	0,7	0,1	10,0	
Изопентан	7,8	—	6,2	8,7	—	
n-Пентан+пентены	1,8	18,3	1,6	1,6	14,6	4,6
Гексан+гексены	4,3	12,2	7,6	3,0	17,2	
Бензол	1,7	0,5	3,3	3,4	0,3	12,0
Толуол	10,5	3,5	11,6	14,3	1,2	12,7 <sup>5</sup>
Алкилбензолы $\text{C}_8$	18,0	6,5	13,7	12,8	6,9	—
Алкилбензолы $\text{C}_9$ — $\text{C}_{11}$	11,0	10,1	7,1	8,8	3,4	—

<sup>1</sup> По данным [152] при 370°.

<sup>2</sup> По данным [189] при 310° через 28 мин работы цеолита.

<sup>3</sup> По данным [159] в условиях импульсного режима; 550°, цеолит типа ЦВК.

<sup>4</sup> Только этилен.

<sup>5</sup> Только ксилолы.

В [195] этанол с высокой селективностью превращали в этилен на Na- и H-формах цеолита ZSM-5 при 200—250°. В продуктах почти полностью отсутствовал диэтиловый эфир, но был обнаружен ацетальдегид, количество которого возрастало с температурой.

Установлено [160], что при 350° под давлением 50 атм из этанола на цеолите H-ZSM-5 получалось в 65 раз меньше дурола, чем из метанола, но в ~7 раз больше различных алкилбензолов (этил-, метилэтил-, диметилэтил- и диэтилбензола).

Таким образом, превращения этанола на пентасилах отличаются некоторыми особенностями, хотя продукты превращений этанола и метанола имеют примерно одинаковый состав (табл. 4), несмотря на существенное различие в условиях проведения реакций и в применявшихся образцах пентасилов [149, 152, 189]. Сходство образующихся из обоих спиртов продуктов отмечалось также в [160, 195]. В соответствии с этим предположили [154, 195], что механизм превращений этанола и метанола на пентасилах одинаков и предусматривает образование ионов карбения на бренстедовских кислотных центрах с участием этилена, как первичного непредельного углеводорода. Согласно другому мнению [194], легкость образования ароматических углеводородов  $\text{C}_9$ — $\text{C}_{12}$  из этанола указывает на расщепление его молекул на фрагменты  $\text{C}_2$ , тогда как из  $\text{CH}_3\text{OH}$  в основном образуются фрагменты  $\text{C}_1$ .

Превращения более высокомолекулярных, чем этанол, спиртов на пентасилах изучались всего в двух работах [152, 196]. Данные для трет-бутилового, гептилового и метилового спиртов (табл. 4) показывают, что состав образующихся продуктов примерно одинаков во всех случаях [152]. Независимо от исходного спирта в этих продуктах содержится менее 1% метана и преобладают пропан, изобутан, толуол и ксилолы. Отметим, однако, что данные для гептанола-1 были получены при меньшей объемной скорости (0,7 ч<sup>-1</sup>), что может указывать на меньшую реакционную способность этого спирта по сравнению с трет-бутанолом и метанолом.

Изучение превращений 2-метилбутанола-2 на пентасиле типа ЦВК и на цеолитах типа Y(NaY, CaY, HY) показало [196], что при 120—200° спирт разлагается с образованием 2-метилбутена-1, 2-метилбутена-2 и 3-метилбутена-1. Цеолит типа ЦВК в Na-форме был более активен, чем NaY, но менее активен, чем CaNaY и HNaY.

*Простые эфиры.* Среди этих соединений наиболее подробно изучены превращения диметилового эфира — промежуточного продукта в процессе образования углеводородов из метанола на пентасилах. В большинстве случаев опыты с диметилловым эфиром проводили с целью выяснения механизма образования углеводородов из спирта [107, 152, 158, 189]. Наряду с этим превращения диметилового эфира использовали в качестве модельной реакции при изучении влияния различных факторов на каталитические свойства цеолитов типа ZSM-5 [159, 197] и при сравнении их со свойствами аморфного алюмосиликата, приготовленного с использованием органического основания [166].

Из табл. 4 следует, что в процессе превращений диметилового эфира на пентасилах образуются (кроме воды и метанола) все те же углеводороды, которые были обнаружены в продуктах превращений метанола и других спиртов. В отличие от спиртов, разложение диметилового эфира на цеолитах типа ZSM приводит к образованию значительных количеств этилена. В соответствии с этим предположили [189], что именно этилен служит первичным углеводородом в этом процессе, а его быстрое метилирование приводит к образованию пропилена. Данные о составе продуктов превращения диметилового эфира легли в основу рассмотренного выше механизма образования углеводородов из метанола с участием ионов алкилоксония [189].

В [152, 189] приведены данные о влиянии условий реакции на состав продуктов, образующихся из диметилового эфира. Показано, что при температуре ниже  $300^{\circ}$  в продуктах преимущественно присутствуют олефины  $C_2-C_5$ , тогда как при  $350^{\circ}$  наблюдается образование значительных количеств ароматических углеводородов ( $\sim 20$  масс. %), а также алканов  $C_2-C_5$  ( $\sim 20$  масс. %). Характер изменения конверсии диметилового эфира и состава продуктов его превращений в зависимости от величины обратной объемной скорости удовлетворительно совпадает с аналогичными данными для метанола (см. рис. 6). Сходные результаты были получены также на цеолите H-ZSM-5, модифицированном фосфором [158].

Следует отметить, что в условиях превращений диметилового эфира пентасилы проявляют несколько меньшую стабильность, чем при работе с метанолом. Например, за 1,5 ч работы катализатора на основе цеолита H-ZSM-5 ( $SiO_2/Al_2O_3=55$ ) в смеси с  $SiO_2$  (1:1) конверсия диметилового эфира в углеводороды снижалась на 30% [189]. Одновременно в продуктах реакции значительно возрастало содержание этилена и пропилена, а также снижалось содержание алканов  $C_3-C_4$ . По-видимому, низкая стабильность катализатора в [189] отчасти обусловлена большим разбавлением пентасила диоксидом кремния. На цеолите H-ZSM-5 в чистом виде конверсия диметилового эфира при  $350^{\circ}$  в первые 9 ч снижается всего на  $\sim 10\%$ , а через 100 ч работы она падает на  $\sim 40\%$  [197]. Сравнение с цеолитами первого поколения показало, что конверсия эфира на HY за 9 ч падает на 92%, а эрионит и морденит в H-формах почти полностью дезактивируются за 6—7 ч работы в тех же условиях.

Установлено [197], что дезактивация всех цеолитов обусловлена образованием кокса, количество которого через 9 ч составляло в цеолите H-ZSM-5 всего  $\sim 2,5$  масс. %, в то время как в других цеолитах  $\sim 7-9$  масс. %. Через 100 ч содержание кокса в цеолите H-ZSM-5 возросло до  $\sim 7\%$ . Предполагают, что во время работы пентасила коксообразование происходит в основном на его внешней поверхности, так как небольшой диаметр пор цеолита препятствует протеканию в них бимолекулярных реакций между крупными молекулами, приводящих к предшественникам кокса (см. гл. II). Отлагающийся на внешней поверхности кокс незначительно влияет на активность пентасила, которая, по-видимому, подавляется олигомерами (или полимерами) этилена и пропилена, накапливающимися в порах при длительной работе катализатора.

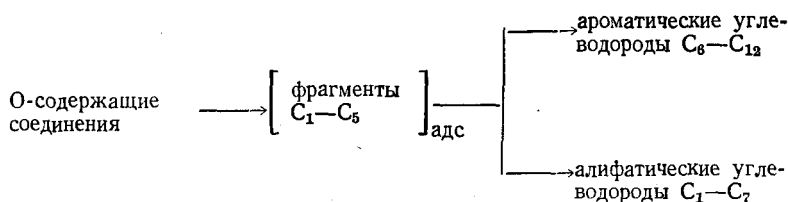
Показано, что некоторое влияние на характер превращений диметилового эфира оказывает способ приготовления пентасила. Так, на образце H-ZSM-5, синтезированном в присутствии катионов тетрапропиламмон-



ния, эфир в большей степени превращался в этилен, чем на образцах, полученных с применением 1,2-диаминогексана [198].

По данным [107], скорость образования и состав продуктов превращений диметилового эфира на пентасиле H-ZSM-5 практически не зависят ни от размера кристаллитов цеолита, ни от содержания в нем Al, но существенно меняются с изменением диаметра таблеток цеолитного катализатора. В соответствии с этим и с результатами изучения кинетики диффузии и превращений диметилового эфира на таких цеолитах был сделан вывод [199], что в таблетках катализатора диаметром  $>2$  мм скорость реакции и ее селективность лимитируются диффузией молекул во вторичной пористой структуре. При меньшем диаметре таблеток межкристаллитная диффузия не играет почти никакой роли [107, 199]. Кроме того, было показано [199], что диффузия в порах пентасила также в очень незначительной степени влияет на скорость и селективность превращений диметилового эфира.

Кроме диметилового эфира, на пентасилах изучались превращения диэтилового, диизопропилового и дибутилового эфиров [159]. В связи с отсутствием существенных различий в составе продуктов, образующихся из этих эфиров, а также из диметилового эфира, метанола и ацетона был сделан вывод, что все кислородосодержащие соединения превращаются на пентасилах по следующей схеме:



*Прочие кислородсодержащие соединения.* В отличие от спиртов и простых эфиров превращения кислородсодержащих соединений других типов (кетонов, альдегидов, кислот и т. п.) на цеолитах семейства пентасила почти не изучались. Например, превращения ацетона исследовались только в [152, 159]. По данным [152], при  $250^\circ$  из всего количества образующихся углеводородов  $\sim 60\%$  приходится на долю мезитилена, получающегося, по-видимому, на внешней поверхности цеолита в результате конденсации трех молекул ацетона. Кроме того, в продуктах присутствует  $\sim 19\%$  изобутилена и  $\sim 19\%$  алифатических углеводородов  $C_6$  и выше. Среди кислородсодержащих продуктов присутствуют в основном окись мезитила ( $\sim 27\%$ ) — продукт конденсации двух молекул ацетона, а также спирты  $C_4$ . При  $320^\circ$  общая конверсия ацетона повышается всего до  $\sim 25\%$ , но состав продуктов существенно меняется: среди углеводородов основным продуктом является изобутилен ( $\sim 83\%$ ), а на долю мезитилена приходится всего  $\sim 2,5\%$ . Около  $10\%$  прореагировавшего ацетона превращается в CO и  $CO_2$ . Повышение температуры до  $\sim 400^\circ$  приводит к почти полному превращению ацетона в углеводороды  $C_1\text{—}C_{10}$ , среди которых преобладают ксилолы ( $\sim 22\%$ ), алкилбензолы  $C_9$  ( $\sim 20\%$ ), толуол ( $13\%$ ), смесь пропилена с пропаном ( $\sim 10\%$ ), а также алканы и алкены  $C_{6+}$  ( $\sim 8\%$ ).

Данные [152] о составе продуктов превращений некоторых других кислородсодержащих соединений на цеолите H-ZSM-5 суммированы в табл. 5. Видно, что все исследованные соединения (кроме уксусной кислоты) легко превращаются в смеси углеводородов, состав которых зависит от природы исходного вещества. Так, пропионовый альдегид дает продукты, состав которых весьма близок к продуктам превращения спиртов (см. табл. 4). Из ацетальдегида и *n*-бутилацетата, наряду с углеводородами, образуются заметные количества CO и  $CO_2$ . Следует отметить, что указанные соединения более селективно чем спирты, превращаются в ароматические углеводороды. В продуктах превращения *n*-пропилацетата, наряду с большим количеством ароматических углеводородов ( $\sim 50\%$ ), содержится более  $30\%$  пропилена.

Состав (масс.%) продуктов превращений альдегидов, сложных эфиров и уксусной кислоты на цеолите H-ZSM-5 (371°, конверсия 100%) [152]

Продукты	Исходное соединение				
	$\text{CH}_3\text{CHO}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$	$n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{—}$ $\text{—OOCCH}_3$	$n\text{-C}_6\text{H}_9\text{—}$ $\text{—OOCCH}_3$	$\text{CH}_3\text{COOH}^1$
Метан	1,5	0,8	0,1	0,1	0,4
Этан	0,7	0,4	0,1	0,4	0,1
Этилен	0,3	0,4	2,7	0,2	0,4
Пропан	16,4	7,3	2,1	19,4	0,9
Пропилен	0,9	0,6	32,1	0,9	3,3
Изобутан	15,1	4,6	1,0	19,3	1,0
n-Бутан	5,8	3,0	0,6	9,2	0,6
Бутены	0,9	0,3	6,9	0,6	71,5 <sup>2</sup>
Изопентан	5,8	1,8	0,3	7,9	0,1
n-Пентан	1,0	0,6	0,5	1,9	—
Пентены	0,2	0,2	2,0	0,1	0,4
Алифатические углеводороды $\text{C}_{6+}$	3,2	1,3	3,3	4,8	—
Бензол	1,1	4,1	0,8	2,1	0,1
Толуол	7,9	23,7	6,1	10,9	2,0
Ксилолы	20,5	26,4	16,7	11,6	5,1
Этилбензол	0,7	2,6	1,4	1,1	0,5
Алкилароматические углеводороды $\text{C}_9$	12,4	18,6	15,2	6,2	11,4
Алкилароматические углеводороды $\text{C}_{10+}$	5,6	4,3	8,1	3,3	13,6

<sup>1</sup> Конверсия равна 29,9%.

<sup>2</sup> В том числе 66,5 масс.% изобутилена.

Наиболее стабильна в этих условиях уксусная кислота, конверсия которой составляет менее 30%, и лишь ~58% от количества прореагировавшей кислоты превращается в углеводороды. Последние представлены в основном бутенами (66,5% изобутена + 5% бутенов) и алкилароматическими углеводородами  $\text{C}_9\text{—C}_{10}$  (~25%).

Таким образом, рассмотренные в этом разделе данные показывают, что цеолиты семейства пентасила служат эффективными катализаторами превращений метанола, диметилсвого эфира и других кислородсодержащих соединений в примерно одинаковые по составу смеси углеводородов  $\text{C}_1\text{—C}_{10}$ ; большинство работ в этой области было посвящено изучению превращений метанола. Значение этих исследований не исчерпывается получением данных, на основе которых был разработан практически важный процесс производства моторных топлив. Они в значительной степени способствовали изучению структуры и физико-химических свойств цеолитов нового поколения и внесли определенный вклад в развитие представлений о природе каталитической активности цеолитов. Они также инициировали работы по изучению возможности применения пентасилов в других каталитических процессах, в частности в превращениях различных углеводородов.

#### IV. ПРЕВРАЩЕНИЯ УГЛЕВОДОРОДОВ НА ПЕНТАСИЛАХ

Способность цеолитов первого поколения (фожазитов, морденита) катализировать превращения различных углеводородов была установлена в результате многочисленных исследований, обзор которых приведен в [40, 130]. Благодаря этой способности такие цеолиты нашли широкое применение как катализаторы ряда процессов нефтепереработки и нефтехимии. К числу реакций углеводородов, протекающих на цеолитах первого поколения, относятся, например, крекинг, изомеризация, олигомеризация, диспропорционирование и др. Ниже будет показано, что на цеолитах семейства пентасила протекают как эти, так и некоторые другие реакции углеводородов.

## 1. Превращения олефинов

Возможность применения пентасилов как катализаторов превращения индивидуальных олефинов  $C_2-C_6$  и их смесей в более высокомолекулярные алифатические и ароматические углеводороды была показана еще в первых патентах фирмы «Мобил ойл», относящихся к 1973—74 гг. В научной литературе первые сообщения об изучении таких реакций появились только в 1979 г. [87, 128, 200]. За последние 2—3 года количество таких публикаций значительно возросло, причем большинство из них посвящено изучению превращений на пентасилах этилена и других низших олефинов.

*Превращения этилена.* Многочисленные работы по превращению этилена на пентасилах [87, 103, 107, 122, 125, 128, 159, 161, 166, 184, 186, 189, 200—205] существенно различаются условиями проведения реакции, а также типом и составом используемых катализаторов. Поэтому часто не наблюдается соответствия между данными, полученными различными авторами. Например, в [87] отмечают, что на цеолите H-ZSM-5 ( $SiO_2/Al_2O_3 = 59$ ; 0,38 масс.% Na) при  $400^\circ$  и скорости подачи углеводорода  $1,2 \cdot 10^{-2}$  моль  $\cdot$  ч $^{-1}$  этилен обычно проявлял слабую реакционную способность, но иногда его конверсия достигала высоких значений. Низкая конверсия этилена на цеолитах того же типа наблюдалась также в [122, 158, 161]. В то же время сообщается, что в выбранных (иногда более мягких) условиях конверсия этилена превышает 90% [125, 159, 189; 200—202, 204]. Из имеющихся данных следует, что величина конверсии этилена зависит от скорости подачи олефина, от температуры реакции и от наличия в цеолите модифицирующих добавок. Однако влияние этих факторов на степень превращения этилена и на состав продуктов реакции подробно не изучалось.

