

УДК 546.11 : 542.97

**МЕХАНИЗМ РЕАКЦИЙ С₅- И С₆-ДЕГИДРОЦИКЛИЗАЦИИ
И СКЕЛЕТНОЙ ИЗОМЕРИЗАЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ
НА МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

Брагин О. В., Красавин С. А.

Систематизированы данные о наиболее важных превращениях углеводородов в присутствии металлсодержащих катализаторов. Изложены современные представления о механизмах изомеризации, С₅- и С₆-дегидроциклизации алканов. Проанализирована роль водорода при протекании названных реакций в присутствии металлсодержащих, в первую очередь Pt-катализаторов. Рассмотрено влияние структуры металлических катализаторов на механизм реакций дегидроциклизации и скелетной изомеризации алканов.

Библиография — 170 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1108
II. Каталитические превращения алканов и циклопентанов на Pt-катализаторах	1109
III. Изучение механизма реакций изомеризации и С ₅ -дегидроциклизации алканов и гидрогенолиза циклопентанов	1117
IV. Влияние водорода на протекание реакций дегидроциклизации и изомеризации алканов. Кинетические исследования	1121
V. Влияние структуры металлических катализаторов на механизм реакций дегидроциклизации и скелетной изомеризации алканов	1128

I. ВВЕДЕНИЕ

Дегидроциклизация и изомеризация углеводородов — важнейшие процессы органического и нефтехимического синтеза. В настоящее время больше половины ароматических углеводородов получают из нефтяного сырья с помощью реакций дегидроциклизации (ДГЦ), дегидрирования, дегидроизомеризации. Поэтому естественно, что указанные процессы на протяжении последнего десятилетия исследуются самым интенсивным образом.

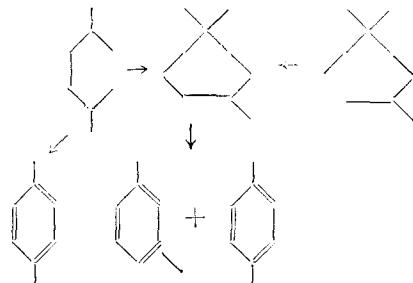
Реакции ДГЦ разделяются на два вида — С₅- и С₆-ДГЦ. Такая классификация основана на разной природе образующихся углеводородов, на значительных различиях в механизмах обсуждаемых реакций, наконец, в ряде случаев — на различии применяемых катализаторов. В результате С₅-ДГЦ образуются циклопентановые углеводороды или новый пятичленный цикл в конденсированных системах; С₆-ДГЦ приводит к ароматическим (моно- или полиядерным) углеводородам.

Следует отметить, что оба вида ДГЦ, как на металлических, так и на окисных катализаторах, были открыты в Советском Союзе [1—4]. Особенно большой вклад в исследование реакций ДГЦ внесли работы Б. А. Казанского и его сотрудников. Эти и некоторые последующие исследования в области С₅- и С₆-ДГЦ нашли свое отражение в монографиях и обзора [5—11]. Однако проблемы взаимосвязи реакций С₅- и С₆-ДГЦ алканов, специфические детали механизмов обоих видов циклизации, а также тесным образом связанные с ними реакции скелетной изомеризации алканов и гидрогенолиза циклопентанов, наконец, участие и роль водорода в названных превращениях заслуживают специального рассмотрения.

II. КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ АЛКАНОВ И ЦИКЛОПЕНТАНОВ НА Pt-КАТАЛИЗАТОРАХ

C₆-Дегидроциклизация алканов. В большинстве исследований на различных металлических, в первую очередь Pt-катализаторах, реакции C₅- и C₆-ДГЦ изучались совместно, поскольку условия их протекания очень близки. Уже в первых работах по риформингу [9] указывалось на возможность промежуточного образования циклопентанов при ароматизации *n*-гептана, поскольку в катализаторе содержалось некоторое количество алкилцикlopентанов.

В дальнейшем этот путь ароматизации получил более строгое экспериментальное подтверждение, в частности в результате изучения превращения 2,5-диметилгексана, 2,2,4-триметилпентана и 1,1,3-триметилцикlopентана на различных платиновых катализаторах:



Оказалось, что в присутствии монофункциональных платиновых катализаторов 2,2,4-триметилпентан, так же как и 1,1,3-триметилцикlopентан, образует примерно одинаковые количества *m*- и *p*-ксилолов [12—15], т. е. ароматизация протекает через промежуточное образование C₅-кольца. Предполагается [15], что лимитирующей стадией C₆-ДГЦ является стадия расширения пятичлененного кольца. Наоборот, основным продуктом ароматизации 2,5-диметилгексана является *n*-ксилол. Последнее указывает, что реакции C₅- и C₆-ДГЦ проходят параллельно и независимо друг от друга. Таким образом, маршрут, по которому осуществляется ароматизация, в существенной мере зависит от строения исходного алкана.

В работах [5, 14, 16—19] обсуждена возможность прямого 1,6-замыкания цикла на Pt/C- и различных Pt/Al₂O₃-катализаторах. Основание для такого вывода — превращения 2,2- и 3,3-диметилгексанов [17—20], которые частично циклизуются в *гем*-диметилциклогексан; последний в свою очередь в условиях эксперимента дегидрируется с образованием ароматических углеводородов. Аналогичный путь ароматизации алканов обсужден в работе [21]. В [16] подробно проанализированы результаты изучения C₆-дегидроциклизации *n*-(1-¹⁴C)- и *n*-(4-¹⁴C)-гептанов.

С другой стороны, Паал и Тетени [22—24] пришли к выводу, что *n*-гексан на Ni- и Pt-катализаторах претерпевает последовательное дегидрирование до триена с последующей циклизацией и ароматизацией. Эта схема реакции и отсутствие в цепи превращений промежуточных циклогексана и циклогексена подтверждена ими с помощью введения метки ¹⁴C. К аналогичному выводу о путях ароматизации *n*-алканов в присутствии Pd, Pt/Al₂O₃, а также Pt/C-катализаторов пришли Б. А. Казанский и сотр. [25—28].

Таким образом, можно полагать, что ароматизация *n*-алканов проходит через промежуточные стадии дегидрирования. В то же время алканы, имеющие четвертичный С-атом, не могут в условиях реакции столь же легко дегидрироваться, и их ароматизация хотя бы частично проходит, по-видимому, по прямому «циклогексановому» механизму.

Анализ данных по превращениям C₇-ароматических углеводородов на Pt/Al₂O₃, проведенный в [29, 30], показал еще одну возможность образования ароматических углеводородов из алканов — в результате первичного образования C₇-кольца и последующего его сужения. На это

указывает образование небольших количеств циклогептана из этилциклогептана, а также положение метки ^{14}C в продуктах ароматизации 1- ^{14}C -гептана.

В реальных условиях катализа ароматизация алканов на металлы содержащих катализаторах протекает, по-видимому, по всем указанным выше механизмам. При этом один из них может в существенной степени преобладать в зависимости от строения исходного углеводорода, условий реакции (температура, газ-носитель), химического состава катализатора и пр. Так, указывается, что с уменьшением кислотности алюмоплатинового катализатора [32—35] и увеличением температуры [36] вклад C_5 -дегидроциклизации в процесс ароматизации уменьшается. В случае Pt/ Al_2O_3 -катализатора реакция дегидроизомеризации играет заметно большую роль при ароматизации, чем на Pd-катализаторе [9].