В опытах с этиленом на разных образцах цеолита типа ЦВК с примерно одинаковым соотношением  $SiO_2/Al_2O_3$  ( $\sim 80-82$ ) было показано [200], что уменьшение количества  $Na_2O$  в цеолите от 1,2 до 0,6 масс.% не только увеличивает конверсию олефина (от 72 до 98%), но также существенно изменяет состав продуктов реакции: в газах в 2 и в 5 раз снижается содержание углеводородов  $C_3$  и  $C_4$  соответственно, а жидкий катализат, выход которого почти не меняется, обогащается ароматическими углеводородами при одновременном исчезновении из него алканов и алкенов  $C_4-C_6$ . Примерно такое же влияние на состав газообразных и жидких продуктов реакции оказывает повышение температуры от  $350$  до  $530^\circ$ . Однако при этом наблюдалось заметное увеличение содержания в катализате бензола и толуола.

Активность, стабильность и селективность пентасилов в превращениях этилена в значительной степени зависят от соотношения  $SiO_2/Al_2O_3$  [205]. На примере цеолитов типа ультрасила было показано, что при значениях этого отношения 26—80 конверсия этилена при  $350^\circ$  составляет  $\sim 97\%$  и практически не меняется в течение опыта. Однако при  $SiO_2/Al_2O_3 = 190$  степень превращения  $C_2H_4$ , равная в начале опыта  $\sim 53\%$ , через 80 мин снижается до  $\sim 18\%$ . Кроме того, с увеличением этого отношения от 29 до 190 в продуктах реакции значительно уменьшается содержание алканов. В соответствии с этим предположили [205], что реакции перераспределения водорода протекают на сильных кислотных центрах, возникающих в пентасилах по мере уменьшения концентрации Al и общего количества кислотных центров. Однако, как уже отмечалось в гл. II, никаких аномально сильных кислотных центров в пентасилах обнаружено не было. По-видимому, с уменьшением концентрации Al общее число активных центров в цеолите снижается, и ниже определенного уровня делается недостаточным для одновременного протекания на них конкурирующих реакций. Очевидно, что при этом в большей степени должны подавляться вторичные процессы, к числу которых относятся, например, реакции перераспределения водорода.

Сравнительное изучение превращений этилена на цеолитах H-ZSM-5 и HNaY с применением методов ИК- и масс-спектропии также пока-

зало [128], что в продуктах реакции на пентасиле преобладают непредельные углеводороды. Отмечено, что в зависимости от температуры на этом цеолите образуются либо алифатические углеводороды  $C_3$ — $C_7$  (при 100—200°), либо цикланы и циклены  $C_5$ — $C_7$  (при 200—300), либо ароматические соединения  $C_6$ — $C_{10}$  (при 320—430°), причем пентасил обладал гораздо более высокой ароматизирующей способностью, чем цеолит  $HNaY$ . Следует отметить, что в [204, 205] вообще не упоминалось об образовании ароматических углеводородов при превращениях этилена на пентасиле.

Говоря о продуктах превращений этилена на пентасилах, надо отметить, что по данным ИК-спектроскопии, термогравиметрического анализа и спектроскопии ЯМР  $^{13}C$  этилен даже при 20° адсорбируется на бренстедовских кислотных центрах этих цеолитов, активируется и олигомеризуется с образованием длинных неразветвленных молекул [103, 189, 202, 203]. Предполагают [103, 184], что олигомеризация этилена происходит по карбений-ионному механизму, а также, что выше 300° олигомеры этилена могут подвергаться крекингу и дегидроциклизации.

В ряде работ [103, 122, 128, 189] при моделировании условий процесса превращений метанола (и диметилового эфира) в углеводороды исследовали разложение этилена на пентасилах в присутствии воды. Изучение совместной сорбции этилена и воды на цеолите  $H$ -ZSM-5 показало [103], что при 20° сильные бренстедовские центры этого цеолита предпочтительнее адсорбируют воду, что подавляет активацию и олигомеризацию олефина. Выше 250° часть центров делается доступной для адсорбции этилена, который подвергается превращениям с образованием в основном олефинов большего молекулярного веса, а также ароматических углеводородов. Отравление водой кислотных центров цеолита  $H$ -ZSM-5, ответственных за олигомеризацию и ароматизацию этилена, наблюдалось также при более высокой температуре (370°) [122]. Одновременно вода повышала стабильность цеолита и увеличивала конверсию этилена, способствуя протеканию реакций крекинга. Несмотря на подавление процесса ароматизации этилена водой, в ее присутствии образование продуктов этой реакции наблюдалось при более низких температурах, чем в опытах с сухим олефином. Авторы [122] предположили, что вода облегчает десорбцию ароматических углеводородов из каналов цеолита, снижая температуру их кипения, как это имеет место при перегонке с паром. Способность воды ускорять десорбцию продуктов реакции подтвердилась при изучении термического разложения олигомеров этилена, образующихся на цеолите  $H$ -ZSM-5 [198]. Одновременно было показано, что вода, по-видимому, служит дополнительным источником протонов, так как в ее присутствии повышалась доля алканов в продуктах реакции.

Достаточно полное представление о влиянии воды на превращения этилена на цеолитах типа ZSM-5 и на состав продуктов этой реакции дают результаты работы [189], которые в основном подтверждают данные других авторов [122, 198]. Однако по данным [189], вода не только не уменьшает селективности образования ароматических углеводородов из этилена, но заметно увеличивает ее, хотя этот эффект несколько ослабевает при длительной работе цеолита.

*Превращения олефинов  $C_3$ — $C_4$ .* По сравнению с этиленом эти олефины проявляют более высокую реакционную способность при превращениях на пентасилах. Показано [107], что на трех образцах цеолита  $H$ -ZSM-5 при 285—310° пропилен превращается с гораздо большей скоростью, чем этилен.

При изучении превращений пропилена на цеолитах типа ZSM-5 и силикалата ( $SiO_2/Al_2O_3 = 59$  и 1125 соответственно) было показано, что при 400° конверсия олефина достигала 85—94%. В продуктах реакции присутствовали алифатические и ароматические углеводороды, среди которых преобладали алканы и алкены  $C_4$  (~40%) и  $C_6$  (~25%), а также ксилолы (~30%) [87]. При понижении температуры до 370° конверсия пропилена уменьшалась до ~55%, а продукты реакции содержали

~30% бутенов и всего ~3% ароматических углеводородов [122, 167]. Примерно такие же результаты были получены для бутена-1 [167]. В [107] также отмечалось преимущественное образование алифатических углеводородов  $C_4$  и  $C_6$  при почти полном отсутствии продуктов ароматизации в условиях превращений пропилена на H-ZSM-5 при 285 и 310°.

Превращения олефинов  $C_3$ — $C_4$  подробно исследовали на цеолитах типа ЦВК [84, 88, 121, 125, 206, 207]. На Na-форме такого цеолита при 230—240° из пропилена и при 140—150° из изобутилена образовывались жидкие продукты, содержащие алканы и алкены  $C_6$ — $C_8$  нормального и изостроения. Выход этих продуктов быстро возрастал с температурой и достигал максимума (>80%) при 310—320°, а затем постепенно снижался (рис. 7, а, б, пунктир). При этом наблюдалось увеличение выхода газообразных продуктов, состоящих из олефинов и парафинов  $C_2$ — $C_5$  и небольших количеств метана (не более 5—7% при 580°). Выше 320° в жидких катализатах обоих олефинов появлялись ароматические углеводороды (в основном бензол, толуол, ксилолы), содержание которых постепенно повышалось с температурой до 91—93% при 550—580°.

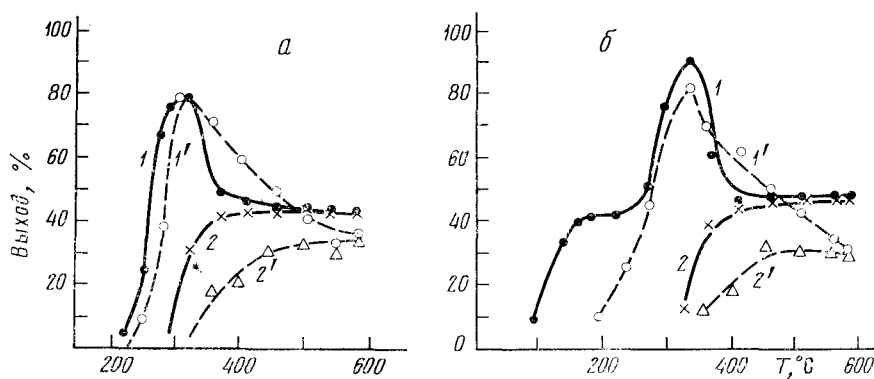


Рис. 7. Изменение выхода жидких катализаторов (1, 1') и ароматических углеводородов (2, 2') из пропилена (а) и изобутилена (б) в зависимости от температуры на Na- (пунктир) и H-форме (сплошные линии) цеолита типа ЦВК [88]

Аналогичные результаты получены на более активном декатонированном цеолите типа ЦВК (<0.1%  $Na_2O$ ) [88, 207]. Сравнение с данными для Na-ЦВК показывает, что на H-ЦВК (рис. 7, а, б, сплошные линии) образование жидких продуктов начинается при меньших температурах; при 320° в катализатах присутствуют не только алифатические, но и ароматические (~15—20%) углеводороды, а начиная с 450° как выход жидкого катализата, так и содержание в нем продуктов ароматизации сохраняются практически постоянными (вплоть до 580°). Различия между Na- и H-формами ЦВК наиболее отчетливо проявляются в условиях превращений изобутилена (рис. 7, б), для которых характерны четкие температурные границы протекания различных реакций: до 260° происходит только ди- и тримеризация изобутилена, при 200—200° наблюдается также изомеризация образующихся олигомеров, а выше 300° начинается ароматизация алифатических углеводородов, которая преимущественно идет при 450—550°. Указанные процессы сопровождаются также реакциями перераспределения водорода, крекинга и взаимных превращений ароматических углеводородов. Следует отметить, что в случае пропилена четкой области протекания только реакции олигомеризации не наблюдалось, так как заметные количества жидкого катализата появлялись лишь при температурах выше 200°, т. е. в условиях интенсивного протекания реакций изомеризации. Однако в малых количествах жидких продуктов, образующихся ниже 200°, были обнаружены изомерные гексены, т. е. димеры пропилена.

На рис. 8 приведены данные о влиянии температуры на выход и состав газообразных продуктов превращений изобутилена на цеолите Н-ЦВК [88].

Сравнение с цеолитами первого поколения (типа А, X, Y, морденит) показало [121], что цеолиты типа ЦВК в исходной и в декатионированной формах обладают гораздо более высокой активностью в процессе ароматизации низших олефинов (450—550°). Ни варьирование условий реакции, ни модифицирование цеолитов путем декатионирования, катионного обмена или введения добавок не приводит в случае цеолитов первого поколения к получению столь высоких выходов ароматических углеводородов, которые достигаются на пентасиле. Наряду с высокой активностью в реакции ароматизации, цеолиты типа ЦВК обладали хорошей

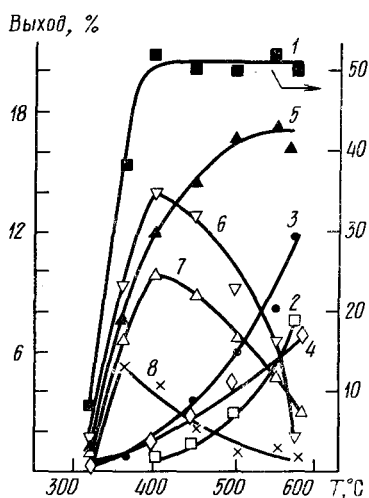


Рис. 8

Рис. 8. Изменение выхода газообразных углеводородов из изобутилена на цеолите Н-ЦВК в зависимости от температуры: 1 — суммарный выход газообразных продуктов, 2 — метан, 3 — этан+этилен, 4 — пропилен, 5 — пропан, 6 — изобутан, 7 — н-бутан, 8 — углеводороды  $C_5$  [88]

Рис. 9. Влияние  $T_{акт}$  на отношение концентраций (x) алканов и алкенов состава  $C_2—C_4$  в продуктах превращений изобутилена (500°С) на цеолите типа ЦВК [84]

Рис. 10. Изменение селективности образования *n*-ксилола ([ПК]/[МК]) из изобутилена в зависимости от концентрации ванадия в цеолите Н-ЦВК при 320 (1) и 500°С (2); пунктирная линия — соотношение при равновесии [207]

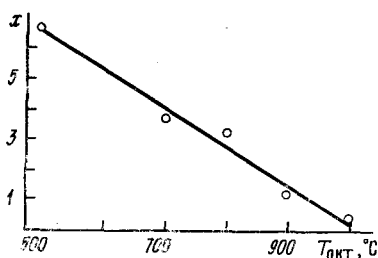


Рис. 9

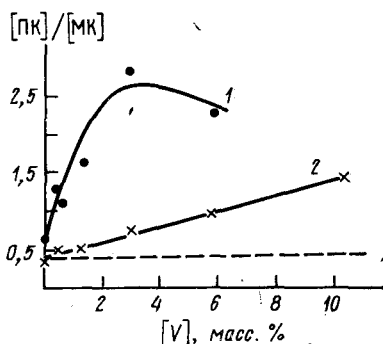


Рис. 10

стабильностью и сохраняли активность в течение 6—9 ч благодаря слабому закоксовыванию. В отличие от них изученные цеолиты первого поколения и катализаторы на их основе почти полностью дезактивировались за первые 1—1,5 ч работы в результате отложений на них кокса, количество которого достигало 10—20% в расчете на пропущенный олефин. Что касается пентасила типа ЦВК, то на нем отлагалось в ~10 раз меньше кокса из-за особенностей его пористой структуры.

Изучение превращений олефинов  $C_3—C_4$  на пентасиле типа ЦВК, содержащем различные количества Na и активированном при различных температурах ( $T_{акт}$ ), позволило выявить связь между каталитическими свойствами пентасила, его составом и условиями активации [84]. Увеличение содержания  $Na_2O$  в цеолите от 0,1 до 1,1 масс.% несколько снижало конверсию олефина и выход жидкого катализата, а также значи-

тельно подавляло реакцию ароматизации. Наименьшей активностью обладал образец цеолита, содержащий 1,3 масс.%  $\text{Na}_2\text{O}$ , а также примесь 0,25 масс.% оксида железа. Полное удаление этой примеси и почти всего количества натрия путем декатионирования привело к получению самого активного образца катализатора, обеспечивающего наибольшую конверсию исходного олефина и наиболее высокие выходы жидкого катализата и ароматических углеводородов [84].

Показано [84], что самое сильное влияние на каталитические свойства цеолита типа ЦВК оказывала активация при 900—1000°. После такой термообработки наблюдалось снижение выхода жидкого катализата и суммарного выхода ароматических углеводородов из изобутилена при 320 и 500°, но в то же время заметно увеличивалась селективность образования *n*-ксилола. Кроме того, с повышением  $T_{\text{акт}}$  от 500 до 1000° в газобразных продуктах реакции уменьшалось содержание алканов и возрастало содержание олефинов (рис. 9), что свидетельствовало о снижении активности цеолита в реакциях перераспределения водорода. По-видимому, эти реакции протекают на бренстедовских кислотных центрах, количество которых, как известно, уменьшается при высокотемпературной обработке в результате дегидрокислирования поверхности (см. гл. II). Эти данные служат еще одним примером существования связи между интенсивностью реакций перераспределения водорода и количеством бренстедовских кислотных центров в пентасилах, которая наблюдалась также при превращениях этилена на цеолитах типа ультрасила [205].

Введение в Na-форму цеолита ЦВК ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=70,5$ ; 0,7 масс.%  $\text{Na}_2\text{O}$ ) добавки ванадия (2,8 масс.%) существенно снижало конверсию олефинов  $\text{C}_3-\text{C}_4$  (и этилена), выход жидкого катализата и суммарный выход ароматических углеводородов [125]. Для более активной H-формы этого цеолита установлено, что влияние добавки зависит от ее концентрации и от температуры реакции [208]. Добавка 0,3 масс.% ванадия к H-ЦВК не только не снижала, но в ~1,5 раза увеличивала суммарный выход ароматических углеводородов из изобутилена при 320°. Примерно такой же эффект наблюдался при 500°, но в этом случае он достигался при концентрации ванадия 0,9 масс.%. При обеих температурах во всем исследованном диапазоне концентраций ванадия (0,3—10,3 масс.%) конверсия исходного олефина сохранялась равной 100%.

Обнаружено также [125, 208], что модифицирование цеолитов типа ЦВК ванадием резко повышает селективность образования *n*-ксилола (и *n*-этилтолуола) из низших олефинов, которую можно оценивать по отношению концентраций *n*- и *m*-ксилолов ( $[\text{ПК}]/[\text{МК}]$ ) в продуктах реакции. Было показано [209], что в случае немодифицированного цеолита отношение  $[\text{ПК}]/[\text{МК}]$  не превышает значения 0,44, соответствующего содержанию этих изомеров в равновесной смеси. Однако в присутствии ванадия это соотношение возрастает не менее, чем в ~19 раз. В случае декатионированного цеолита добавка V в несколько меньшей степени повышала селективность образования *n*-изомеров диалкилбензолов, причем этот эффект усиливался с увеличением концентрации добавки и с понижением температуры реакции (рис. 10) [208]. Полученные результаты авторы [125, 208] объяснили влиянием добавки ванадия на молекулярно-ситовые и диффузионные свойства цеолитов типа ЦВК (см. гл. II). Более подробно причины селективного образования *n*-изомеров диалкилбензолов будут обсуждены позже, так как это явление наблюдалось не только в превращениях низших олефинов, но и в других реакциях.

Кроме рассмотренных работ было проведено лишь сравнительное кинетическое исследование изомеризации бутена-1 и *цис*-бутена-2 на цеолитах H-ZSM-5 и H-Fu-1 ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=60$  и 22 соответственно), а также на аморфном алюмосиликате, при 0° в статической системе [210]. Полученные результаты позволили предположить, что изомеризация бутенов на таких катализаторах протекает по карбений-ионному механизму

на бренстедовских кислотных центрах, которые гораздо более стабильны в H-ZSM-5, чем в H-Fu-1 или в аморфном алюмосиликате.

Превращения более высокомолекулярных олефинов на пентасилах исследовались всего в нескольких работах. Наиболее подробно изучены превращения октена-1 на Na-форме цеолита ЦВК при 175—550° [212]. Ниже 250° на этом цеолите интенсивно протекала только реакция перемещения двойной связи в октене. При 250—300° началась структурная изомеризация октена, а выход линейных изомеров падал до 10%. В этих условиях также наблюдался заметный крекинг октена-1 и его изомеров, за счет чего снижался (до ~75%) выход жидкого катализата, в котором появлялись алифатические углеводороды C<sub>6</sub>—C<sub>7</sub>. При 400° из октена-1 образовывались значительные количества ароматических углеводородов, содержание которых в катализате резко возрастало при повышении температуры и при модифицировании цеолита добавками V, Pt и Rh [212]. Так же, как и в случае низших олефинов, введение добавки ванадия в значительной степени повышало селективность образования *n*-изомеров ксилола и этилтолуола из октена-1, которая, однако, снижалась с повышением температуры. На катализаторах, приготовленных модифицированием пентасила добавками Pt и Rh, таких эффектов не наблюдалось.

Кроме октена-1, изучались также превращения 3,3-диметилбутена-1, который на цеолите H-ZSM-5 при 370° легко изомеризовался в 2,3-диметилбутены-1 и -2, а также крекировался с образованием значительных количеств пропана и бутана. В продуктах реакции обнаружено некоторое количество ароматических углеводородов C<sub>6</sub>—C<sub>9</sub> [161].

В [113] показано, что благодаря молекулярно-ситовым свойствам цеолита ZSM-5 скорость изомеризации олефинов C<sub>6</sub>—C<sub>8</sub> на этом катализаторе (150—175°) снижается с увеличением степени разветвленности молекул (гексен-1 > 6-метилгептен-1 >> 3-этилпентен-1 >> 4,4-диметилгексен-1). Показана также возможность селективного гидрирования (при 275°) гексена-1 в смеси с 4,4-диметилгексеном-1 на ионообменном цеолитном катализаторе Pt-ZSM-5 [113].

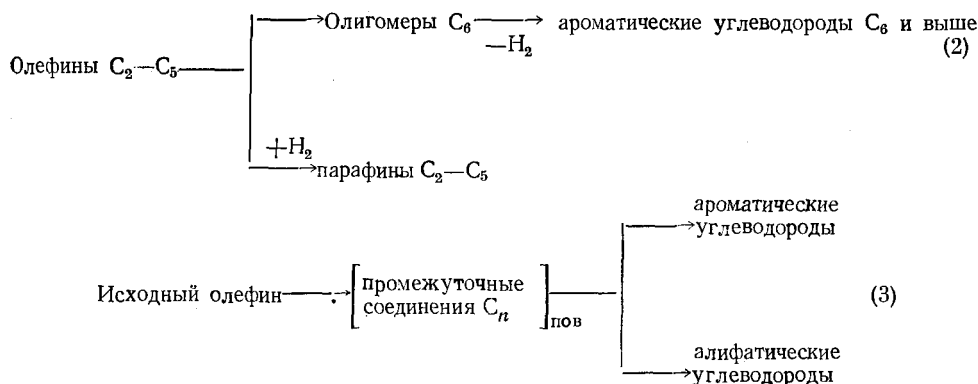
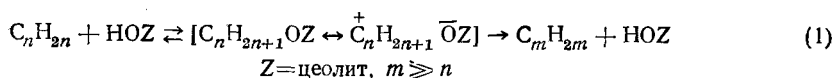
*Превращения циклоолефинов* на пентасилах специально не исследовались. Однако с помощью ИК-спектроскопии показано [212], что уже при 40—45° циклопентен, циклопентадиен и циклогексен прочно адсорбируются на цеолите HZ-79 (аналоге цеолита ZSM-5) с образованием таких же олигомеров, как и в случае линейных олефинов. При этом наблюдается частичное превращение циклоолефинов в ароматические углеводороды. С повышением температуры до 200—360° в ИК-спектрах адсорбированных цикленов возрастает интенсивность полос, соответствующих образованию ароматических структур. Механизм образования линейных олигомеров и ароматических углеводородов из циклоолефинов пока не выяснен.

## 2. Механизм превращений олефинов на пентасилах

Как уже отмечалось в гл. II, природа каталитической активности цеолитов семейства пентасила и цеолитов первого поколения одинакова и обусловлена наличием поверхностных OH-групп, выполняющих роль бренстедовских кислотных центров. Исходя из этого, можно считать, что механизм превращений олефинов на пентасилах отвечает современным представлениям о протекании этих реакций на цеолитах через образование ионов карбения в результате протонирования реагирующих молекул на кислотных OH-группах [130]. Однако количество работ, специально посвященных изучению и рассмотрению механизма превращений олефинов на пентасилах, весьма ограничено. В большинстве случаев этот вопрос обсуждают в непосредственной связи с механизмом образования углеводородов из метанола и диметилового эфира (см. гл. III), предусматривая участие молекул кислородсодержащих поверхностных соединений либо в процессе роста углеводородных цепочек, либо в регенерации бренстедовских кислотных центров.



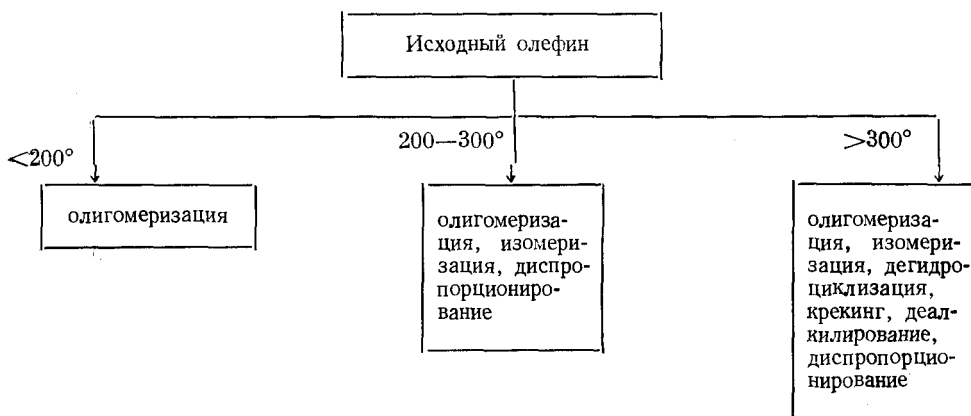
Превращения низших олефинов в смеси различных углеводородов в отсутствие кислородсодержащих соединений изображают, как правило, общими схемами (1) [186], (2) [184] и (3) [87, 159, 20] следующего а:



В уравнении (3) под промежуточными соединениями подразумевают либо «непредельные остатки» исходных молекул [87], либо фрагменты  $C_1-C_4$  этих молекул, адсорбированные на поверхности цеолита [159, 200].

На основании данных о составе продуктов, образующихся из низших олефинов на пентасилах типа ЦВК при различных температурах, была предложена схема последовательности превращений исходных углеводородов и образующихся из них продуктов [88, 207] (схема 1).

Схема 1

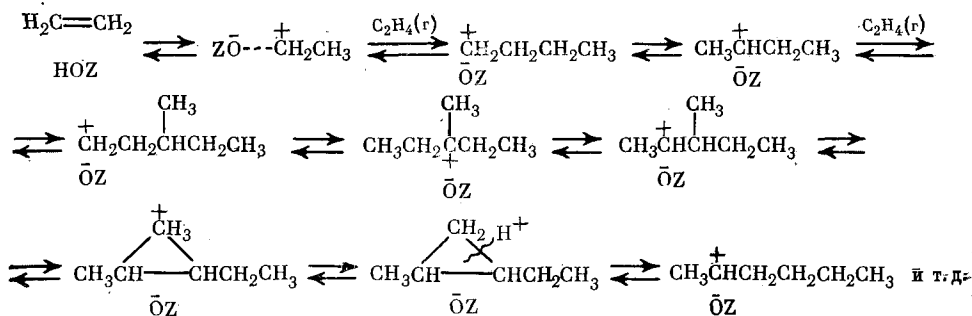


Хотя эта схема ничего не говорит о механизме превращений олефинов, известно [130], что все входящие в нее реакции могут протекать на кислотных центрах цеолитных катализаторов по карбений-ионному механизму. Кроме того, эта схема хорошо согласуется с выводом о существовании трех температурных областей превращений олефинов  $C_2-C_4$  на цеолитах типа ZSM-5, сделанным на основании данных термогравиметрического анализа и спектроскопии ЯМР  $^{13}C$  высокого разрешения [189, 201, 202]. Согласно этим данным, ниже  $\sim 30^\circ$  олефины легко олигомеризуются с образованием длинных неразветвленных молекул, причем для этилена скорость этой реакции ниже, чем для других алкенов. Такие олигомеры образуются и прочно адсорбируются внутри пор цеолита, целиком заполняя их. С повышением температуры скорость олигомеризации в расчете на один активный центр возрастает для всех олефинов. При  $\sim 130^\circ$  на

блюдается незначительный крекинг олигомеров, скорость которого при температуре выше 230° начинает превышать скорость олигомеризации. Поэтому выше 230° блокировки пор цеолита олигомерами не происходит, и реагирующие молекулы свободно диффундируют через каналы пентасила, который при этих температурах служит активным катализатором превращений низших олефинов. По данным ИК-спектроскопического изучения сорбции олефинов на цеолите типа HZ-79 образующиеся олигомеры олефинов, по-видимому служат источником ароматических углеводородов [197], тогда как на цеолите HNaY они в основном превращаются в кокс [212].

Механизм олигомеризации этилена с образованием углеводородных цепочек, содержащих в среднем 25 атомов углерода, изображен схемой 2 [201, 202] с участием ионов карбеня, образующихся на бренстедовских кислотных центрах пентасила:

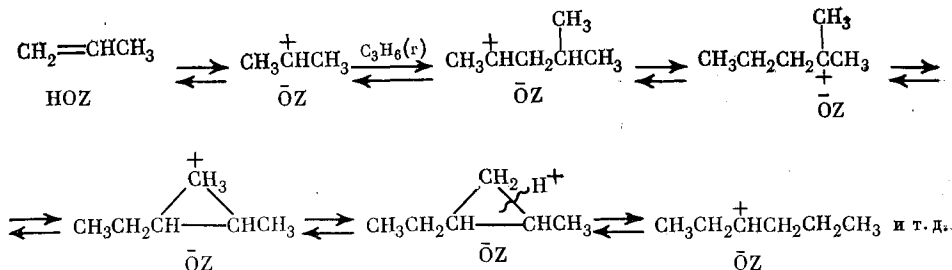
Схема 2



Z-цеолит

Последние стадии этой схемы объясняют образование линейных молекул из пропилена и других олефинов, олигомеризация которых должна приводить только к разветвленным молекулам (схема 3).

Схема 3



Олигомеры, образующиеся из пропилена и изобутилена, содержат в среднем 6—8 атомов углерода. Различия в скоростях олигомеризации этилена и олефинов C<sub>3</sub>—C<sub>4</sub> были отнесены за счет разной стабильности первичных, вторичных и третичных ионов карбеня, получающихся из этих олефинов [201, 202].

С помощью аналогичных схем были изображены превращения более высокомолекулярных олефинов (3,3-диметилбутена-1), а также не только олигомеризация, но и другие реакции, например, ароматизация низших олефинов [161].

Такие представления о механизме реакций олефинов на пентасилах в сочетании с данными о специфических молекулярно-ситовых свойствах этих цеолитов позволили объяснить преобладание одних углеводородов и отсутствие других в продуктах превращений алкенов [184].

Таким образом, механизм образования ионов карбеня на бренстедовских кислотных центрах был успешно применен к превращениям оле-

финов на цеолитах семейства пентасила. В то же время существует ряд невыясненных вопросов, связанных с природой каталитического действия этих цеолитов, решить которые можно только с помощью дальнейших исследований.

### 3. Превращения предельных углеводородов

Способность цеолитов семейства пентасила легко адсорбировать и селективно крекировать парафины нормального строения сделала эти цеолиты перспективными катализаторами переработки высокопарафинистых нефтей и нефтепродуктов [8, 16, 17, 213]. Ниже будет показано, что пентасилы могут, по-видимому, служить катализаторами не только крекинга, но и других практически важных превращений предельных углеводородов. Однако реакции алканов на пентасилах изучены недостаточно.

*Превращения парафинов.* Большой интерес представляют недавно опубликованные данные [214] о возможности превращения метана и этана на цеолитах типа ЦВМ в ароматические углеводороды  $C_6$ — $C_{10}$ . В импульсном реакторе на таком цеолите ( $SiO_2/Al_2O_3=33,3$ ), содержащем добавки металлов VIII группы (0,2—1,0%), из метана при 600° в отсутствие окислителей получается бензол с выходом >6% в расчете на пропущенный углеводород. Из этана выход ароматических углеводородов на немодифицированном цеолите составил ~10%, а на цеолите с добавкой металла выход достиг 20%, но реакция была менее селективной.

Образование бензола, толуола, ксилолов и триметилбензолов из метана наблюдали также в условиях его окислительного дегидрирования на пентасилах, модифицированных добавками соединений переходных металлов [215]. В этом случае селективность реакции составляла 10—20% в расчете на превращенный метан.

Известно [87, 159, 216], что пентасилы способны ароматизировать более высокомолекулярные парафины — гексан, 3-метилпентан, 2,2-диметилбутан и изеооктан. В жидких катализатах, образующихся на цеолите типа ЦВК (проточный реактор, 450°) из *n*-гексана, 3-метилпентана и изеооктана, кроме непревращенного алкана и продуктов крекинга содержалось 50, 42 и 10% ароматических углеводородов соответственно. Близкие результаты были получены на этом же цеолите в импульсном режиме, а также в проточной системе на цеолите H-ZSM-5 при 400° [87]. По данным [87], конверсия изомерных гексанов снижалась с увеличением кинетического диаметра их молекул. В сочетании с результатами сорбционных измерений эти данные позволили сделать вывод о лимитировании скорости превращений парафинов скоростью их диффузии в поры цеолита. Так, *n*-гексан быстро проникает в поры и легко превращается на локализованных в них активных центрах. Однако 2,2-диметилбутан должен, по-видимому, сначала изомеризоваться на внешней поверхности в такие изомеры, которые могут с большей легкостью диффундировать в каналы цеолита, где они будут подвергаться дальнейшим превращениям. Эти предположения были подтверждены в опытах с использованием 4-метилхинолина и аммиака, которые вводили в реактор одновременно с углеводородами. Добавка 4-метилхинолина, способного адсорбироваться только на внешней поверхности цеолита, практически не влияла на конверсию *n*-гексана, но почти полностью подавляла превращения 2,2-диметилбутана. Добавка аммиака, легко проникающего в поры, дезактивировала катализатор в отношении превращений обоих углеводородов. После прекращения подачи аммиака каталитическая активность пентасила постепенно восстанавливалась по мере десорбции яда.