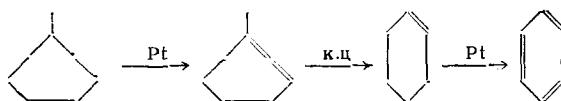
В работе [14] исследовалась C_6 -ДГЦ n -гексана на платине, нанесенной на «некислую» Al_2O_3 . Авторы полагают, что реакция идет двумя путями: а) по консективной схеме путем дегидрирования и последующей циклизации триена и б) путем прямой ароматизации n -гексана. При этом отмечается важная роль водорода при протекании реакции и несомненная зависимость механизма ароматизации от давления водорода в реакционной смеси.

Несомненный интерес представляют результаты изучения ароматизации n -гептана на Pt/ Al_2O_3 -катализаторах термодесорбционным и кинетическим методами [37—39]. При этом были определены температурные интервалы десорбции и число активных центров. Сделано предположение о наличии на поверхности Pt/ Al_2O_3 -катализатора не менее двух типов Pt-активных центров. На одном из них, по мнению авторов [37—39], происходит преимущественно реакция C_6 -ДГЦ с образованием толуола, в то время как второй тип центров характеризуется большей активностью в отношении разрыва C—C-связей и приводит к образованию бензола из толуола. Авторы полагают, что один из двух типов катализически активных центров связан с существованием кристаллической платины, а другой — с комплексами платины; последние могут представлять и кластерные образования, в состав которых входят также ионы алюминия и OH-группы. В целом приведенные результаты хорошо согласуются с консективным механизмом ароматизации. Авторы [37—39] указывают на возможность лимитирования реакции стадией десорбции сверхдегидрированных форм ароматических соединений (с участием водорода) на одном из типов центров. На другом типе центров реакция лимитируется стадией дегидрирования [39].

Как показано выше, один из путей образования ароматических углеводородов из алканов — дегидроизомеризация промежуточно образующихся алкилциклогептанов.

Дегидроизомеризация циклогептанов. Кинетическим изотопным методом показано [40], что на Pt/C при 310°C в токе гелия образования бензола из n -гексана через метилциклогептан не происходит. Реакция дегидроизомеризации метилциклогептана в этих условиях оказывается подавленной. В других условиях (550°C, $p_{\text{H}_2}=2,25$ атм) тем же методом было установлено [25], что на алюмоплатиновом катализаторе ~20% бензола образуется из гексана через метилциклогептан, причем скорость образования бензола из метилциклогептадиена существенно выше, чем из метилциклогептана и метилциклогептенов. На этом основании предполагается, что образование C_6 -цикла происходит после дегидрирования циклогептанового углеводорода до метилциклогептадиена.

В работах, в которых подчеркивается бифункциональный характер катализаторов дегидроизомеризации, предполагается протекание процесса с участием кислотных центров (к. ц.) носителя [34, 35], например по карбоний-ионному механизму [41—43]:



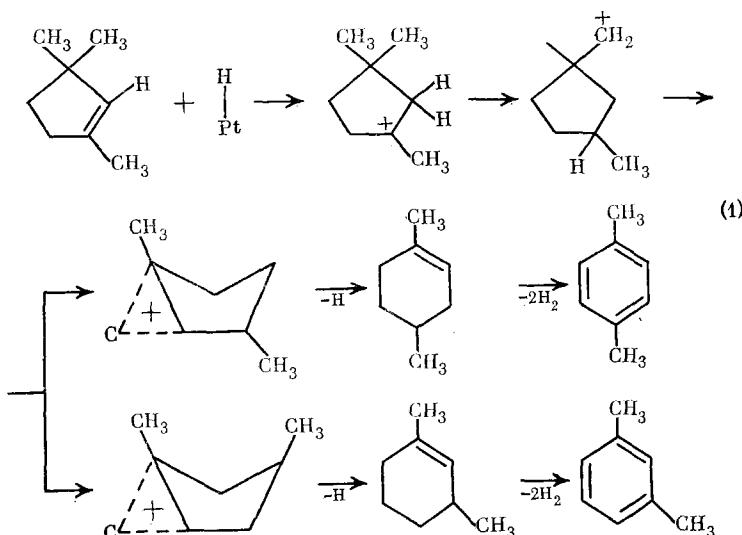
Предположено также, что реакция дегидроизомеризации протекает на активном центре, образованном атомом или кристаллом платины и соседним с ним кислотным центром [42].

Применение кинетического изотопного метода позволило показать, что на катализаторах Pt/Al₂O₃ и Pd/Al₂O₃ дегидроизомеризация метилцикlopентана в условиях риформинга (480°С, $p_{H_2} = 20$ атм) может протекать и без промежуточного образования циклена [44]:

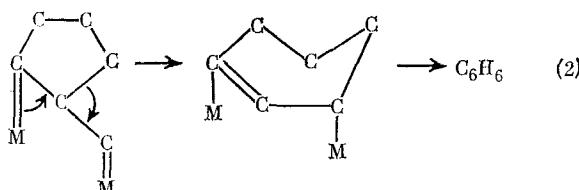


Однако неясно, с влиянием какого фактора (давление водорода, кислотность носителя и др.) связано расхождение результатов работ [25] и [44].

Изучение реакции дегидроизомеризации в присутствии алюмоплатиновых катализаторов с подавленной кислотной функцией, а также на платиновой пленке или на платине, нанесенной на относительно инертный носитель (активированный уголь), показало возможность протекания этой реакции только на металлических центрах. Механизм дегидроизомеризации, согласно [15], заключается в образовании электронодефицитных циклонентильных частиц при переносе электрона от полу-гидрированного алкилцикlopентена на атом платины (выступающий в качестве слабой кислоты Льюиса), сопровождаемом водородным 1,4-сдвигом или серией водородных 1,2-сдвигов с последующим расширением цикла через бициклический интермедиат:



При этом подчеркивается [15], что на промышленном алюмоплатиновом катализаторе кислотные центры носителя могут быть более активны в изомеризации, чем платиновые. По мнению авторов [8, 15], рассмотренная выше схема (1) более предпочтительна, чем предложенная в [13, 45] схема

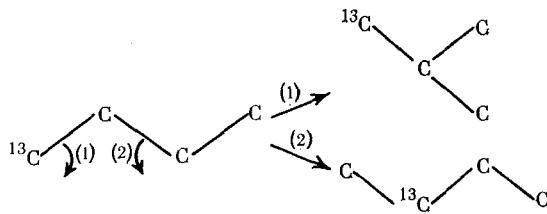


согласно которой требуется предварительный отрыв четырех атомов водорода. Отметим, что предложенные механизмы дегидроизомеризации в целом имеют общие черты с реакцией изомеризации алканов.

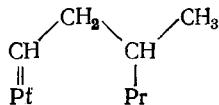
Изомеризация алканов. Реакции C_5 -дегидроциклизации и скелетной изомеризации алканов, а также гидрогенолиза и дегидроизомеризации циклопентанов в присутствии монофункциональных платиновых катализаторов тесно связаны между собой и в определенных условиях могут протекать одновременно по параллельно-последовательным схемам.