Кислотные свойства пентасилов позволяют предположить, что они могут обладать активностью в изомеризации алканов. Показано [91], что на цеолитах типа ЦВК ( $SiO_2/Al_2O_3=33,3$ , 47 и 83) при 250—400° под давлением 30 атм *n*-бутан, *n*-пентан и *n*-гексан действительно подверга-

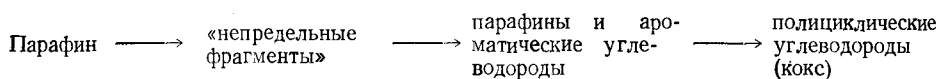
ются изомеризации. Одновременно в значительной степени протекали гидрокрекинг и диспропорционирование этих алканов. Удельный вес последних реакций резко снижался при модифицировании цеолитов палладием. Наиболее активным и селективным в изомеризации *n*-пентана оказался приготовленный ионным обменом катализатор 0,5% Pd/ЦВК, на котором выход изопентана при 330° достигал ~60 масс.%, а выход продуктов гидрокрекинга и диспропорционирования составлял всего 2,8 и 1,3 масс.% соответственно [91].

Следует отметить, что более высокомолекулярный *n*-декан на ионообменном катализаторе 0,5% Pt/H-ZSM-5 преимущественно подвергался гидрокрекингу и изомеризовался лишь в незначительной степени [90]. Состав продуктов изомеризации *n*-декана, среди которых преобладал 2-метилнонан, сильно отличался от равновесного. Полученные результаты авторы [90] объяснили влиянием молекулярно-ситовых свойств цеолита, препятствующих образованию сильно разветвленных изомеров.

По сравнению с *n*-бутаном изомеризация изобутана на цеолите H-ZSM-5 ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=100$ ; 0,01 масс.% Na; 350°) протекала гораздо менее интенсивно, причем скорость этой реакции на пентасиле была в ~70 раз ниже, чем на H-мордените [217]. Кроме того, пентасил почти не обладал активностью в сопутствующем изомеризации процессе диспропорционирования изобутана в пропан и пентаны. Исходя из бимолекулярной природы реакций изомеризации и диспропорционирования изобутана, низкую активность в них пентасила объяснили трудностью образования в узких порах объемистых промежуточных соединений, т. е. молекулярно-ситовой селективностью в отношении переходного состояния (см. ниже).

Гораздо подробнее, чем изомеризация, исследован на пентасилах крекинг парафиновых углеводородов. Отмечают, что цеолит H-ZSM-5 более активен в крекинге *n*-гексана, чем H-морденит [217]. Показано также, что в этой реакции оба цеолита значительно превосходят по активности другие цеолиты (NaY, LaY и HY, MgX и Na-ZSM-5), промышленный катализатор крекинга (ПМК) и аморфный алюмосиликат (ААС) [101]. Значения относительной активности ( $\alpha=k_x/k_{\text{ПМК}}$ , где  $k_x$  и  $k_{\text{ПМК}}$ —константы скорости крекинга на изучаемом катализаторе и на ПМК соответственно) для H-ZSM-5 и HM составили более  $10^3$ , тогда как для других катализаторов значения  $\alpha$  не превышали  $10^3$  [101]. Цеолиты типа ZSM-5 отличала высокая стойкость к обработке водяным паром при повышенной температуре и хорошая стабильность, обусловленная слабым закоксовыванием этих катализаторов. В продуктах крекинга *n*-гексана на этих цеолитах при низких конверсиях углеводорода (5—20%) преобладали пропан, *n*- и изобутаны. С увеличением конверсии исходного парафина до ~90% при повышении температуры наблюдалось образование ароматических углеводородов и увеличение содержания этилена в продуктах реакции [101].

Согласно [134], процесс крекинга *n*-октана на пентасиле типа ЦВК и на цеолитах типа Y, морденит и эрионит можно представить следующей общей схемой:



Показано [134], что на пентасиле реакции перераспределения водорода и вторичные превращения олефинов, по-видимому, идут с меньшей скоростью, чем на цеолитах другого типа. Кроме того, в случае пентасила скорость десорбции моноциклических ароматических углеводородов значительно превышает скорость их превращения в полициклические системы, служащие предшественниками кокса. Эти особенности авторы [134] объяснили необычной геометрией пор пентасила и низкой плотностью гипотетических протонодонорных центров (см. гл. II), существование которых в цеолитах пока еще не доказано.

Установлено, что в крекинге парафинов активность пентасилов разного типа (ZSM-5, ЦВК, ЦВМ, ультрасил) снижается при уменьшении

содержания Al в каркасе цеолита [89, 101, 218], при увеличении  $T_{\text{акт}}$  [85] и при уменьшении количества кислотных OH-групп в результате обработки цеолита аммиаком [143].

Относительная скорость крекинга парафинов снижается с уменьшением длины углеродной цепи молекул ( $n\text{-C}_7 > n\text{-C}_6 > n\text{-C}_5$ ) и с увеличением степени разветвленности парафина ( $n\text{-алкан} > 2\text{-метилалкан} > 3\text{-метилалкан} > \text{диметилалкан} > \text{этилалкан}$ ) [100]. По-видимому, скорость превращения различных молекул лимитируется скоростью их диффузии в поры цеолита, которая обусловлена размерами и формой молекул, причем длина молекул играет несколько меньшую роль, чем кинетический диаметр [100]. Снижение скорости реакции с увеличением степени разветвленности молекул также наблюдалось при крекинге  $n$ - и изооктана на пентасилах типа ZSM-5 и ультрасила [101, 141, 143, 164]. С повышением температуры различия в скорости крекинга парафинов разной структуры на таких цеолитах существенно уменьшаются [100, 143]. Авторы [100] предположили, что в отличие от цеолитов первого поколения пентасилы обладают «динамичной» молекулярно-ситовой селективностью в отношении реагирующих молекул, в результате чего молекулы, кинетические диаметры которых различаются более чем на 1 Å, могут с примерно одинаковой скоростью диффундировать в порах таких цеолитов. К сожалению, никакого объяснения причин этого явления авторы [100] не приводят.

Известен ряд работ, посвященных крекингу индивидуальных парафинов или высокопарафинистых нефтяных фракций на сложных катализаторах, содержащих пентасилы в качестве одного из компонентов. Например, крекинг  $n$ -гексана исследовали на цеолитах типа ультрасила, смешанных с 30—90% связующего ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2$  и др.) [219]. Высокая крекирующая активность этих катализаторов сочеталась с хорошими изомеризующими свойствами. В продуктах крекинга преобладали углеводороды  $\text{C}_4\text{—C}_5$ , в том числе *изо*-строения. Введение в эти катализаторы 1% Pd существенно повышало их изомеризующую активность, но заметно снижало выход продуктов крекинга. Аналогичное действие оказывало увеличение количества связующего и соотношения  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  в цеолите.

Некоторые работы направлены на приготовление и изучение бифеолитных («гибридных») катализаторов крекинга, содержащих цеолиты типа ЦВМ или ультрасила, а также цеолиты первого поколения (типа X, Y, PЗЭ-Y) [220—225]. Оценка каталитических свойств таких систем в крекинге индивидуальных парафинов ( $n$ -гептан) и нефтяных фракций (газойль, керосино-газойлевая фракция) показала, что в присутствии пентасила заметно повышается выход непредельных углеводородов.

Перспективы использования цеолитов семейства пентасила в качестве промышленных катализаторов крекинга, а также современное состояние производства этих цеолитов в Советском Союзе подробно рассмотрены в [226].

*Превращения циклопарафинов* на цеолитах семейства пентасила почти не исследованы. Имеются лишь данные [159, 216] о возможности получения с высокими выходами ароматических углеводородов (бензола, толуола, ксилолов и других алкилбензолов) из циклопентана, циклогексана и метилциклогексана на цеолите типа ЦВК при 450° в проточных и импульсных условиях. Независимо от исходного углеводорода, во всех случаях образовывались одни и те же продукты в примерно одинаковых соотношениях. Сравнение с аналогичными данными для этилена и  $n$ -гексана позволило сделать вывод о протекании реакции низших олефинов, парафинов и циклопарафинов по одной и той же схеме через первоначальное расщепление исходного углеводорода на фрагменты  $\text{C}_1\text{—C}_4$ , адсорбированные на поверхности цеолита.

Кроме рассмотренных данных, имеется сообщение [227], согласно которому декалин в очень незначительной степени подвергается превращению на опытном образце промышленного катализатора крекинга, содержащем 20% цеолита H-ZSM-5 в каолиновой матрице.

#### 4. Реакции ароматических углеводородов

Реакции взаимных превращений ароматических углеводородов и их алкилирования, имеющие большое практическое значение, были подробно исследованы на цеолитах первого поколения [130, 209]. Важный вклад в эти исследования внесли работы советских ученых [40]. Пентасилы также зарекомендовали себя весьма эффективными катализаторами этих реакций [18—21, 228—239].

К числу реакций ароматических углеводородов, протекающих на пентасилах, прежде всего относится *селективная изомеризация м- и о-ксилолов в п-изомер*. В ближайшие годы в некоторых странах этот процесс на основе пентасила типа ZSM-5 будет реализован в промышленном масштабе [38, 110].

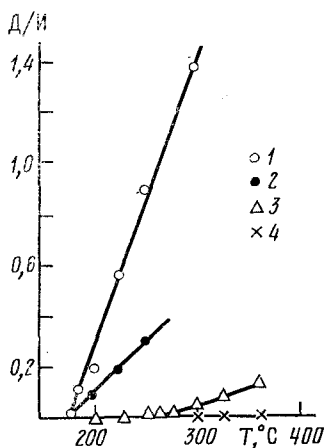


Рис. 11

Рис. 11. Изменение соотношения концентраций продуктов диспропорционирования и изомеризации (Д/И) о-ксилола в зависимости от температуры для цеолитов ДМ (1), НМ (2), Н-ЦВК (3) и Na-ЦВК (4) [242]

Рис. 12. Изменение соотношения концентраций продуктов изомеризации о-ксилола (а) и м-ксилола (б) в зависимости от их конверсии ( $\alpha$ ) на цеолитах Н-ЦВК (1), Na-ЦВК (2), НМ (3) и ДМ (4); пунктирные линии — соотношение при равновесии [242]

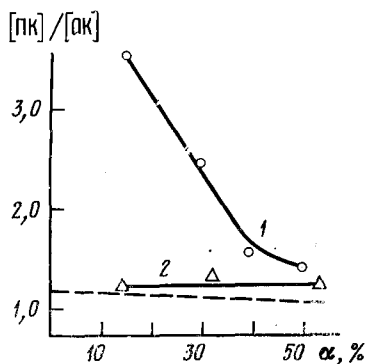
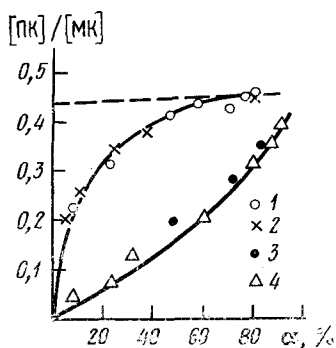


Рис. 12

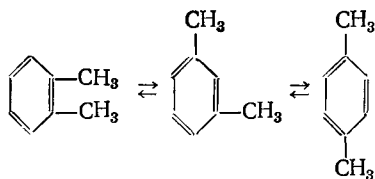
В научной литературе опубликовано несколько работ, посвященных изучению протекания этой реакции на пентасилах [149, 240—245]. Например, изомеризацию м- и о-ксилолов на Na и H-формах цеолита типа ЦВК, на H-мордените (НМ) и на деалюминированном мордените (ДМ) подробно исследовали [240] для выяснения причин высокой селективности образования п-ксилола из различных олефинов на пентасилах [84, 88, 125]. Активность изученных катализаторов в этой реакции возрастала в ряду  $\text{Na-ЦВК} < \text{H-ЦВК} < \text{НМ} < \text{ДМ}$ . За исключением НМ, активность которого снижалась в два раза за 70 мин, все катализаторы работали стабильно в течение 1,5—2 ч. Цеолиты типа ЦВК практически катализировали только изомеризацию ксилолов, тогда как на НМ и ДМ в значительной степени происходило диспропорционирование ксилолов с образованием толуола и триметилбензолов (рис. 11). Существенное различие наблюдалось также в соотношении продуктов изомеризации м- и о-кси-

ололов на цеолитах типа ЦВК и морденита. Для Na- и H-ЦВК значения отношения концентраций изомеров, образующихся из *о*-ксилола ([ПК]/[МК]), были одинаковы, существенно превышали соответствующие величины для НМ и ДМ и по мере увеличения конверсии быстрее приближались к равновесному значению (рис. 12, а). При изомеризации *м*-ксилола на H-ЦВК значения соответствующего отношения [ПК]/[ОК] превышали равновесное во всем диапазоне конверсий, причем с уменьшением конверсии от 50 до 15% это отношение возрастало от 1,5 до 3,6. В отличие от этого, в случае ДМ значения отношения [ПК]/[ОК] практически соответствовали равновесному значению при любой конверсии исходного изомера (рис. 12, б).

Аналогичные результаты получены в опытах с *м*-ксилолом на цеолитах H-ЦВК и НУ [241]. Данные работы [240] полностью подтвердились при сравнительном изучении превращений всех трех изомеров ксилолов на цеолитах H-ZSM-5, НУ и НМ [242]. Цеолит H-ZSM-5 проявил высокую активность в изомеризации ксилолов, которая проходила селективно в сторону образования *п*-изомера. Этот цеолит также обладал очень низкой активностью в диспропорционировании диалкилбензолов и был совершенно неактивен в превращениях 1,2,4-триметилбензола. Совокупность этих данных позволила судить о размере как самих каналов цеолита, так и полостей, образуемых при пересечении этих каналов. Авторы [242] предложили использовать реакцию изомеризации ксилола для оценки пористой структуры пентасилов вместо распространенного сейчас метода определения «индекса проницаемости» (constraint index) [243]  $\omega = k_{\text{нг}}/k_{\text{2мп}}$ , где  $k_{\text{нг}}$  и  $k_{\text{2мп}}$  — константы скорости крекинга *н*-гексана и 2-метилпентана соответственно

В [244] в условиях импульсного режима показано, что на активность пентасила в изомеризации *м*-ксилола и на селективность этой реакции в значительной степени влияют состав цеолита, степень его декатионирования и условия активации, а также степень отравления кислотных центров аммиаком, пиридином или хинолином. По данным [245], селективное отравление пентасила NiH-ZSM-5 аммиаком подавляет активность кислотных центров, ответственных за побочные реакции деалкилирования и диспропорционирования, что увеличивает селективность изомеризации *м*-ксилола в *о*- и *п*-изомеры.

В отличие от рассмотренных выше работ [240—242], по данным [246] селективное образование *п*-ксилола из *м*- и *о*-изомеров наблюдается на цеолите H-ZSM-5 только после его модифицирования добавками фосфора и магния. В остальном результаты работы [246] соответствуют данным других работ. При этом показано, что скорости изомеризации ксилолов снижаются в ряду *п*-ксилол > *м*-ксилол > *о*-ксилол и относятся между собой как 5:2,5:1. Из-за трудности протекания в каналах цеолитов семейства пентасила бимолекулярных реакций предполагают [246], что изомеризация ксилолов может, по-видимому, происходить путем внутримолекулярного последовательного перемещения метильной группы:

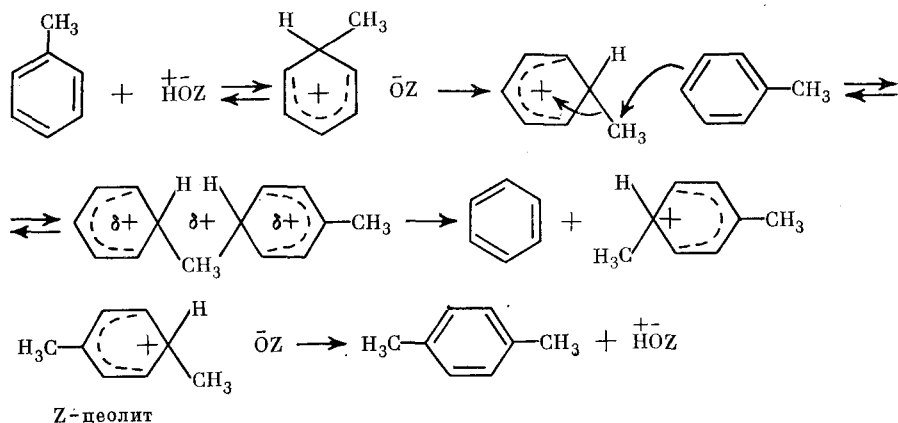


Кроме изомеризации ксилолов, на пентасилах селективно проходит реакция диспропорционирования толуола в бензол и ксилолы. Следует отметить, что эта реакция протекает на пентасилах с меньшей интенсивностью, чем изомеризация, а селективное образование *п*-ксилола наблюдается либо при модифицировании цеолита различными добавками, либо при снижении конверсии толуола путем изменения условий реакции.