В настоящее время различают [5, 6] два основных механизма изомеризации алканов на монофункциональных платиновых катализаторах: механизм сдвига связи (bond-shift) и C_5 -циклический механизм. Однако, несмотря на большое число выполненных исследований, единого взгляда на детальный механизм реакции изомеризации пока нет.

Механизм сдвига связи был предложен для объяснения закономерностей изомеризации n -бутана, изобутана, неопентана и неогексана на напыленных пленках платины [46, 47].

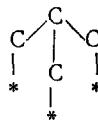


Здесь (1) и (2) — возможные направления сдвига связей при образовании соответствующих продуктов. Так как изобутан и неопентан реагировали с одинаковыми скоростями и энергиями активаций, а для неопентана невозможно представить образование 1,2-диадсорбированного или π -связанного интермедиата, то предполагается, что изомеризация протекает через 1,3-адсорбированные промежуточные формы:



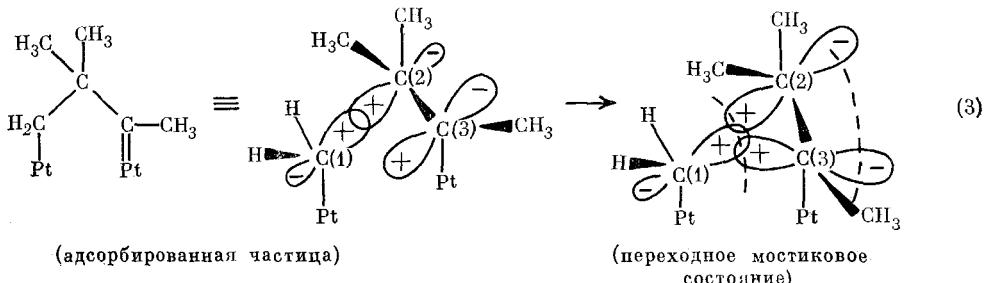
Такое строение адсорбированной частицы согласуется и с данными дейтеролиза 1,1-диметилциклопропана [13].

Изучение реакции изомеризации на ориентированных пленках платины показало [47], что изобутан изомеризуется на грани (111) моноокристалла Pt лучше, чем на других гранях, а для n -бутана нет большого различия реакционной способности различных граней. Это было объяснено возможностью образования для изобутана на грани Pt(111) триадсорбированного интермедиата:



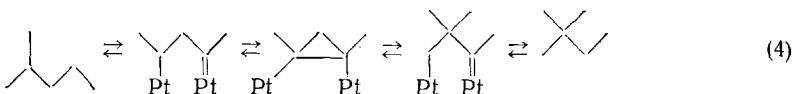
Следует отметить, что изомеризация *neo*- C_5H_{12} является структурно-чувствительной реакцией [48]. Изменения в селективности изомеризации неопентана в зависимости от предварительной обработки катализатора и дисперсности металла были объяснены на основании закономерностей изменения концентраций триплетов атомов Pt, углов и ребер в поликристаллической платине с ростом кристаллитов. При этом с помощью простых геометрических соображений была показана возможность трехточечной адсорбции неопентана на грани Pt(111) и ступенчатых гранях Pt и невозможность такой адсорбции на гранях (110) и (100).

Авторы работы [49] рассмотрели механизм сдвига связи с позиций метода молекулярных орбиталей. Перегруппировка неогексана в 2-метилпентан может быть представлена в следующем виде (далее приведен механизм Андерсона):



Предполагается, что электроны $p\pi$ -орбитали атома С(3) частично смешены в сторону металла, так что реализуется структура, промежуточная между карбониевым ионом и радикалом. Расчет энергии мостиковой связи позволяет расположить алканы в ряд $n\text{-C}_4\text{H}_{10} < \text{изо-}\text{C}_4\text{H}_{10} < \text{neo-}\text{C}_5\text{H}_{12}$, который ранее [47] был установлен для относительной реакционной способности этих углеводородов на платине. Отмечается [49], что если sp^3 -гибридизация атома С(2) не препятствует изомеризации неопентана, то sp^2 -гибридизация атома С(3) (см. схему (3)), к которому переходит мигрирующая группа, исключает возможность образования неопентана из изопентана, что наблюдалось экспериментально [47].

Однако из метилпентанов в присутствии Pt образуются небольшие, но не пренебрежимые количества неогексана. Автор работы [13] предположил, что в этом случае изомеризация происходит по следующему механизму:

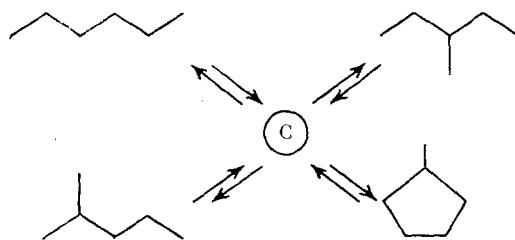


Укажем, что наблюдаемое на опыте распределение продуктов гидрогенолиза метилциклопропана [50] существенно отличается от распределения продуктов изомеризации бутанов [47]. Поэтому приведенная выше схема может быть рассмотрена в качестве одного из возможных механизмов изомеризации только в том случае, если предполагать, что адсорбированный циклопропан является переходным состоянием, но не промежуточным продуктом в реакции.

Таким образом, две рассмотренные схемы изомеризации по механизму сдвига связи отличаются в основном строением переходного состояния. В обоих случаях атом металла должен быть, во-первых, достаточно электроотрицательным, и во-вторых, поверхностные атомы металла должны быть способны быстро изменять свою валентность при перегруппировке. С этих позиций авторы работы [51] трактуют особенность катализитического действия иридия и платины, которые единственные среди металлов VIII группы осуществляют изомеризацию неопентана. Долгое время не удавалось обнаружить изомеризацию неопентана в присутствии палладия [47, 51], хотя изобутан подвергается перегруппировке на Pd. Лишь недавно появилось сообщение [52] о возможности изомеризации неопентана на ориентированной пленке Pd(111) при высоком соотношении H_2 /углеводород.

Изопентаны, *n*-гексан и их гомологи более легко, чем неопентан и неогексан, изомеризуются на монофункциональных платиновых катализаторах. При этом всегда образуется метилцикlopентан, концентрация которого проходит через максимум по мере увеличения степени превращения. Показано, что метилцикlopентан и изомерные гексаны дают идентичное начальное распределение продуктов (C_6 -алканов) при контакте с катализатором Pt/Al_2O_3 , кислотная функция которого подавлена [45, 53]. Аналогичное распределение продуктов характерно и для превращений на платине, нанесенной на активированный уголь, пемзу и на платиновых пленках, но оно существенно отличается от соотношения продуктов, полученных в присутствии явно выраженных бифунк-

циональных катализаторов. На основании этих фактов было выдвинуто предположение о едином переходном комплексе для реакций изомеризации гексанов и гидрогенолиза метилциклопентана на монофункциональных платиновых катализаторах (C_5 -циклический механизм); при этом превращения углеводородов представлены в виде следующей схемы [45]:



Здесь \odot представляет собой набор продуктов взаимопревращения углеводородов, часть из которых обязательно должна быть циклического строения, причем интермедиаты в реакции дегидроциклизации алканов те же, что и при гидрогенолизе метилциклопентана [54]. Таким образом, оказываются взаимосвязанными реакции изомеризации и C_5 -дегидроциклизации алканов, с одной стороны, и гидрогенолиза алкилцикlopентанов — с другой, что должно учитываться при обосновании структуры продуктов взаимопревращения \odot . Отметим, что на возможность изомеризации алканов в результате гидрогенолиза промежуточно образующегося C_5 -циклического углеводорода указывалось в [55].

Гидрогенолиз цикlopентанов. Наиболее изучена среди этой группы превращений реакция гидрогенолиза цикlopентана и его гомологов. Подробные сведения о ней могут быть найдены в [7, 56—58]. Здесь мы очень кратко обсудим лишь основные закономерности и предложенные механизмы этой реакции. Гидрогенолиз цикlopентановых углеводородов успешно протекает на платиновых, родиевых, иридиевых и осмииевых катализаторах [59]. На платиновых катализаторах гидрогенолиз замедляется по мере увеличения числа заместителей в пятичленном кольце [58]. Наиболее важны данные о селективности гидрогенолиза по различным направлениям в замещенных цикlopентанах. Селективность зависит от ряда факторов: размера, числа и местоположения заместителей в C_5 -кольце [58, 60], парциального давления и поверхностной концентрации водорода¹ [59, 61], дисперсности металла [62—64].

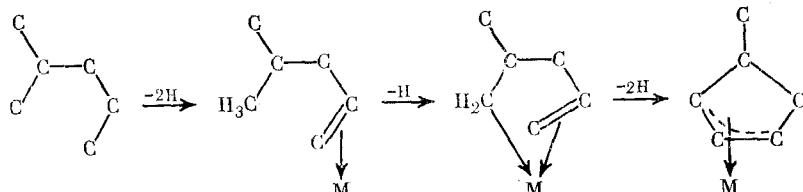
Так, увеличение парциального давления водорода от 10 до 50 атм приводит к уменьшению соотношения 2-метилпентан/ n -гексан при гидрогенолизе метилциклопентана на различных платиновых катализаторах [61]. Интересно отметить, что при 50 атм на 0,3% Pt/Al₂O₃-катализаторе в пятичленном кольце происходит разрыв исключительно третично-вторичных C—C-связей. Предполагается [61—65], что направление гидрогенолиза C_5 -кольца определяется строением моноадсорбированного комплекса, которое зависит от соотношения двух факторов: распределения электронной плотности в молекуле алкилцикlopентана и электрофильтности (электронодонорности) атомов переходных металлов, входящих в состав катализатора, на которую оказывает влияние давление водорода. С тех же позиций трактуется [66] влияние давления водорода на направление циклизации n -октана, а именно увеличение выхода 1,2-метилэтилцикlopентана по сравнению с пропилцикlopентаном с ростом давления водорода. Остается, однако, неясной роль носителя в гидрогенолизе алкилцикlopентанов. Преимущественный разрыв третично-вторичных C—C-связей в C_5 -кольце может быть логично объяснен на основании предположения [67, 68] о протекании гидрогенолиза алкилцикlopентанов преимущественно на кислотных центрах катализатора 0,3% Pt-Al₂O₃, при давлении водорода 50 атм.

¹ См. также: Corolleur C., Gault F. G., Berinek L. React. Kinet. Catal. Letters, 1976, v. 5, p. 459.

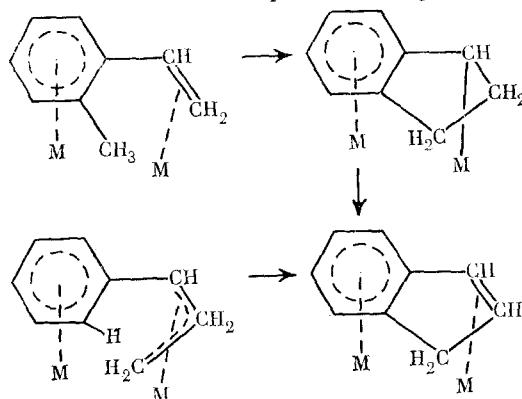
Го, исследуя влияние концентрации платины в алюмоплатиновых катализаторах на гидрогенолиз метилциклогексана и метилцикlopентана [63], сделал вывод о существовании по крайней мере двух механизмов гидрогенолиза: селективного, при котором разрываются только связи между вторичными углеродными атомами в кольце, и неселективного, приводящего к равновероятному разрыву всех C—C-связей кольца. Первый механизм характерен для протекания реакции на платиновых пленках при низких температурах и на катализаторе 10% Pt/Al₂O₃. Второй механизм осуществляется на платиновых пленках при высоких температурах и на катализаторе 0,2% Pt/Al₂O₃; в этом случае распределение продуктов не зависит от степени конверсии и температуры [62]. Предполагается, что гидрогенолиз по неселективному механизму проходит через промежуточное образование α , β , γ -триадсорбированных (π -связанных) частиц, а по селективному механизму — через α , α , β , β -тетраадсорбированные частицы. В первом случае плоскость кольца располагается параллельно, а во втором — перпендикулярно поверхности металла. С указанных позиций находят логичное объяснение основные закономерности в селективности гидрогенолиза различных циклических углеводородов. Так, например, увеличение парциального давления водорода должно подавлять образование тетраадсорбированных частиц, т. е. уменьшать вклад селективного механизма в гидрогенолиз цикlopентанов, что и наблюдается на опыте.

Заметим, что далеко не всегда экспериментальные данные могут быть описаны с помощью селективного и неселективного механизмов (или их линейной комбинации). Поэтому авторы работы [62] вынуждены были ввести понятие о частично селективном механизме гидрогенолиза, однако сделать какие-либо предположения о характере промежуточных частиц оказалось затруднительным. В связи с этим представляют интерес данные работы [69], в которой показано, что частично селективный механизм может наблюдаться в тех случаях, когда заметной активностью в гидрогенолизе цикlopентанов обладают кислотные центры катализатора. Отметим, что следует с осторожностью относиться к интерпретации результатов по гидрогенолизу алкилцикlopентанов, так как далеко не всегда надежно установлен монофункциональный характер используемого катализатора.

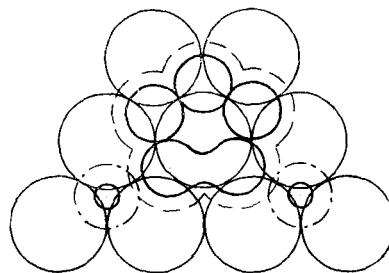
C₅-Дегидроциклизация алканов. Данные по гидрогенолизу алкилцикlopентанов на платиновых катализаторах позволили предложить следующий механизм C₅-дегидроциклизации алканов [45]:



Для C₅-дегидроциклизации алкилбензолов на Pt/Al₂O₃ и Pt/SiO₂-катализаторах аналогичная схема была предложена ранее [70]:



В работах [54, 59, 71] развиваются другие взгляды на структуру переходного состояния при C_5 -дегидроциклизации алканов и гидрогенолизе циклопентанов в присутствии Pt/C. Как известно, на этом катализаторе гидрогенолиз циклопентана в пентан происходит без образования побочных продуктов при 200—290° С. Ни μ -пентан [71, 72], ни циклогексан [73] не подвергаются гидрогенолизу при указанных температурах. Эти факты не могут быть истолкованы с позиций напряженности молекулы циклопентана [74] или различий в энергиях C—H- и C—C-связей в указанных углеводородах [75]; однако они находят рациональное объяснение в рамках секстетно-дублетного механизма гидрогенолиза циклопентановых углеводородов на Pt/C, в соответствии с которым [54, 71] C-атомы пятичленного кольца при адсорбции углеводорода располагаются в междуузлиях решетки Pt(111). Геометрические требования таковы, что одна из связей в кольце при этом подвергается растяжению и в присутствии адсорбированного водорода разрывается. Структура переходного состояния, согласно Либерману [54], может быть представлена в виде схемы:



где большие круги — атомы платины, средние — атомы углерода, малые — атомы водорода, пунктиром показаны ван-дер-ваальсовы объемы атомов углерода и водорода.