С повышением температуры от 400 до 600° (при весовой скорости подачи толуола ~3,5 ч<sup>-1</sup>) конверсия толуола в бензол и ксилолы на цеолите H-ZSM-5 возрастала от 8 до 52%, но соотношение изомерных ксило-

лов в продуктах реакции почти не менялось и практически соответствовало равновесному [109, 246, 247]. Заметное увеличение выхода *n*-ксилола наблюдалось только при 550°, когда в результате повышения скорости подачи толуола до 30 ч<sup>-1</sup> его конверсия снижалась от 40 до ~13%. При этом во фракции ксилолов содержалось 35, 46 и 19% *n*-, *m*- и *o*-изомера соответственно [109, 246]. Примерно такой же эффект имел место на крупных (~3 мкм) кристаллитах цеолита H-ZSM-5 при высокой скорости подачи толуола. Наиболее значительная селективность образования *n*-ксилола была достигнута на образцах цеолита, модифицированных добавками различных элементов, в частности магния и бора [246, 247]. Однако так же, как и при модифицировании цеолита типа ЦВК ванадием (см. выше), введение этих добавок существенно снижало конверсию исходного углеводорода. Скорость диспропорционирования толуола на модифицированных образцах цеолита H-ZSM-5 была в 10<sup>2</sup> раз ниже скорости изомеризации ксилолов [246]. Предполагают, что механизм реакции диспропорционирования предусматривает взаимодействие молекулы толуола с протоном бренстедовского кислотного центра и последующий перенос метильной группы (схема 4) [247].

Схема 4



В опытах с толуолом (420 и 500°), в отсутствие газа-носителя цеолиты HY, HM, омега и оффретит значительно превосходили пентасил H-ZSM-5 по начальной активности, катализируя как диспропорционирование, так и другие реакции [248, 249]. Однако пентасил выгодно отличался высокой стабильностью и способностью селективно превращать толуол в бензол и равновесную по составу смесь изомерных ксилолов. Повышенное по сравнению с равновесным содержание *n*-ксилола в этой смеси получали только в опытах на H-ZSM-5 при разбавлении толуола газом-носителем (Ar или H<sub>2</sub>), что сопровождалось снижением конверсии исходного углеводорода [250]. Наибольший выход *n*-ксилола наблюдался в присутствии H<sub>2</sub>, хотя при этом усиливалась побочная реакция диметилирования толуола.

По данным [248], цеолиты HY и HM в условиях диспропорционирования толуола без газа-носителя (350°) быстро дезактивировались в результате закоксовывания и по мере их дезактивации в продуктах реакции заметно повышалось содержание *n*-ксилола. Такое же наблюдение сделано для цеолитов HY и H-ZSM-5 при проведении реакции в токе азота [251]. В токе H<sub>2</sub> увеличения селективности образования *n*-ксилола не происходило.

Изучение диспропорционирования толуола на цеолитах H-ZSM-5 и H-ZSM-11 выявило некоторое различие в поведении этих пентасилов: H-ZSM-11 был несколько менее активен, но более стабилен, чем H-ZSM-5, на котором *n*-ксилол образуется с большей селективностью, чем на H-ZSM-11 [251].



По данным [252], на цеолите HNa-ZSM-5 селективно протекает диспропорционирование этилбензола, общая конверсия которого при 200° составляла 4,4%.

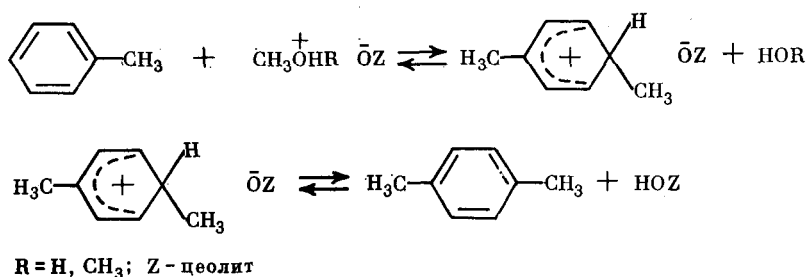
*Алкилирование ароматических углеводородов*, подробно изученное на цеолитах первого поколения [209], является еще одной реакцией, протекающей на пентасилах. Большое внимание было уделено изучению протекания на пентасилах реакции между толуолом и метанолом, при которой могут получаться значительные количества *n*-ксилола. Известно [253, 254], что на различных катионообменных формах цеолита Y эта реакция дает продукты, содержащие до 40—50% *n*-ксилола. Показано [109, 246, 255], что конверсия метанола на пентасилах в этой реакции обычно составляла 100%, а в продуктах реакции, кроме непревращенного толуола, содержались смесь изомерных ксилолов и небольшие количества бензола и алкилбензолов C<sub>6</sub>—C<sub>10</sub>. При этом доля ароматических углеводородов, образующихся из метанола, была очень невелика. В самых мягких условиях (*t* < 300°, малое время контакта) в продуктах присутствовали также следы метанола, диметиловый эфир, формальдегид, CO и CO<sub>2</sub> [255]. Конверсия толуола, выход ксилолов и содержание в них *n*-изомера менялись в зависимости от условий реакций и состава катализатора.

На немодифицированных цеолитах H-ZSM-5 и H-ZSM-11 эта реакция приводила к почти равновесной по составу смеси изомеров ксилола [246, 255, 256]. Селективность образования *n*-ксилола на H-ZSM-11 была несколько выше, чем на H-ZSM-5. Однако этот вывод требует проверки ввиду больших различий в условиях реакции на этих цеолитах [255]. Так же, как в случае реакции диспропорционирования толуола, существенное увеличение содержания *n*-ксилола в продуктах алкилирования на пентасилах наблюдалось при использовании крупных кристаллов (~3 мкм) [109, 246], а также через некоторое время от начала работы катализатора при высоких температурах (550 и 700°) [246, 255, 256]. Селективное образование *n*-ксилола при алкилировании толуола метанолом наблюдалось также не в проточных условиях, а в импульсном режиме [257, 258].

Резкое повышение селективности этой реакции по *n*-ксилолу было обнаружено, как и в случае других реакций, при модифицировании цеолита H-ZSM-5 различными добавками [109, 246, 255, 256]. Например, при введении в H-ZSM-5 методом пропитки не менее 16% MgO в продуктах алкилирования повышалось до ~90% содержание ксилолов, из которых более 90% составлял *n*-изомер. Катионообменный цеолит Mg-H-ZSM-5, количество Mg в котором было в ~13 раз ниже, чем в MgO-H-ZSM-5, проявлял при 400° примерно такую же активность, как немодифицированный цеолит, но селективность реакции по *n*-ксилолу на нем была несколько выше.

Алкилирование толуола метанолом на цеолите H-ZSM-5 с добавками P, B, Mg и других элементов подробно изучено при разных температурах, давлении, соотношении реагентов и скорости их подачи [246, 255]. Наиболее значительные эффекты получены на H-ZSM-5, модифицированном фосфором (~3—8%), который вводили путем пропитки цеолита растворами фосфорной или дифенилфосфиновой кислот, метилфосфита, хлордифенилфосфина или дихлорфенилфосфина. На этих катализаторах, благодаря варьированию их состава и условий реакции, удавалось получать продукты алкилирования, содержащие до 80—90% ксилолов, из которых 50—80% приходилось на долю *n*-изомера.

При рассмотрении возможного механизма алкилирования толуола метанолом на пентасилах с учетом наличия в этих цеолитах бренстедовских кислотных центров авторы [186, 255] предположили, что эта реакция протекает по следующей схеме:



Согласно правилам электрофильного замещения в ароматических соединениях, основными продуктами этой реакции должны быть *о*- и *п*-ксилолы. Образование смеси всех трех изомеров связано с изомеризацией образующихся первоначально продуктов алкилирования. Показано [246], что на немодифицированных пентасилах скорость изомеризации ксилолов ( $\omega_i$ ) в 10—15 раз превышает скорость реакции алкилирования ( $\omega_a$ ), тогда как на модифицированных образцах  $\omega_a$  в 7—15 раз меньше  $\omega_i$ . Вместе с тем, согласно [256], изомеризация ксилолов происходит преимущественно на наиболее сильных бренстедовских кислотных центрах пентасилов. Поэтому можно предположить, что селективное образование *п*-ксилола при алкилировании толуола метанолом на пентасилах должно происходить в тех случаях, когда такие центры подавлены либо модифицирующей добавкой, либо в результате обработки водяным паром при высокой температуре.

В работах [186, 258] показано, что при алкилировании бензола этанолом на цеолитах типа ZSM-5 (как в чистом виде, так и на модифицированных фосфором или бором) этильная группа переходит в бензол непосредственно из спирта без промежуточного образования этилена.

Подобно цеолитам первого поколения, цеолиты семейства пентасила служат эффективными катализаторами алкилирования ароматических углеводородов олефинами. Недавно был разработан процесс получения этилбензола путем алкилирования бензола этиленом на пентасилах типа ZSM-5 [238, 239]. Пилотные и крупномасштабные опытно-промышленные испытания этого процесса продемонстрировали ряд преимуществ нового катализатора и, прежде всего, его высокую стабильность и способность к регенерации.

Реакция алкилирования ароматических углеводородов олефинами может происходить во время любого процесса на пентасилах при условии, что олефины и ароматические соединения присутствуют в системе в качестве исходных или конечных веществ. Например, эту реакцию наблюдали [100] в условиях крекинга смесей парафиновых углеводородов, сопровождающегося образованием некоторого количества бензола и толуола. При этом было показано, что отношение скоростей алкилирования толуола и бензола фрагментами молекул, подвергающихся крекингу, составляет ~0,7, тогда как для обычных гетерогенных или гомогенных систем это соотношение равно 1,4.

При алкилировании бензола этиленом на цеолитах типа ЦВК обнаружено [259], что наряду с этил- и диэтилбензолом в продуктах реакции присутствуют кумол и *втор*-бутилбензол, выходы которых снижались с повышением температуры (табл. 6). Очевидно образование этих продуктов связано со способностью пентасила катализировать олигомеризацию этилена с последующим расщеплением олигомеров и диспропорционированием образующихся фрагментов. Продукты этих превращений могут затем алкилировать бензол.

Образование «аномальных» продуктов алкилирования наблюдали также при изучении реакции бензола с пропиленом на цеолитах типа ультрасила [260—262]. Среди этих продуктов найдены *втор*- и *н*-бутилбензолы, *втор*- и *н*-амилбензолы, а также *втор*- и *н*-гексилбензолы. В отличие от цеолитов типа Y, на ультрасиле не наблюдается образования полиалкилбензолов и затруднено образование моноалкилбензолов с раз-

Алкилирование бензола этиленом на цеолитах типа ультрасила  
( $\tau=1,2 \text{ ч}^{-1}$ ; молярное отношение  $\text{C}_6\text{H}_6:\text{C}_2\text{H}_4=3:1$ ) [259]

T, °C	Конверсия C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , %				S, А/Б	T, °C	Конверсия C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , %				S, А/Б
	в ЭБ (А)	в ИПБ	в ВББ	общая (Б)			в ЭБ (А)	в ИПБ	в ВББ	общая (Б)	
Н-ЦВК (x=60)						Н-ЦВК (x=172)					
250	20,2	12,2	6,4	55,0	36,7	250	18,6	9,5	7,3	34,0	54,6
300	53,6	3,5	0,7	80,2	67,0	300	41,7	7,4	1,2	68,4	61,1
350	81,0	1,3	следы	99,0	81,8	350	73,0	1,6	следы	95,0	76,9

Обозначения: ЭБ—этилбензол, ИПБ—изопропилбензол, ВББ—втор-бутилбензол,  $x$ —молярное отношение  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , S—селективность.

ветвленной боковой цепочкой. Показано [260, 261], что зависимость состава продуктов от температуры имеет сложный характер, так как с температурой меняется не только скорость алкилирования, но и скорости процессов превращений пропилена и его олигомеров, протекающих по карбений-ионному механизму. С увеличением степени декатионирования пентасила повышается его активность и возрастает селективность реакции в отношении образования  $n$ -пропилбензола и «аномальных» продуктов алкилирования. Одновременно снижается стабильность цеолита, вероятно, благодаря блокировке активных центров продуктами уплотнения.

Сведения о других реакциях ароматических углеводородов на пентасилах ограничены лишь данными работы [113] о селективном гидрировании стирола в смеси с 2-метилстиролом на ионообменном катализаторе Pt-ZSM-5 (400°) и о селективном окислении  $n$ -ксилола в смеси с  $o$ -изомером на катализаторе 1% Cu-ZSM-5 (390–450°). Эти реакции служат хорошей иллюстрацией рассматриваемого ниже молекулярно-ситового механизма действия цеолитов семейства пентасила.

## 5. Молекулярно-ситовые свойства пентасилов и селективность протекающих на них реакций

В настоящее время известно много примеров молекулярно-ситового действия пентасилов и связанной с этим высокой селективности реакций. Среди них — селективный крекинг парафинов, превращение спиртов и низших олефинов в углеводороды, содержащие не более десяти атомов углерода в цепи, отсутствие в продуктах этих реакций полиалкилбензолов с разветвленными боковыми группами, конденсированных ароматических систем и т. д. Наиболее ярким примером служит селективное образование  $n$ -ксилола при изомеризации ксилолов, диспропорционировании толуола и его алкилировании метанолом.

Различают три типа молекулярно-ситовой селективности цеолитов [110, 111], каждый из которых обусловлен одним из следующих факторов: 1) размерами молекул исходного реагента, т. е. их способностью проникать в поры цеолита к локализованным в них активным центрам; 2) размерами молекул образующихся продуктов, т. е. их способностью диффундировать из пор цеолита в газовую фазу; 3) размерами переходного комплекса, т. е. возможностью образования такого комплекса в ограниченном пространстве пор и полостей цеолита.

В тех случаях, когда диаметр каналов цеолита соизмерим с диаметром молекул исходных веществ и образующихся продуктов, реакция, по-видимому, протекает во внутренне-диффузионном режиме, условия которого могут существенно влиять на селективность процесса [263]. Скорость диффузии молекул зависит как от их размера, так и от их формы или способности принимать ту конфигурацию, которая в большей степени соответствует размеру и форме каналов цеолита. В таких условиях, получивших название режима «конфигурационной диффузии» [110], может происходить избирательное образование определенного продукта реакции, т. е. возникать «конфигурационная селективность».

Именно в таком режиме протекают на пентасилах превращения ксилолов. Данные о составе и распределении продуктов реакции, а также о скорости превращения различных изомеров ксилола показали [240, 242, 246], что в этом случае имеют место все указанные выше типы молекулярно-ситовой селективности. Пространственные ограничения очень сильно тормозят диспропорционирование ксилолов, но не препятствуют их изомеризации, при которой с высокой селективностью образуется *n*-ксилол. Молекулы этого изомера, имеющие меньший кинетический диаметр (6,4—7,0 Å), чем молекулы *m*- и *o*-ксилолов (6,9—7,6 Å), диффундируют в каналах пентасила с наибольшей скоростью и легко мигрируют из пор в газовую фазу [70, 84, 87, 110]. Молекулы *m*- и *o*-ксилолов, находящиеся в каналах цеолита более длительное время, могут дополнительно изомеризоваться в *n*-ксилол, что повышает содержание последнего в продуктах реакции. В случае более широкопористых цеолитов (например, морденита [240]) селективного образования *n*-ксилола не происходит, так как молекулы всех трех изомеров диффундируют в каналах такого цеолита с примерно одинаковой скоростью [240, 242].

Влияние диффузионных факторов на скорость реакции оценивают с помощью безразмерного параметра  $Q = [k(R^2/D)]^{1/2}$ , где  $k$  — константа скорости реакции,  $R$  — радиус кристаллитов цеолита,  $D$  — эффективный коэффициент диффузии молекул [110, 263]. Этот параметр связан с фактором эффективности ( $\eta$  — степень использования внутренней поверхности катализатора) и с конфигурационной селективностью реакции ( $S = D_p/D_a$ , где  $D_p$  и  $D_a$  — коэффициенты диффузии молекул  $p$  и  $a$ , легко и с трудом, соответственно, проникающих в поры цеолита) [110, 263]. Недавно разработана математическая теория селективного образования *n*-ксилола при изомеризации ксилолов, диспропорционировании толуола и его алкилировании метанолом в режиме конфигурационной диффузии на катализаторах, обладающих молекулярно-ситовыми свойствами [264].

Представления о лимитирующей роли диффузии молекул в порах цеолита позволяют объяснить данные о повышении селективности образования *n*-ксилола в разных реакциях на пентасилах по мере частичного закоксовывания цеолита, при его модифицировании разными добавками или при увеличении размера кристаллитов. Например, введение добавок или частичное закоксовывание цеолита в процессе его работы приводят к уменьшению эффективного диаметра каналов и создают дополнительные пространственные затруднения для диффузии молекул. По данным [211], модифицирование пентасила типа ЦВК ванадием снижает сорбционную емкость цеолита и начальную скорость адсорбции для всех трех изомеров ксилола. Однако по отношению к *n*-ксилолу сорбционные характеристики пентасила изменяются в наименьшей степени. При алкилировании бензола пропиленом на пентасиле типа ультрасила показано [264], что изменение селективности реакции во времени вызвано накоплением в каналах цеолита «продуктов уплотнения» (т. е. кокса или его предшественников), по-видимому, затрудняющих доступ реагирующих молекул к активным центрам.