В соответствии с принципом микроскопической обратимости реакция C_5 -дегидроциклизации алканов должна проходить через такое же переходное состояние. Увеличение поверхностной концентрации водорода, согласно этому механизму, должно приводить к уменьшению вероятности расположения заместителей в междуузлиях решетки платины при адсорбции циклопентанового углеводорода (что облегчает атаку водорода по прилежащей к заместителю C—C-связи), т. е. к уменьшению селективности гидрогенолиза [59, 76, 77]. Аналогично объясняется увеличение доли 1,2-диметилцикlopентана по сравнению с этилцикlopентаном в продуктах реакции C_5 -дегидроциклизации μ -пентана при переходе от проточной к импульсной системе [78]; при этом предполагается, что в условиях проточной системы достигается меньшая поверхностная концентрация водорода.

На родиевых, иридьевых и осмиевых катализаторах гидрогенолиз одинаково успешно происходит как для циклопентанов, так и для циклогексанов и алканов, что привело авторов работы [59] наряду с некоторыми другими фактами к выводу о протекании реакции по дублетному механизму.

Отметим, что хотя модели секстетно-дублетного и дублетного механизмов в деталях существенно отличаются от концепции селективного и неселективного механизмов гидрогенолиза циклопентанов, между ними существуют и некоторые общие черты. В частности, при гидрогенолизе по неселективному механизму [62], как и в секстетно-дублетной схеме, предполагается расположение кольца молекулы параллельно поверхности металла. С другой стороны, вопрос о характере адсорбции реагирующей молекулы в рамках секстетно-дублетного механизма [54, 71] остался открытым, хотя авторы и указывали на физическую адсорбцию.

Среди других металлов VIII группы каталитическую активность в реакции C_5 -дегидроциклизации алканов и их изомеризации по C_5 -цик-

лическому механизму проявляют палладий [79, 80], иридий [81, 82], родий [83, 84] и его сплавы [85, 86].

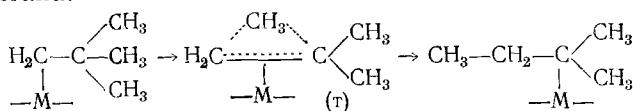
Закономерности и механизмы реакций изомеризации и циклизации алкилароматических углеводородов на платиновых катализаторах подробно описаны в недавно вышедших обзорах [8, 87].

III. ИЗУЧЕНИЕ МЕХАНИЗМА РЕАКЦИЙ ИЗОМЕРИЗАЦИИ И С₅-ДЕГИДРОЦИКЛИЗАЦИИ АЛКАНОВ И ГИДРОГЕНОЛИЗА ЦИКЛОПЕНТАНОВ

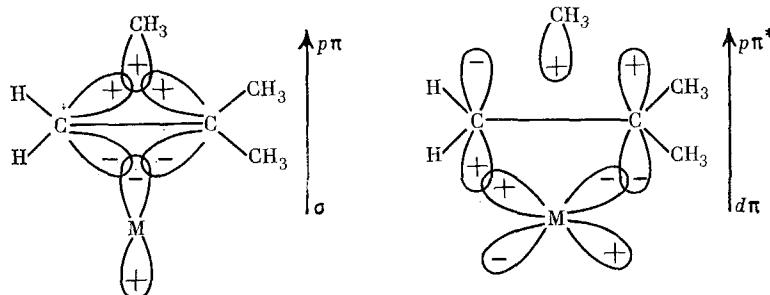
Один из плодотворных методов исследования механизмов реакций — изучение превращений модельных углеводородов (термин «модельные углеводороды» трактуется здесь в широком смысле). С их помощью исследователь может осуществить выбор между несколькими альтернативными механизмами реакции или оценить вклад различных механизмов в общий процесс. В качестве модельных могут применяться углеводороды, имеющие какую-либо характерную особенность строения углеродного скелета, например положение заместителей, наличие четвертичного углеродного атома или изотопной метки. В большинстве случаев сложность синтеза таких углеводородов компенсируется легкостью интерпретации экспериментальных данных и возможностью наблюдения тонких особенностей протекания реакций.

Так, применение в качестве модельного углеводорода неопентана позволило ввести понятие об 1,3-диадсорбции при изомеризации по механизму сдвига связи (механизм Андерсона). Авторы работ [88—90] показали легкость изомеризации на платине (при 160—300°C) и палладии (при 200—300°C) ряда полициклических углеводородов, для которых невозможно или затруднено образование 1,3-диадсорбированных промежуточных частиц. Например, адсорбция димера адамантана при изомеризации может происходить с отрывом только одного атома водорода. На это также указывают и данные обмена D₂ с этим углеводородом.

Для объяснения закономерностей изомеризации полициклических углеводородов был предложен [90, 91] следующий механизм (далее называемый механизмом Руни), для простоты рассмотренный на примере неопентана:



В переходном состоянии (T) заполненная $p\pi$ -орбиталь углеводородной частицы перекрываеться с σ -орбиталью металла. Одновременно $d\pi$ -орбиталь металла перекрываеться со свободной разрыхляющей $p\pi$ -орбиталью углеводородного фрагмента:

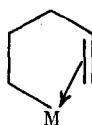


Электронодефицитный характер $p\pi$ -орбитали объясняет некоторое сходство данного механизма с карбоний-ионным механизмом изомеризации. Характер связывания в переходном состоянии (T) напоминает связывание в металл-олефиновых комплексах. В согласии с этим платина, которая образует более сильные связи металл-олефин, является луч-

шим катализатором изомеризации по механизму сдвига связи, чем палладий. Аналогично большая селективность грани Pt(111) по сравнению с другими гранями платины в изомеризации [53] объясняется не лучшей адсорбцией углеводорода на этой грани, а тем, что грань Pt(111) не имеет сродства к образованию сильной связи углеводорода с поверхностью, что необходимо для гидрогенолиза [6]. Отметим, что переходное состояние (T) не может быть общим в реакциях изомеризации и гидрогенолиза алканов [91], в отличие от механизма Андерсона, согласно которому в указанных двух реакциях образуются одинаковые промежуточные частицы. Обратим внимание на сходство механизма Руни с рассмотренным ранее механизмом реакции дегидроизомеризации алкилцикlopентанов на платине (см. схему (1)).

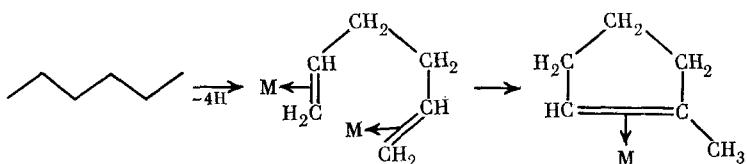
При изомеризации неопентана на Pt-пленке в присутствии D₂ образуется заметное количество монодейтерированного изопентана [92], что, по мнению авторов, подтверждает образование промежуточных адсорбированных алкильных частиц в реакции изомеризации.

Ранее указывалось, что важную роль в C₅-дегидроциклизации и скелетной изомеризации алканов могут играть промежуточные частицы типа



Такую возможность подтверждают и результаты рассмотрения C₅-дегидроциклизации с позиций закономерностей электроциклических реакций [93].

Сравнительное изучение превращений ряда гексенов, гексадиенов, гексатриена-1,3,5 и n-гексана в токе водорода и гелия на Pt/Al₂O₃-катализаторе [26] и в смеси этих газов (20% H₂) на платиновой черни [94] показало, что выходы C₅-циклических углеводородов наибольшие в случае исходного гексадиена-1,5. При этом количество образующегося метилцикlopентена-1 возрастает с падением дегидрирующей активности катализатора. На основании перечисленных фактов был предложен [94] следующий механизм циклизации:

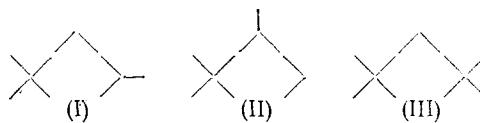


Однако следует учитывать, что наряду с процессами образования пятичлененного кольца интенсивно протекают и другие процессы: скелетная изомеризация, сдвиг двойной связи, ароматизация и процессы дегидрирования, гидрокрекинг. Таким образом, небольшие изменения выходов C₅-циклических продуктов в зависимости от природы исходного углеводорода могут быть связаны с изменением вклада различных реакций в общий процесс превращения, в особенности в случае, если замыкание пятичлененного кольца является лимитирующей стадией.

Для изучения роли олефинов в реакции C₅-дегидроциклизации алканов были проведены опыты с последовательным пропусканием над Pt/C-катализатором алкана, алкена и затем снова алкана [27, 95]. В отсутствие тока H₂ было показано различное влияние замены исходного углеводорода на C₅- и C₆-дегидроциклизацию: в последнем случае введение в зону реакции олефина вместо алкана увеличивало выход ароматического углеводорода, в то время как выход алкилцикlopентанов уменьшался. Эти факты указывают на определенные отличия C₅- и C₆-дегидроциклизаций; первая в изученных условиях на Pt/C протекает главным образом прямым путем, минуя стадию олефинообразования.

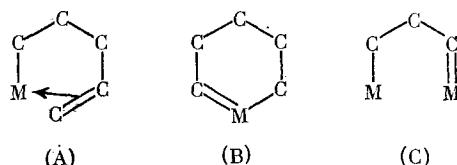
В более жестких условиях и в присутствии бифункциональных катализаторов [26, 96–98] реакция может протекать и по-иному, например двумя независимыми путями: через промежуточное образование олефинов и путем прямого замыкания пятичленного кольца. Количественные данные о соотношении этих двух маршрутов были получены при использовании кинетического изотопного метода [97, 99]; обнаружено, что соотношение указанных маршрутов меняется в зависимости от температуры опыта и природы катализатора. Следует отметить, что строгое применение кинетического изотопного метода для установления промежуточных продуктов реакции возможно лишь при наличии адсорбционно-десорбционного равновесия между поверхностными частицами и соответствующими соединениями в газовой фазе; однако это не всегда достигается [25].

В работе [100] использован другой подход для изучения возможности промежуточного образования в процессе C₅-ДГЦ алканов π-адсорбированных α-олефинов: были исследованы превращения 2,2,4-три-метил- (I), 2, 2,3-триметил- (II) и 2, 2, 4, 4-тетраметилпентанов (III) на пленках платины и палладия

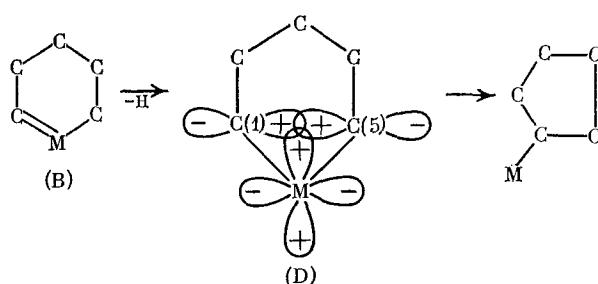


На платине C₅-дегидроциклизация этих углеводородов — основной процесс, причем скорости циклизации соединений (I), (II) и (III) относятся как 1,2 : 1,2 : 1,0. В присутствии палладия соединение (II) циклизуется на порядок быстрее, чем (I), и на два порядка быстрее, чем (III), причем C₅-дегидроциклизация этих углеводородов не является основным процессом. В более ранней работе [101] на катализаторе 20% Pt/C получены близкие результаты: в одних и тех же условиях выход циклического продукта из (I) составляет 14%, а из (III) — 21. Однако в [101] не делается никаких выводов о механизме реакции.

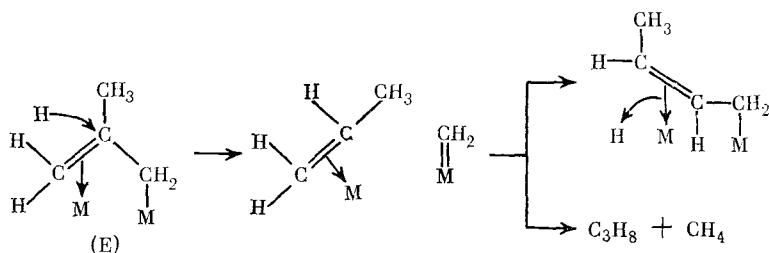
Данные работы [100] позволили предположить, что на платине циклизация протекает через промежуточное образование частиц (B), но не (A), в то время как на палладии циклизации подвергаются частицы (A).



Циклизация через состояние (B) может происходить путем простого *cis*-лигандного включения; в результате образуется адсорбированный цикlopентан. Альтернативным путем (возможно, более выгодным) является образование состояния (D), в котором 2p-орбитали атомов C(1) и C(5) и d-орбиталь атома металла образуют заполненную связывающую, две пустых несвязывающих и разрыхляющую молекулярные орбитали.

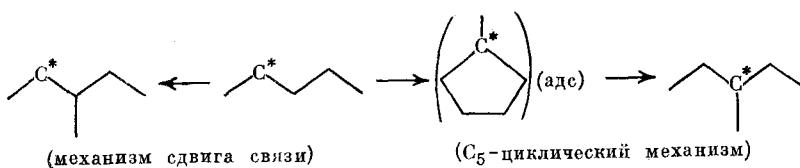


Такой механизм циклизации на платине (через образование состояний (В) или (Д)) аналогичен механизму скелетной изомеризации посредством сдвига связи через образование (С). Промежуточные продукты типа (С) не описывают особенностей изомеризации на палладии. В последнем случае предлагается [100] следующий механизм изомеризации и гидрогенолиза с участием адсорбированного водорода:



Необходимость образования промежуточного продукта типа (Е) позволяет объяснить трудность протекания изомеризации на палладии с участием четвертичного атома. Так, расширение кольца 1,1,3- trimетилцикlopентана на палладии происходит за счет третичного С-атома, в то время как на платине — за счет четвертичного [13]. Неопентан легко изомеризуется на платине, в то время как на палладии в обычных условиях эта реакция не происходит [47].