Возможно также, что при закоксовывании пентасила или при введении в него разных добавок могут меняться кислотные свойства его поверхности, в результате чего будет меняться селективность реакций. Например, известно, что при обработке цеолита H-ZSM-5 соединениями фосфора наблюдается значительное увеличение числа поверхностных кислотных центров [158], а также, что на таких цеолитах селективно образуется *n*-ксилол [247, 255]. Однако, согласно данным [208], полученным нами методом H—D-обмена, модифицирование пентасила типа ЦВК ванадием не приводит к изменению концентрации поверхностных OH-групп, т. е. не влияет на кислотные свойства поверхности пентасила.

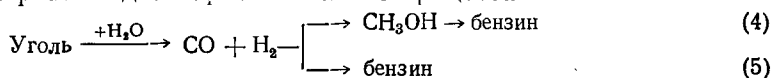
Рассмотренные данные указывают на существование определенной связи между селективностью реакций на пентасилах, характером их пористой структуры и скоростью диффузии молекул реагентов и продуктов в порах цеолита. Следует отметить отсутствие ясности в вопросе о связи между кислотностью цеолитов и селективностью катализируемых ими

реакций, а также о влиянии модифицирующих добавок на кислотные свойства пентасилов. По-видимому, существенную роль в этом отношении могут играть природа добавки, ее локализация в системе пор цеолитов и состояние, в котором эта добавка может существовать в условиях реакции. Для решения таких вопросов, имеющих важное значение для направленного регулирования каталитических свойств цеолитных катализаторов, необходимы дополнительные исследования.

## В. ПРИМЕНЕНИЕ ПЕНТАСИЛОВ В ДРУГИХ КАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЯХ

В ряде работ показана возможность применения пентасилов в качестве катализаторов не только рассмотренных выше превращений кислородсодержащих соединений и углеводородов, но и некоторых других реакций. Среди них важное место занимают процессы, направленные на получение моторных топлив из нетрадиционных видов сырья, способных заменить расходующиеся для этих целей нефтепродукты. Перспективным в этом отношении сырьем служит биомасса (отходы переработки сельскохозяйственной продукции, лесной и деревообрабатывающей промышленности и др.), на основе которой в настоящее время разработана технология производства различных синтетических топлив путем термохимических и ферментативных процессов [265—267]. Принципиальная возможность применения пентасилов для каталитической переработки различных компонентов растительного сырья в высококачественное моторное топливо была показана [268] при изучении превращений полиизопренового латекса, кукурузного, касторового и других растительных масел на цеолите типа ZSM-5. При 450—500° достигалась высокая конверсия исходных веществ, а образующиеся продукты по составу были близки к смесям углеводородов, получающихся из метанола, но обычно содержали больше бензола, толуола и ксилола.

Появление цеолитов семейства пентасила сделало реальным решение проблемы производства моторных топлив из продуктов переработки угля, в том числе путем конверсии синтез-газа [266, 267, 269—271]. Обычно рассматривают два варианта такого процесса:



Процесс (4) включает промежуточную стадию получения метанола, который далее может быть превращен на цеолите типа ZSM-5 в бензин, в соответствии с процессом, разработанным фирмой «Мобил ойл» (см. гл. III). Способ (5) более привлекателен, так как он в принципе позволяет получать бензин или индивидуальные углеводороды непосредственно из синтез-газа, минуя промежуточную стадию. Реализация такого процесса осложнена отсутствием катализаторов, обеспечивающих более высокую селективность конверсии синтез-газа в углеводороды, чем известные катализаторы процесса Фишера — Тропша. Однако определенные успехи в этом направлении уже достигнуты благодаря применению катализаторов на основе цеолитов первого поколения [272, 273], а также цеолитов семейства пентасила [22, 41, 45, 266, 267].

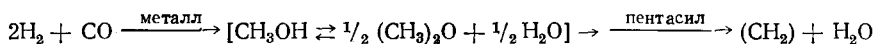
Изучение конверсии синтез-газа на приготовленных смешением или пропиткой катализаторах Fe—, Zn—Cr—, Zr— или Co—цеолит типа ZSM-5 или ультрасила показало, что в присутствии цеолита семейства пентасила существенно возрастает конверсия исходной смеси, повышается выход углеводородов и происходит реакция образования ароматических углеводородов [274—277]. Кроме того, в отличие от обычных вариантов процесса Фишера — Тропша, в продуктах реакции содержалось гораздо меньше олефинов; в нормальных цепочках образующихся алифатических углеводородов содержалось не более 11—12 атомов углерода, а продукты ароматизации были представлены в основном бензолом, толуолом и ксилолами [274—277].

В случае катализатора на основе H-морденита, а не пентасила, также наблюдалось снижение содержания олефинов в продуктах реакции и

образование ароматических углеводородов [276]. Однако конверсия синтез-газа, который частично превращался в  $\text{CH}_3\text{OH}$  и  $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ , была в  $\sim 4$  раза ниже, чем в присутствии пентасила. Существенное влияние на свойства катализатора оказывала природа металлического компонента. Например, катализаторы Zr- и Zn-Cr/ZSM-5 проявляли гораздо меньшую способность к образованию метана и значительно более высокую ароматизирующую способность, чем катализатор Fe/ZSM-5 [275].

Для полученных методом смешения катализаторов Со — ультрасил было установлено [276], что их активность при  $240^\circ$  зависит от соотношения  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  в пентасиле. Увеличение этого соотношения (от 42 до 190) приводило к снижению конверсии синтез-газа, общего выхода углеводородов и их содержания в продуктах реакции. При  $190^\circ$  наблюдалось только уменьшение доли углеводородов в жидких катализатах. Активность катализаторов Со — ультрасил резко возрастала при введении в них 3%  $\text{MgO}$ , но при этом существенно менялся состав продуктов реакции, в которых были обнаружены углеводороды  $\text{C}_1$ — $\text{C}_{22}$ . С увеличением концентрации добавки до 12% снижался выход легких фракций углеводородов  $\text{C}_3$ — $\text{C}_6$ , повышался выход углеводородов  $\text{C}_7$  и выше, а также подавлялась реакция ароматизации. Примерно такое же действие оказывали эти добавки на менее активные катализаторы той же состава (Со — ультрасил), но приготовленные пропиткой цеолита карбонилем кобальта [276].

Предполагают [275], что на катализаторах, содержащих цеолит семейства пентасила, конверсия синтез-газа происходит по следующей схеме:



Состав продуктов реакции обусловлен как способностью пентасила превращать промежуточные соединения (спирт и эфир) в углеводороды, так и его молекулярно-ситовыми свойствами, препятствующими образованию длинных или объемистых молекул. Влияние диффузионных факторов на селективность конверсии синтез-газа было изучено при уменьшении размера частиц компонентов катализатора Zn-Cr/ZSM-5, т. е. при уменьшении длины пути молекул, диффундирующих в порах пентасила [275]. Считают [274], что активные центры пентасила в катализаторе могут прерывать реакцию роста углеводородных цепочек, превращая молекулы  $\alpha$ -олефинов в молекулы, инертные по отношению к активным центрам металлического компонента (например, в ароматические углеводороды, разветвленные и внутренние олефины и т. п.).

Показано [276], что СО может адсорбироваться на содержащих ультрасил Со-катализаторах синтеза по Фишеру — Тропшу в нескольких формах, характеризующихся различными температурами термодесорбции ( $T_{\text{дес}}$ ). Установлено, что с уменьшением содержания Al в ультрасиле снижается общая величина сорбции СО и возрастает содержание окиси углерода, адсорбированной в форме с  $T_{\text{дес}} = 400^\circ$ , которая, по-видимому, наименее активна в синтезе углеводородов. Самая низкая концентрация такой формы адсорбции СО обнаружена в случае наиболее активного катализатора Со-ультрасил + 6%  $\text{MgO}$ .

На основе цеолита типа ZSM-5 разработан катализатор для переработки жидких продуктов окисления и различных побочных продуктов синтеза по Фишеру — Тропшу в более ценные алифатические и ароматические углеводороды [278]. Показана возможность существенного повышения рентабельности процесса Фишера — Тропша.

Показано, что смешанные катализаторы Со — ультрасил проявляют высокую активность в иницируемой окисью углерода реакции гидрополимеризации этилена, приводящей к получению смесей углеводородов  $\text{C}_3$ — $\text{C}_{22}$  и этана [279]. Активность этих катализаторов снижалась с уменьшением содержания Al в цеолите. В отличие от катализаторов на основе цеолитов типа Y и морденита, они сохраняли активность в широком интервале температур ( $190$ — $310^\circ$ ) и давали продукты, значительная доля которых приходилась на фракцию  $\text{C}_5$  и выше. Кроме того, в

составе продуктов присутствовали ароматические углеводороды, что было приписано действию пентасила. Авторы [279] предположили, что гидрополимеризация этилена активируется окисью углерода, адсорбированной на поверхности цеолита.

Одним из путей использования продуктов газификации угля служит применение окиси углерода для карбонилирования углеводородов с целью получения карбоновых кислот и их эфиров. Ранее была показана возможность проведения такой реакции на гетерогенных нецеолитных катализаторах, содержащих Pd [280—282]. Эту реакцию исследовали также на мордените и пентасиле типа ЦВК, содержащих металлы VIII группы [283, 284]. При этом было установлено, что Pd-содержащие пентасилы могут служить активными катализаторами получения пропионовой и масляной кислот путем карбонилирования этилена и пропилена соответственно.

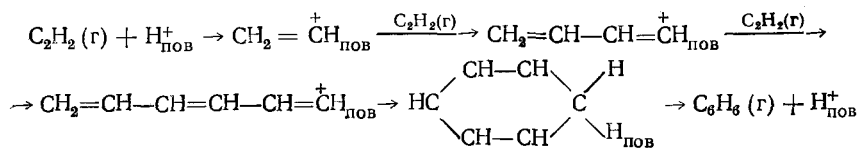
При карбонилировании этилена и пропилена на катализаторах на основе пентасилов отмечено образование значительных количеств сложных эфиров, таких, например, как этилпропионат, изопропилизобутират или изопропил-*n*-бутират [283, 284]. Интересно отметить, что H-форма пентасила типа ZSM-5 не обладала активностью при жидкофазной этерификации уксусной кислоты этанолом и изопропанолом [285].

Показано [286], что при газофазном хлорировании бензола ( $175^\circ$ ) на пентасилах (NaH-ZSM-5, H-ZSM-5, Ce-ZSM-5, NaH-ZSM-11, силикалит), а также на мордените и на аморфном  $\text{SiO}_2$  в основном образуются продукты присоединения хлора — смесь стереоизомеров гексахлорциклогексана. В отличие от этого, на цеолитах L и P3Э-Y, а также на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , преимущественно проходила реакция замещения с образованием хлорбензолов, содержащих до 5—6 атомов Cl. Авторы [286] предположили, что катализаторы с низким содержанием Al инициируют гомолитическую диссоциацию хлора, за которой следует радикальная реакция его присоединения. Из-за большого диаметра образующихся молекул ( $\sim 8 \text{ \AA}$ ) эта реакция происходит, по-видимому, только на внешней поверхности частиц цеолита или в устьях его пор.

На примере гидролиза этилацетата ( $60^\circ$ ) показана возможность применения пентасилов, обладающих гидрофобной поверхностью, в качестве катализаторов реакций в водной среде [287]. Цеолит H-ZSM-5 проявил в этой реакции активность, равную  $\sim 40\%$  от активности катионообменной смолы. Менее активными были деалюминированные мордениты, а исходный морденит, цеолит Y и аморфные алюмосиликаты обладали очень небольшой активностью в этой реакции. С увеличением атомного отношения Si/Al активность всех исследованных цеолитов возрастала, достигала максимума, а затем снижалась. Очевидно, что уменьшение количества Al в цеолите сопровождается повышением гидрофобности его поверхности и увеличением его сродства к органическим соединениям. При очень низкой концентрации Al цеолит утрачивает активность из-за уменьшения количества поверхностных кислотных центров, на которых происходит реакция.

Обнаружена способность цеолита семейства пентасила ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 \approx 29$ ; 0,2 масс. %  $\text{Na}_2\text{O}$ ), не содержащего переходных металлов, разлагать аммиак при  $550^\circ$  [288]. Перед проведением этой реакции цеолит прокачивали при высокой температуре. Степень диссоциации аммиака составляла  $\sim 42$  масс. %.

Представляют интерес сведения о превращениях на пентасилах ацетиленовых углеводородов [133, 221, 289]. Например, показано [221], что на цеолитах Na- и H-ZSM-5 при температурах выше  $300^\circ$  ацетилен очень легко превращается (более чем на 99%) в смесь ароматических углеводородов  $\text{C}_6$ — $\text{C}_{13}$ . В чистом виде ацетилен быстро дезактивирует катализатор; поэтому реакцию ведут при разбавлении инертным газом (He). Состав продуктов меняется в зависимости от объемной скорости подачи ацетилена. Авторы [221] предполагают, что реакция идет с участием брэнстедовских кислотных центров через промежуточное образование винильного катиона и его гомологов:



По данным [133], 1,2-диметилацетилен легко подвергается циклотримеризации до гексаметилбензола на цеолите типа ZSM-5.

Из рассмотренного выше материала следует, что высококремнеземные цеолиты семейства пентасила во многих отношениях похожи на цеолиты первого поколения. Однако из-за своеобразия состава и структуры они отличаются большей стойкостью к действию высоких температур, водяного пара и минеральных кислот, меньшей способностью к катионному обмену, а также обладают специфическими адсорбционными и каталитическими свойствами.

Как катализаторы пентасилы отличаются от цеолитов других типов хорошей стабильностью, обусловленной их низкой способностью к коксообразованию, и ярко выраженными молекулярно-ситовыми свойствами, которые определяют высокую селективность некоторых реакций, протекающих на этих цеолитах. Характерной особенностью пентасилов является их способность превращать метанол (и другие кислородсодержащие соединения) в смеси углеводородов, представляющие собой высокооктановый бензин, ароматизировать низшие олефины и катализировать некоторые другие реакции, имеющие практический интерес. Можно ожидать, что в ближайшие годы на основе цеолитов семейства пентасила будут созданы эффективные катализаторы, которые позволят решить задачи производства моторных топлив без затрат нефтяного сырья, а также получения ценных химических продуктов из доступных и недорогих исходных материалов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Брек С. Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир, 1976, с. 62, 316, 318, 323, 324, 360, 382, 383.
2. Пат. США 3702886 (1972); РЖХим., 1973, 16Л1175.
3. Пат. США 3709979 (1973); РЖХим., 1973, 23Л222.
4. Пат. США 3832449 (1974); РЖХим., 1975, 12Л180.
5. Пат. США 4046859 (1977); РЖХим., 1978, 8Л227.
6. Пат. США 4086186 (1978); РЖХим., 1978, 5Л221.
7. Пат. США 4061724 (1977); РЖХим., 1978, 17Л221.
8. Пат. США 3700525 (1972); РЖХим., 1973, 17П194.
9. Ireland H. R., Redini C., Raff A. S., Fava L. Hydrocarbon Process., 1979, v. 58, № 5, p. 119.
10. Пат. США 3751504 (1973); РЖХим., 1974, 11Н94.
11. Пат. США 3760024 (1973); РЖХим., 1974, 17Н165.
12. Пат. США 3813330 (1974); РЖХим., 1975, 7П168.
13. Пат. США 3827968 (1974); РЖХим., 1975, 9П155.
14. Пат. США 3843741 (1974); РЖХим., 1975, 13П140.
15. Пат. США 3845150 (1974); РЖХим., 1975, 17П164.
16. Пат. США 3847793 (1974); РЖХим., 1975, 17П142.
17. Пат. США 3855115 (1974); РЖХим., 1975, 21П136.
18. Пат. США 3856871 (1974); РЖХим., 1975, 21Н116.
19. Пат. США 3856872 (1974); РЖХим., 1975, 21Н117.
20. Пат. США 3856873 (1974); РЖХим., 1975, 21Н118.
21. Пат. США 3856874 (1974); РЖХим., 1975, 20П132.
22. Пат. США 3894102 (1975); РЖХим., 1975, 9П135.
23. Пат. США 3894103 (1975); РЖХим., 1976, 9Н128.
24. Пат. США 3894104 (1975); РЖХим., 1976, 9Н129.
25. Пат. США 3894105 (1975); РЖХим., 1976, 9Н133.
26. Пат. США 3894106 (1975); РЖХим., 1976, 9Н130.
27. Пат. США 3894107 (1975); РЖХим., 1976, 9Н92.
28. Пат. США 3899544 (1975); РЖХим., 1976, 10Н5.
29. Пат. США 3907915 (1975); РЖХим., 1976, 12П136.
30. Пат. США 3911041 (1975); РЖХим., 1976, 11Н18.
31. Пат. США 3928483 (1975); РЖХим., 1976, 17П224.
32. Meisel S. L., McCullough J. P., Lechthaler C. H., Weisz P. B. Chem. Technology, 1976, v. 6, p. 86.
33. Wise J. J., Silvestri A. J. Oil and Gas J., 1976, v. 74, № 47, p. 140.
34. Lee W., Maziuk J., Portail C. Inform. Chim., 1979, № 188, p. 165.
35. Deutsch D. J. Chem. Eng., 1980, v. 87, № 7, p. 43.