Использование масс-спектрометрии для определения положения ¹³C в меченых углеводородах [5] позволило применить последние для изучения механизмов каталитических реакций. Так, в случае ¹³C-меченого 2-метилпентана-2 удается разграничить механизм сдвига связи и C₅-циклический механизм изомеризации:



Превращения изомерных гексанов, меченых ¹³C, были изучены на катализаторах 0,2% Pt/Al₂O₃ [102] и 10% Pt/Al₂O₃ [103], а также на платиновой пленке [104] в токе водорода. Распределение метки в продуктах показывает, что изомеризация на катализаторе Pt/Al₂O₃, содержащем 0,2% Pt, протекает в основном по C₅-циклическому механизму; на Pt/Al₂O₃ с 10%-ным содержанием Pt и на платиновой пленке существенный вклад в процесс изомеризации вносит механизм сдвига связи. Оказалось, что в адсорбированной фазе в молекуле могут происходить несколько последовательных перегруппировок, число которых больше в случае 10% Pt/Al₂O₃ и платиновой пленки, чем в случае 0,2% Pt/Al₂O₃. При этом не только содержание (и дисперсность) платины в катализаторе, но, по-видимому, и парциальное давление водорода оказывает влияние на число перегруппировок в адсорбированной фазе, однако авторы не исследуют действия этого фактора. К сожалению, в [102, 103] не приводятся данные о соотношении водород/углеводород; лишь на основании более поздних работ (например, [105]) можно сделать вывод, что в работах [103, 104] оно было невелико.

Рассмотренные выше примеры показывают большую эффективность изучения превращений модельных углеводородов, геометрия которых позволяет осуществить выбор между возможными механизмами реакции. Однако распространение полученных выводов на более широкий круг исходных реагентов всегда требует некоторой осторожности, поскольку не исключено, что именно геометрия молекулы (например, стереохимические ограничения) препятствуют протеканию реакции по альтернативному маршруту. При снятии геометрических ограничений такой маршрут становится вполне возможным. С этих позиций перспек-

тивно применение меченых соединений, которые позволяют определять соотношение различных маршрутов реакции, не влияя на ее ход. В ряде случаев изучение положения метки ^{13}C в продуктах реакции позволяет определить лимитирующую стадию реакции.

IV. ВЛИЯНИЕ ВОДОРОДА НА ПРОТЕКАНИЕ РЕАКЦИЙ ДЕГИДРОЦИКЛИЗАЦИИ И ИЗОМЕРИЗАЦИИ АЛКАНОВ. КИНЕТИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

Выяснение роли водорода в реакциях гидрогенолиза алкилциклогептанов, дегидроциклизации и скелетной изомеризации алканов проводилось как в самостоятельных исследованиях, так и в рамках кинетических работ. Если в первой из названных реакций водород является непосредственным участником, то в C_5 -дегидроциклизации и в скелетной изомеризации он выступает как астехиометрический компонент [106]. Изучение роли водорода в этих реакциях позволило выявить некоторые дополнительные детали механизма их протекания.

Характерная особенность влияния водорода на катализитические превращения углеводородов в присутствии платиновых катализаторов — наличие максимума на графике зависимости скорости реакции (выхода продуктов реакции) от парциального давления водорода при варьировании p_{H_2} в достаточно широких пределах. Такие зависимости наблюдались для реакций дегидроциклизации и скелетной изомеризации C_6 -углеводородов на Pt-черни [107—112], на катализаторе Pt/C [113] и бифункциональных Pt/ Al_2O_3 и Pt-Re/ Al_2O_3 -F [114], для дегидроизомеризации метилцикlopентана [41], скелетной изомеризации n -гептана [115], а также некоторых алканов C_4 — C_6 [116—118] и для дегидроциклизации n -гептана [119] на бифункциональных алюмоплатиновых катализаторах.

Положение максимума в общем случае зависит от условий эксперимента: от используемого катализатора, типа рассматриваемой реакции, строения исходного углеводорода, температуры опыта и т. д. В качестве примера приведем данные наших работ [113, 114, 120], в которых изучено влияние концентрации водорода на C_5 -ДГЦ и скелетную изомеризацию алканов и алкенов на нанесенных Pt-катализаторах различной природы — платинированном угле, бифункциональных алюмоплатиновом и алюмоплатинорениевом катализаторах. Положение максимума различно для графиков зависимости выхода продуктов C_5 -ДГЦ и продуктов скелетной изомеризации алканов от парциального давления водорода. В случае C_5 -ДГЦ координаты максимума мало зависят от температуры проведения реакции и строения исходного алкана. Оптимальная концентрация H_2 для протекания скелетной изомеризации алканов зависит от их строения: в случае более разветвленного углеводорода максимум расположен в области больших концентраций H_2 . Уменьшение температуры приводит к смещению положения максимума в область меньших концентраций H_2 , что указывает на важную роль поверхностного водорода в реакции скелетной изомеризации (концентрация последнего растет с понижением температуры). Отметим близкий характер зависимостей, полученных при превращениях 3-метилпентана и 3-метилпентена-2 на Pt/C. Это свидетельствует о том, что образование метилцикlopентана из алкана и алкена в присутствии H_2 осуществляется, по-видимому, через сходные промежуточные стадии.

Отметим, что C_5 -циклические продукты как из алканов, так и из олефинов и диенов образуются только в присутствии водорода [94, 107, 108]. В присутствии платиновой черни скелетная изомеризация алканов в H_2 осуществляется как по C_5 -циклическому механизму, так и по механизму сдвига связи. В отсутствие водорода изомеризация может протекать лишь по механизму сдвига связи [109]; реакция C_6 -ДГЦ n -гексана на Pt-черни [107] и Pt/ Al_2O_3 [79] в отличие от C_5 -ДГЦ с заметной скоростью протекает и в токе гелия. Однако в [119] указыва-

ется, что в условиях риформинга скорость ароматизации κ -гентана на $\text{Pt}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в отсутствие водорода практически равна нулю.

Сравнительное изучение влияния парциального давления водорода на C_5 -циклизацию и скелетную изомеризацию 3-метилпентана и 3-метилпентенов на платиновой черни позволило авторам работы [121] предположить существование двух различных механизмов образования C_5 -кольца. При низкой концентрации водорода циклизация, по мнению авторов [121], происходит через промежуточное образование сильно дегидрированных частиц (например, типа алкенильных). При более высоких давлениях циклизация осуществляется по «двуцентровому» механизму, через образование промежуточных полугидрированных продуктов, которые, по-видимому, «слабо» адсорбированы на платиновых центрах, тогда как образование новой C—C-связи происходит в результате взаимодействия концевых атомов углеродной цепи с другими платиновыми центрами. На существование «двуцентрового» механизма C_5 -дегидроциклизации могут указывать следующие факты: близость характера превращений 3-метилпентана и 3-метилпентенов в этих условиях (причем различия в реакционной способности *цис*- и *транс*-3-метилпентена-2 отсутствуют), пропорциональность скорости циклизации и гидрирующей активности катализатора [121], а также данные по дезактивации платиновой черни под действием углеводорода [122].