36. Hughes D. Chem. Technology, 1977, v. 7, p. 588.
37. Chem. Eng. News, 1978, v. 56, № 3, p. 26, 28.
38. Пугузова Л. И. Новые сверхвысококремнеземные цеолиты и их применение в нефтепереработке. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1977. Новые цеолитные катализаторы для получения высокооктанового бензина из метанола, М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1978.
39. Химическая промышленность за рубежом. М.: НИИТЭхим., 1979, № 6, с. 51.
40. Исаков Я. И., Миначев Х. М. Успехи химии, 1982, т. 51, с. 2069.
41. Капустин М. А., Нефедов Б. К. Технологические процессы получения высокооктанового бензина из метанола. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1982.
42. Йоне К. Г. Полифункциональный катализ на цеолитах, Новосибирск: Наука (СО АН СССР), 1982.
43. Нефедов Б. К., Алексеева Т. В. Химия и технол. топлив и масел, 1982, № 4, с. 14.
44. Flanigen E. M. Pure Appl. Chem., 1980, v. 52, p. 2191.
45. Naccache C., Ben Taarit Y. Ibid., 1980, v. 52, p. 2175.
46. King D. L., Cusumano J. A., Garten R. L. Catal. Rev.-Sci. Eng., 1981, v. 23, p. 233.
47. Kerr G. T. Ibid., 1981, v. 23, p. 281.
48. Rabo J. A. Ibid., 1981, v. 23, p. 293.
49. Heinemann H. Ibid., 1981, v. 23, p. 315.
50. Le Van Mao R., Bellistri U., Covini R., Moretti E. Chim. e ind., 1979, v. 61, p. 661.
51. Whyte T. E., Jr., Dalla Betta R. A. Catal. Rev.-Sci. Eng., 1982, v. 24, p. 567.
52. Erdem A., Sand L. B. J. Catal., 1979, v. 60, p. 241.
53. Von Balmoos R., Meier W. M. Nature, 1981, v. 289, p. 782.
54. Chao K. Y., Tasi T. C., Chen M. S., Wang J. J. Chem. Soc., Faraday Trans. I., 1981, v. 77, p. 547.
55. Mostowicz R., Sand L. B. Zeolites, 1982, v. 2, p. 143.
56. Derouane E. G., Nagy J. B., Gabelica Z., Blom N. Ibid., 1982, v. 2, p. 299.
57. Лимова Т. В., Мегедь Н. Ф., Мирский Я. В., Неймарк И. Б. Химия и технол. топлив и масел, 1982, № 6, с. 11.
58. Parker L. M., Bibby D. M. Zeolites, 1983, v. 3, p. 8.
59. Bibby D. M., Parker L. M. Ibid., 1983, v. 3, p. 11.
60. Nagy J. B., Gabelica Z., Derouane E. G. Ibid., 1983, v. 3, p. 43.
61. Nastro A., Sand L. B. Ibid., 1983, v. 3, p. 63.
62. Barrer R. M., Denny P. J. J. Chem. Soc., 1966, p. 971.
63. Barrer R. M. Zeolites, 1981, v. 1, p. 130.
64. Flanigen E. M., Bennett J. M., Grose R. W., Cohen J. P., Patton R. L., Kirchner R. M., Smith J. V. Nature, 1978, v. 271, p. 512.
65. ПАТ. США 4073865 (1978); РЖХим., 1979, 1J173.
66. Bibby D. M., Milestone N. B., Aldridge L. P. Nature, 1979, v. 280, p. 664.
67. Пат. США 4104294 (1978); РЖХим., 1979, 8H97.
68. Пат. США 4257885 (1981); РЖХим., 1982, 1J1270.
69. Kokotailo G. T., Lawton S. L., Olson D. H. Nature, 1978, v. 272, p. 437.
70. Olson D. H., Kokotailo G. T., Lawton S. L., Meier W. M. J. Phys. Chem., 1981, v. 85, p. 2238.
71. Kokotailo G. T., Chu P., Lawton S. L., Meier W. M. Nature, 1978, v. 275, p. 119.
72. Jacobs P. A., Beyer H. K., Valyon J. Zeolites, 1981, v. 1, p. 161.
73. Nacamoto H., Takahashi H. Chem. Letters, 1981, p. 1013.
74. Bibby D. M., Aldridge L. P., Milestone N. B. J. Catal., 1981, v. 72, p. 373.
75. Suib S. L., Stucky G. D., Blattner R. J. Ibid., 1980, v. 65, p. 174.
76. Dwyer J., Fitch F., Machado F., Qin G., Smyth S. M., Vickerman J. C. Chem. Commun., 1981, p. 422.
77. Hughes A. E., Wilshier K. G., Sexton B. A., Smart P. J. Catal., 1983, v. 80, p. 221.
78. Vedrine J. C., Auroux A., Bolis V., Dejaifve P., Nagy J. B., Gilson J.-P., van Hoof J. H. C., van den Berg J. P., Wolthuizen J. Ibid., 1979, v. 59, p. 258.
79. Миначев Х. М., Антошин Г. В., Шниро Е. С. В сб.: Применение цеолитов в катализе. Материалы II Всес. конф. М., 1981, с. 7.
80. Derouane E. G., Detremmerie G., Gabelica Z., Blom N. Appl. Catal., 1981, v. 1, p. 201.
81. Derouane E. G., Gilson J. P., Gabelica Z., Mousty-Desbuquoit C., Verbist J. J. Catal., 1981, v. 71, p. 447.
82. Kokotailo G. T., Meier W. M. Spec. Publ.-Chem. Soc., 1980, № 33, p. 133.
83. Vedrine J. C., Auroux A., Dejaifve P., Hozer H., Zhou S. J. Catal., 1982, v. 73, p. 147.
84. Миначев Х. М., Кондратьев Д. А., Нефедов Б. К., Ходаков Ю. С., Бондаренко Т. Н., Дергачев А. А., Алексеева Т. В., Субботин А. Н. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1981, с. 1310.
85. Волков В. Ю., Калико М. А., Липкинд Б. А., Задымов В. В. Химия и технол. топлив и масел, 1982, № 6, с. 8.
86. Maiwald W., Basler W. D., Lechert H. T. Proc. V Int. Conf. on Zeolites. Napoly, 1980, p. 562.
87. Anderson J. R., Fogar K., Mole T., Rajadhyaksha R. A., Sanders J. V. J. Catal., 1979, v. 58, p. 114.
88. Миначев Х. М., Кондратьев Д. А., Нефедов Б. К., Дергачев А. А., Бондаренко Т. Н., Алексеева Т. В., Боровинская Т. Б. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1980, с. 2509.

89. Olson D. H., Haag W. O., Lago R. M. J. Catal., 1980, v. 61, p. 360.
90. Jacobs P. A., Uyterhoeven J. B. Proc. V Int. Conf. on Zeolites, Napoly, 1980, p. 607.
91. Миначев Х. М., Гаранин В. И., Исакова Т. А., Миронова И. Л., Фомин А. С., Липкинд Б. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1982, с. 1227.
92. Пат. США 3732326 (1973); РЖХим., 1974, 5Л187.
93. Le Van Mao R. React. Kinetic Catal. Letters, 1979, v. 12, № 1, p. 69.
94. Chen N. Y. J. Phys. Chem., 1976, v. 80, p. 60.
95. Nakamoto H., Takahashi H. Zeolites, 1982, v. 2, p. 67.
96. Мишин И. В., Капустич Г. И., Алексеева Т. В., Клячко А. Л., Нефедов Б. К., Америкдзе З. С., Рубинштейн А. М. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1981, с. 2447.
97. Лимова Т. В., Левинбук М. И., Хаджиев С. Н., Топчиева К. В. Вестн. МГУ. Химия, 1979, т. 19, с. 1607.
98. Левинбук М. И., Хаджиев С. Н., Лимова Т. В., Мегедь Н. Ф., Топчиева К. В., Миронова Л. П. Там же, 1979, т. 20, с. 177.
99. Левинбук М. И., Хаджиев С. Н., Топчиева К. В. Там же, 1981, т. 22, с. 505.
100. Chen N. Y., Garwood W. E. J. Catal., 1978, v. 52, p. 453.
101. Ikaï W., Chen T.-J., Chao K.-J., Tsai T. S. Ibid., 1979, v. 60, p. 140.
102. Derouane E. G., Gabelica Z. Ibid., 1980, v. 65, p. 486.
103. Bolis V., Vedrine J. C., van den Berg J. P., Wollhuizen J. P., Derouane E. G. J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 1980, v. 76, p. 1606.
104. Namba S., Yoshimura A., Yashima T. Chem. Letters, 1979, p. 759.
105. Yashima T., Yoshimura A., Namba S. Proc. V. Int. Conf. on Zeolites. Napoly, 1980, p. 705.
106. Хашагульгова Н. С., Хаджиев С. Н., Анабалян Л. Г. Кинетика и катализ, 1982, т. 23, с. 231.
107. Doelle H.-J., Herring J., Rieker L., Marosi L. J. Catal., 1981, v. 71, p. 27.
108. Эберли П. Е. (мл.). В кн.: Химия цеолитов и катализ на цеолитах, т. 2/Под ред. Дж. Рабо. М.: Мир (пер. под ред. Х. М. Миначева), 1981, с. 461.
109. Chen N. Y., Kaeding W. W., Dwyer F. G. J. Amer. Chem. Soc., 1979, v. 101, p. 6783.
110. Weisz P. B. Pure Appl. Chem., 1980, v. 52, p. 2103.
111. Чичеру З. И. См. [108], с. 296.
112. Rollmann L. D. J. Catal., 1977, v. 47, p. 113.
113. Dessau R. M. Ibid., 1982, v. 77, p. 304.
114. Aurox A., Dexpert H., Leclercq C., Vedrine J. Appl. Catal., 1983, v. 6, p. 95.
115. Lowe B. M., Whan D. A., Spenser M. S. J. Catal., 1981, v. 70, p. 237.
116. Derouane E. G., Gabelica Z., Jacobs P. A. Ibid., 1981, v. 70, p. 238.
117. Rollmann L. D., Walsh D. E. Ibid., 1979, v. 56, p. 139.
118. Walsh D. E., Rollmann L. D. Ibid., 1977, v. 49, p. 369; 1979, v. 56, p. 195.
119. Dejaïve P., Aurox A., Gravelle P. C., Vedrine J. C., Gabelica Z., Derouane E. G. Ibid., 1981, v. 70, p. 123.
120. Wierzchowski P., Garbowski E. D., Vedrine J. C. J. chim. phys., 1981, v. 78, № 1, p. 41.
121. Кондратьев Д. А., Бондаренко Т. Н., Дергачев А. А., Нефедов Б. К., Алексеева Т. В., Миначев Х. М. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1981, с. 1300.
122. Dejaïve P., Vedrine J. G., Naccache C., Derouane E. G. Proc. VII Congress on Catalysis, Tokyo, 1980, Prepr. A-51.
123. Haber J., Komorek-Hlodzik J., Romotowski T. Zeolites, 1982, v. 2, p. 179.
124. Lechert H., Dimitrov C., Bezuhanova C., Nenova V. J. Catal., 1983, v. 80, p. 457.
125. Миначев Х. М., Кондратьев Д. А., Дергачев А. А., Боровинская Т. Б., Бондаренко Т. Н., Нефедов Б. К., Алексеева Т. В. Изв. АН СССР, Сер. хим., 1981, с. 1833.
126. Иру П., Кубелкова Л., Новакова И., Тваружкова З., Вихтерлова Б. Всесоюз. конф. по механизму каталитических реакций. Тезисы докл. М., 1978, с. 25.
127. Kubelkova L., Novakova J., Bosacek V., Tvaruzkova Z. Acta Phys. Chem., 1978, v. 24, p. 189.
128. Novakova J., Kubelkova L., Dolejssek Z., Iiru P. Coll. Czech. Chem. Commun., 1979, v. 44, p. 3341.
129. Ионе К. Г., Паукитис Е. А., Мастихин В. М., Степанов В. Г., Нефедов Б. К., Юрченко Э. Н. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1982, с. 1717.
130. Пуцма М. П. См. [108], с. 5.
131. Jacobs P. A., von Ballmoos R. J. Phys. Chem., 1982, v. 86, p. 3050.
132. Бруева Т. Р., Глапти Г. О., Капустин Г. И., Клячко А. Л., Рубинштейн А. М. IX Всесоюз. конф. по калориметрии и химической термодинамике. Тезисы докл. Тбилиси, 1982, с. 217.
133. Shih S. J. Catal., 1983, v. 79, p. 390.
134. Степанов В. Г. и др. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1982, с. 619.
135. Aurox A., Bolis V., Wierzchowski P., Gravelle P. C., Vedrine J. C. J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, 1979, v. 75, p. 2544.
136. Aurox A., Gravelle P. C., Vedrine J. C., Rekas M. Proc. VII Congress on Catalysis, Tokyo, 1980, p. 433.
137. Topsøe N.-Y., Pedersen K., Derouane E. G. J. Catal., 1981, v. 70, p. 41.
138. Оно Ю., Mori T. J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 1981, v. 77, p. 2209.
139. Сидамонидзе Ш. И., Цицишвили Г. В., Мирский Я. В., Гвилава М. Н. Изв. АН Груз. ССР. Сер. хим., 1980, т. 6, с. 307.
140. Цицишвили Г. В., Сидамонидзе Ш. И., Гвилава М. Н., Цабахшвили Г. Г. Там же, 1981, т. 7, с. 275.

141. Ющенко В. В., Топчиева К. В., Мегедь Н. Ф., Лимова Т. В. Ж. физ. химии, 1980, т. 54, с. 2285.
142. Ющенко В. В., Мегедь Н. Ф., Топчиева К. В., Лимова Т. В., Мирский Я. В. Там же, 1981, т. 55, с. 738.
143. Ющенко В. В., Топчиева К. В., Мегедь Н. Ф., Лимова Т. В. Там же, 1981, т. 55, с. 742.
144. Арыстанбекова С. А., Вишневецкая М. В., Топчиева К. В. Вестн. МГУ, Химия, 1982, т. 23, с. 91.
145. Казанский В. Б., Миначев Х. М., Нефедов Б. К., Боровков В. Ю., Кондратьев Д. А., Чукин Г. Д., Кустов Л. М., Бондаренко Т. Н., Коновальчиков Л. Д. Кинетика и катализ, 1983, т. 24, с. 679.
146. Kazansky V. B., Kustov L. M., Borovkov V. Yu. Zeolites, 1983, v. 3, p. 77.
147. Хашагульгова Н. С., Лимова Т. В., Хаджиев С. Н., Кубасов А. А., Мегедь Н. Ф. Вестн. МГУ. Химия, 1979, т. 20, с. 544.
148. Chen N. Y., Reagan W. J. J. Catal., 1979, v. 59, p. 123.
149. Nayak V. S., Choudhary V. R. Ibid., 1983, v. 81, p. 26.
150. Топчиева К. В., Хо Ши Тхоанг. Современные проблемы физической химии, 1975, М.: Изд. МГУ, с. 3.
151. Пуцма М. Л. См [108], с. 139.
152. Chang C. D., Silvestri A. J. J. Catal., 1977, v. 47, p. 249.
153. Derouane E. G., Dejaifve P., Nagy J. B., van Hoof J. H. C., Spekman B. P., Naccache C., Vedrine J. C. Compt. rend., 1977, v. 284C, p. 945.
154. Derouane E. G., Nagy J. B., van Hoof J. H. C., Spekman B. P., Vedrine J. C., Naccache C. J. Catal., 1978, v. 53, p. 40.
155. Chang C. D., Kuó J. C. W., Lang W. H., Jacob S. M., Wise J. J., Silvestri A. J. Ind. Eng. Chem., Proc. Des. Dev., 1978, v. 17, p. 255.
156. Liederman D., Jacob S. M., Voltz S. E., Wise J. J. Ibid., 1978, v. 17, p. 340.
157. Yurchak S., Voltz S. E., Warner J. P. Ibid., 1979, v. 18, p. 527.
158. Kaeding W. W., Butter S. A. J. Catal., 1980, v. 61, p. 155.
159. Брагин О. В., Васина Т. В., Нефедов Б. К., Лутовинова В. Н., Преображенский А. В., Палишкина Н. В., Алексеева Т. В., Миначев Х. М. Применение цеолитов в катализе. Материалы II Всесоюз. конф. М., 1981, с. 211.
160. Chang C. D., Lang W. H., Smith R. L. J. Catal., 1979, v. 56, p. 169.
161. Dejaifve P., Vedrine J. C., Bolis V., Derouane E. G. Ibid., 1980, v. 63, p. 331.
162. Степанов В. Г., Гоньшиев А. П., Ионе К. Г. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1982, с. 1765.
163. Лавидус А. Л., Малышев В. В., Мирский Я. В., Бречалова Н. В., Мегедь Н. Ф. Там же, 1981, с. 138.
164. Bremer H., Reschetilowski W., Son D. Q., Wendlandt K.-P., Nau P. E., Fogt T. Z. Chem., B. 21, S. 77.
165. Ahn B. J., Armando J., Perot G., Guisnet M. Compt. rend., 1979, v. 288C, p. 245.
166. Espinoza R. L., Stander C. M., Mandersboot W. G. Appl. Catal., 1983, v. 6, p. 11.
167. Morgan C. R., Warner J. P., Yurchak S. Ind. Eng. Chem. Proc. Res. Dev., 1981, v. 20, p. 185.
168. Ono Y., Imai E., Mori T. Z. phys. Chem., 1979, B. 115, № 1, S. 99.
169. Пат. США 3979472 (1976); РЖХим, 1977, 10Н109.
170. Пат. США 4049573 (1977); РЖХим, 1978, 9Н303.
171. Fleckenshtein T., Litterer H., Fetting F. Chem. Eng. Technology, 1980, v. 52, p. 816.
172. Inui T., Ishihara T., Takegami Y. Chem. Commun., 1981, p. 936.
173. Inui T., Ishihara T., Takegami Y. React. Kinetic Catal. Letters, 1982, v. 19, № 1—2, p. 71.
174. Inui T., Morinaga N., Ishihara T., Kanie T., Takegami Y. J. Catal., 1983, v. 79, p. 176.
175. Inui T., Takeguchi G., Takegami Y. Appl. Catal., 1982, v. 4, p. 211.
176. Inui T., Takegami Y. Hydrocarbon Process., 1982, v. 61, № 11, p. 117.
177. Spencer M. S., Whittam T. V. Acta Phys. Chem., 1978, v. 24, p. 307.
178. Swabb E. N., Gates B. C. Ind. Eng. Chem., Fundam., 1972, v. 11, p. 540.
179. Venuto P. B., Landis P. S. Adv. Catalysis, 1968, v. 18, p. 305.
180. Salvador P., Klading W. J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 1977, v. 73, p. 1153.
181. Chang C. D. Chem. Eng. Sci., 1980, v. 35, p. 619.
182. Chang C. D., Chu C. T.-W. J. Catal., 1982, v. 74, p. 203.
183. Nagy J. B., Gilson J. P., Derouane E. G. J. Molec. Catalysis, 1979, v. 5, p. 393.
184. Derouane E. G., Vedrine J. C. Ibid., 1980, v. 8, p. 479.
185. Bremer H., Michael N., Wendlandt K.-P. В сб.: Катализ на цеолитах. 1981, Либ-лице, с. 11.
186. Anderson J. R., Mole T., Christov V. J. Catal., 1980, v. 61, p. 477.
187. Kagi D. Ibid., 1981, v. 69, p. 242.
188. Chang C. D. Ibid., 1981, v. 69, p. 244.
189. Van den Berg J. P., Wolthuisen J. P., Van Hoof J. H. C. Proc. V Int. Conf. on Zeolites. Napoly, 1980, p. 649.
190. Mole T., Whiteside J. A. J. Catal., 1982, v. 75, p. 284.
191. van Hoof J. H. C. Ibid., 1983, v. 79, p. 242.
192. Chang C. D., Chu C. T.-W. Ibid., 1983, v. 79, p. 244.
193. Oudejans J. C., van den Oosterkamp P. F., van Bekkum H. Appl. Catal., 1982, v. 3, p. 109.
194. Rajadhyaksha R. A., Anderson J. R. J. Catal., 1980, v. 63, p. 510.
195. Matsumura Y. и др. Chem. Letters, 1981, № 1, p. 121.

196. Максимов А. Н., Левицкий И. И., Миначев Х. М., Изв. АН СССР. Сер. хим., 1981, с. 2735.
197. Cormerais F. X., Perot G., Guisnet M. Zeolites, 1981, v. 1, p. 141.
198. Заявка ФРГ 2830787 (1980); РЖХим., 1981, 3Л204.
199. Heering J., Kotter M., Rzikert L. Chem. Eng. Sci., 1982, v. 37, p. 581.
200. 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.
201. van den Berg J. P., Wolthuizen J. P., Clague A. D. H., Hays G. R., Huis R., van Hoof J. H. C. J. Catal., 1983, v. 80, p. 130.
202. van den Berg J. P., Wolthuizen J. P., van Hoof J. H. C. Ibid., 1983, v. 80, p. 139.
203. Васина Т. В., Брагин О. В., Нефедов Б. К., Лутовинова В. Н., Алексеева Т. В., Преображенский А. В., Миначев Х. М. Труды XII Менделеевского съезда, Баку, 1981, с. 34.
204. Дорогоичинский А. З., Жаворонков М. Н., Надиров А. А. Применение цеолитов в катализе, II Всесоюз. конф. М., 1981, с. 124.
205. Амежнова Г. Н., Дорогоичинский А. З., Жаворонков М. Н., Мегедь Н. Ф., Проскурин А. Л. Там же, М., 1981, с. 132.
206. Миначев Х. М., Кондратьев Д. А., Нефедов Б. К., Бондаренко Т. Н., Дергачев А. А., Алексеева Т. В. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1979, с. 2646.
207. Кондратьев Д. А., Дергачев А. А., Бондаренко Т. Н., Боровинская Т. Б., Нефедов Б. К., Ходаков Ю. С., Дмитриев Р. В., Миначев Х. М. Применение цеолитов в катализе. II Всесоюз. конф. М., 1981, с. 207.
208. Кондратьев Д. А., Боровинская Т. Б., Дергачев А. А., Нефедов Б. К., Алексеева Т. В., Миначев Х. М. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1983, с. 2009.
209. Болтон А. П. См [108]. с. 379.
210. Irving J. D. N. и др. Appl. Catal., 1982, v. 4, p. 165.
211. Миначев Х. М., Кондратьев Д. А., Дергачев А. А., Нефедов Б. К., Бондаренко Т. Н., Алексеева Т. В., Боровинская Т. Б. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1981, с. 1304.
212. Haber J., Komorek-Hlodzik J., Romolowski T. Zeolites, 1982, v. 2, № 3, p. 179.
213. Chen N. Y., Gorring R. L., Ireland H. R., Stein T. R. Oil and Gas J., 1977, v. 75, № 23, p. 165.
214. Брагин О. В., Васина Т. В., Исаков Я. И., Нефедов Б. К., Преображенский А. В., Палишкина Н. В., Миначев Х. М. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1982, с. 954.
215. Шепелев С. С., Ионе К. Г. III Нефтехимический симпозиум социалистических стран. Тезисы докл. Марианске Лазни, 1982, с. 61.
216. Брагин О. В., Нефедов Б. К., Васина Т. В., Лутовинова В. Н., Алексеева Т. В., Преображенский А. В., Миначев Х. М. Докл. АН СССР, 1980, т. 255, с. 103.
217. Hilaireau P., Bearez C., Chevalier F., Perot G., Guisnet M. Zeolites, 1982, v. 2, p. 69.
218. Шумовский Ю. В., Хаджиев С. Н., Левинбук М. И. React. Catal. Letters, 1982, v. 21, p. 327.
219. Топчиева К. В., Дорогоичинская В. А., Александрова И. Л., Хаджиев С. Н., Васина Н. Н., Заманова Л. П. Применение цеолитов в катализе. II Всесоюз. конф. М., 1981, с. 104.
220. Волков В. Ю., Калико М. А., Липкинд Б. А., Маслова А. А., Нефедов Б. К., Хлебникова М. А. Там же, с. 46.
221. Косолапова А. П., Рабинович С. И., Иванова Л. В., Лимова Т. В., Фадеев В. С., Большакова Т. А. Там же, с. 50.
222. Худиев А. Т., Данилова Н. А., Агамурзаева З. С., Садыхова З. И., Гасанова А. И. Там же, с. 55.
223. Касальска А., Гжеховяк Е. Р., Гжеховяк Е. III Нефтехимический симпозиум социалистических стран. Тезисы докл. Марианске Лазни, 1982, с. 126.
224. Вендландт К.-П., Бремер Г., Бекер К., До Ку Сон, Фогт Ф., Решетиловский В. П. Там же, с. 49.
225. Steinberg K.-M., Becker K., Nestler K.-H. В сб.: Катализ на цеолитах. Либлице, 1982, с. 85.
226. Мирский Я. В., Косолапова А. П., Леонтьева А. С., Рабинович С. И., Мачинская М. Е., Ковальская Л. В., Белова О. П., Несмеянова Т. С., Лимова Т. В. Химия твердого топлива, 1982, № 6, с. 62.
227. Anders G., Bergk K. H., Burkhardt J., Illgen U., Limmer H., Scheve H., Schulz J. W., Fiebig W. В сб.: Катализ на цеолитах. Либлице, 1982, с. 31.
228. Пат. США 4067920 (1978); РЖХим., 1978, 20Н141.
229. Пат. США 4090981 (1978); РЖХим., 1979, 5Н158.
230. Пат. США 4100214 (1978); РЖХим., 1979, 6П177.
231. Пат. США 3751504 (1973); РЖХим., 1974, 11Н94.
232. Пат. США 3965210 (1976); РЖХим., 1977, 8Н125.
233. Пат. США 3965209 (1976); РЖХим., 1977, 8Н124.
234. Пат. США 3965207 (1976); РЖХим., 1977, 8Н122.
235. Пат. США 4002698 (1977); РЖХим., 1977, 19Н89.
236. Пат. США 4086287 (1978); РЖХим., 1978, 24Н118.
237. Dwyer F. G., Lewis P. J., Schneider F. H. Chem. Eng., 1976, № 1, p. 90.
238. Lewis P. J., Dwyer F. G., Oil and Gas J., 1977, v. 75, № 40 p. 55.
239. Hydrocarbon Process., 1979, v. 58, № 11, p. 157.
240. Миначев Х. М., Кондратьев Д. А., Дергачев А. А., Мишин И. В., Олешко И. Н., Нефедов Б. К., Алексеева Т. В. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1982, с. 1076.
241. Задымов В. В., Лукина М. И., Калико М. А., Сурин С. А., Нефедов Б. К. Применение цеолитов в катализе. Материалы II Всесоюз. конф., М., 1981, с. 70.

242. Guez N. S., Tejada J., Guisnet M. Bull. Soc. Chim. France, 1982, p. 15.
243. Miale J. N., Chen N. Y., Weisz P. B. J. Catal., 1966, v. 6, p. 278.
244. Nayaq V. S., Choudhary V. B. Appl. Catal., 1982, v. 4, p. 333.
245. Baba G. P., Kulkarni S. B., Ratnasamy P. J. Catal., 1983, v. 79, p. 215.
246. Young L. B., Butter S. A., Kaeding W. W. Ibid., 1982, v. 76, p. 418.
247. Kaeding W. W., Chu C., Young L. B., Butter S. A. Ibid., 1981, v. 69, p. 392.
248. Пенчев В., Мавродинова В., Минчев Хр. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1982, с. 1168.
249. Пенчев В., Минчев Хр., Каназирев В., Мавродинова В., Захаријева-Пенчева О., Борисова Н., Козова Л. В сб.: Катализ на цеолитах. Либлице, 1982, с. 75.
250. Мавродинова В., Минчев Хр., Пенчев В. III Нефтехимический симпозиум соц. стран. Тезисы докл. Марианске Лазни, 1982, с. 130.
251. Beltrame P., Beltrame P. L., Carniti P., Forni L. React. Kinet. Catal. Letters, 1982, v. 19, № 1, 2, p. 213.
252. Karge H. G., Hatada K., Zhang Y., Fiedorow R. Zeolites., 1983, v. 3, p. 13.
253. Yashima T., Yamazaki K., Katsuta M., Hara N. J. Catal., 1970, v. 16, p. 273.
254. Yashima T., Yamazaki K., Ahmad H., Katsuta M., Hara N., Ibid., 1970, v. 17, p. 159.
255. Kaeding W. W., Chu C., Young L. B., Weinsten B., Butter S. A. Ibid., 1981, v. 67, p. 159.
256. Yashima T., Sakaguchi Y., Namba S. Proc. VII Int. Congr. on Catalysis (Tokyo, 1980), Tokyo, 1980, Prepr. A-52.
257. Bhat S. G. T. J. Catal., 1982, v. 75, p. 196.
258. Chandawari K. H., Kulkarni S. B., Ratnasami P. Appl. Catal., 1982, v. 4, p. 287.
259. Миначев Х. М., Исаков Я. И. Химия твердого топлива, 1982, № 6, с. 7.
260. Топчиева К. В., Арыстанбекова С. А., Зенькович И. А., Мегедь Н. Ф. Нефтехимия, 1981, т. 21, с. 684.
261. Топчиева К. В., Арыстанбекова С. А. Вестн. МГУ. Химия, 1982, т. 23, с. 87.
262. Топчиева К. В., Арыстанбекова С. А., Зенькович И. А. Там же, 1982, т. 23, с. 210.
263. Киперман С. Л. Введение в кинетику гетерогенных каталитических реакций. М.: Наука, 1964, с. 405.
264. Wei J. J. Catal., 1982, v. 76, p. 433.
265. Блэк Дж., Ведлок Дж. Нефть, газ и нефтехимия за рубежом, 1982, № 6, с. 115.
266. Грин Ч. Р. Там же, 1982, № 6, с. 108.
267. Нефть, газ и нефтехимия за рубежом, 1982, № 6, с. 112.
268. Weisz P. B., Haag P. O., Rodewald P. G. Science, 1979, v. 206, p. 57.
269. Калечиц И. В. Вестн. АН СССР, 1981, № 5, с. 55.
270. Харни Б. М., Миллз Дж. А. Нефть, газ и нефтехимия за рубежом, 1980, № 2, с. 79.
271. Кох К. К. Там же, 1980, № 6, с. 113.
272. Липидус А. Л., Исаков Я. И., Гусева И. В., Миначев Х. М., Эйдуc Я. Т. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1974, с. 1441.
273. Липидус А. Л., Гусева И. В., Машинский В. И., Исаков Я. И., Миначев Х. М. Химия тв. топлива, 1977, № 6, с. 86.
274. Caesar P. D., Brennan J. A., Garwood W. E., Ciric J. J. Catal., 1979, v. 56, p. 274.
275. Chang C. D., Lang W. H., Silvestri A. J. Ibid., 1979, v. 56, p. 268.
276. Липидус А. Л., Хоанг Чонг Нем, Крылова А. Ю. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1983, с. 148.
277. Rao V. U. S., Gormley R. J. Hydrocarbon Process., 1980, v. 59, № 11, p. 139.
278. Стоув Р. А., Мерчисон К. В. Нефть, газ и нефтехимия за рубежом, 1982, № 1, с. 106.
279. Липидус А. Л., Хоанг Чонг Нем, Крылова А. Ю., Мирский Я. В. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1981, с. 2739.
280. Липидус А. Л., Пирожков С. Д., Шарипова А. Р., Детюк А. Н., Дмитриев Р. В., Миначев Х. М. Там же, 1978, с. 2627.
281. Липидус А. Л., Пирожков С. Д., Шарипова А. Р., Пузицкий К. В. Там же, 1979, с. 371.
282. Липидус А. Л., Пирожков С. Д., Шарипова А. Р., Детюк А. Н. Нефтехимия, 1979, т. 19, с. 433.
283. Липидус А. Л., Пирожков С. Д., Веллеков А., Гаранин В. И., Слюняев П. И., Миначев Х. М. Применение цеолитов в катализе. Материалы II Всесоюзн. конф. М., 1981, с. 285.
284. Липидус А. Л., Пирожков С. Д., Веллеков А., Гаранин В. И., Слюняев П. И., Миначев Х. М. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1982, с. 2304; 1983, с. 142.
285. Гузаева Т. В., Дронов В. И., Аджиев А. Ю., Цыбулевский А. М. Применение цеолитов в катализе. Материалы II Всесоюзн. конф., 1981, М., с. 238.
286. Huizinga T., Scholten J. J. F., Wortel Th. M., van Bekkum H. Tetrahedron Letters, 1980, v. 21, p. 3809.
287. Namba S., Hosonuma N., Yashima T. J. Catal., 1981, v. 72, p. 16.
288. Хаджиев С. Н., Шумозский Ю. В., Левинбук М. И. Кинетика и катализ, 1983, т. 24, с. 511.
289. Tsai P., Anderson J. P. J. Catal., 1983, v. 80, p. 207.