В работе [111] предпринята попытка описать кинетику изомеризации 3-метилпентана на платиновой черни в статической системе. Кинетическое уравнение, полученное для «двуцентрового» механизма изомеризации, качественно хорошо описывает характер влияния водорода на скорость реакции, однако авторы [111] не дают полной стадийной схемы реакции и не проводят математической обработки результатов эксперимента.

Рассмотренные данные показывают, что в зависимости от условий эксперимента и катализатора водород оказывает промотирующее или тормозящее действие на протекание реакций углеводородов. Это связано с различными функциями, осуществляемыми водородом на поверхности металлических катализаторов. Отметим наиболее важные из них, которые обсуждаются в цитированных выше работах.

При низких парциальных давлениях H_2 на Pt-катализаторах протекают процессы интенсивного дегидрирования, приводящие к образованию прочно адсорбированных углеводородных фрагментов на поверхности. Водород, подавляя указанный процесс, тем самым увеличивает работающую поверхность катализатора, что приводит к ускорению реакций. С другой стороны, водород способствует десорбционному вытеснению продуктов реакций углеводородов.

При достаточно высоких парциальных давлениях водорода вследствие конкурентного характера адсорбции водорода и углеводорода происходит подавление хемосорбции углеводорода. Водород препятствует также и диссоциации исходного углеводорода на поверхности. Это приводит к торможению реакций. В целом при широком варьировании значений p_{H_2} рассмотренные причины приводят к появлению максимумов на кривых зависимостей выходов продуктов реакций от p_{H_2} .

Не исключено, что при различных степенях заполнения водородом поверхности катализатора может меняться лимитирующая стадия и механизм реакций. Так, на Pt/C , по нашим данным [113], скелетная изомеризация протекает по C_5 -циклическому механизму во всем изученном интервале концентраций водорода. В присутствии бифункциональных катализаторов [114] относительный вклад различных механизмов зависит от парциального давления водорода и кислотности катализатора. При высоких парциальных давлениях водорода доминирует C_5 -циклический механизм изомеризации, а при сравнительно низких существенный вклад вносит другой маршрут, по-видимому, с участием кислотных центров катализатора.

Принципиально важна возможность участия водорода в качестве астехиометрического компонента при протекании реакций углеводоро-

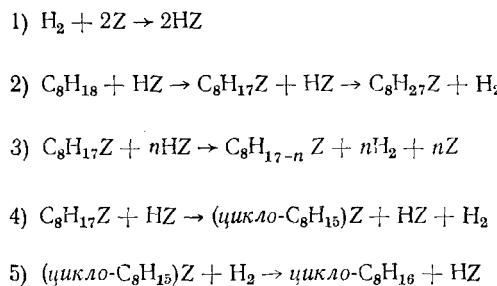
дов. При этом его роль может сводиться не только к влиянию на адсорбционно-десорбционные стадии. В работах [96, 98] предполагается, что водород не только способствует удалению прочно адсорбированных углеродсодержащих частиц, но и непосредственно участвует в самой реакции C_5 -дегидроциклизации алканов. В наших исследованиях эти взгляды получили дальнейшее развитие [113, 114, 120, 123].

Новые данные о роли водорода в реакции C_5 -ДГЦ алканов в присутствии Pt/C получены в [120, 123] при изучении кинетики C_5 -ДГЦ изооктана. Было показано, что в изученном интервале парциальных давлений реагентов протекание реакции C_5 -ДГЦ ускоряется водородом и тормозится 1, 1, 3-триметилцикlopентаном. Нами предложено следующее кинетическое уравнение:

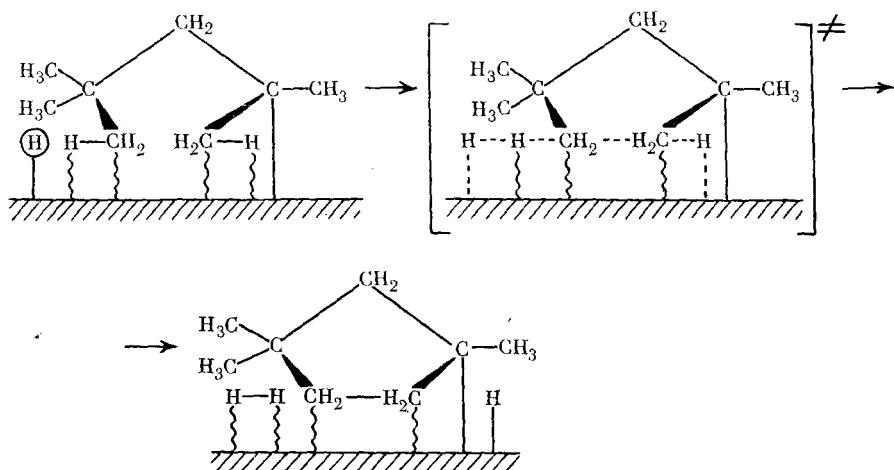
$$r = (kp_A - k'p_B p_{H_2}) / \left[\frac{p_A}{p_H^{0.5}} + A_1 \frac{p_B}{p_{H_2}^{0.5}} + A_2 p_H^{0.5} + A_3 p_A \left(\frac{A_4}{p_{H_2}} \right)^{0.5(n+1)} \right]$$

где r — скорость реакции, p_A , p_B и p_{H_2} — текущие парциальные давления изооктана, 1, 1, 3-триметилцикlopентана и водорода соответственно; k , k' , A_1 , A_2 , A_3 и n — константы, физический смысл которых обсужден в [123]. Анализ этого уравнения с использованием указанных в [123] численных значений констант позволяет предсказать появление максимума на кривой зависимости скорости реакции от парциального давления водорода при широком варьировании p_{H_2} . Положение максимума зависит от прочности поверхностных углеродсодержащих соединений: с ее увеличением максимум будет смещаться в сторону больших p_{H_2} .

Важным фактом, обнаруженным в [120], является возникновение в реакции C_5 -ДГЦ изооктана на Pt/C кинетического изотопного эффекта при замене водорода на дейтерий. Кинетический изотопный эффект, $r_{D}/r_H = 2$, свидетельствует об участии водорода в медленных стадиях реакции C_5 -ДГЦ. В этих же условиях скорость обмена дейтерия с водородом в изооктане значительно превышала скорость C_5 -ДГЦ. Это указывает на то, что стадию адсорбции, по-видимому, следует считать быстрой. Совокупность полученных данных позволила нам описать реакцию C_5 -ДГЦ следующей стадийной схемой [123]:



Здесь Z обозначает место на поверхности платины. В стадии 2 предполагается диссоциативная адсорбция исходного углеводорода при взаимодействии его с поверхностным водородом с одновременным выделением молекулярного водорода. Образующийся фрагмент $C_8H_{17}Z$ может подвергаться дальнейшей диссоциации (стадия 3). Этот путь, по-видимому, не приводит к образованию продуктов C_5 -ДГЦ в изучаемых условиях, однако стадия 3 объясняет множественный обмен дейтерия с водородом высших алканов и некоторые особенности поведения катализатора Pt/C при $p_{H_2} < 0.4$ атм. Стадия 4 описывает циклизацию фрагмента $C_8H_{17}Z$. Образование C_5 -цикла на поверхности можно представить следующим образом:



Здесь сплошными линиями обозначены хемосорбционные связи с поверхностью, волнистые линии указывают на топографию расположения атомов у поверхности, точечным пунктиром показано перераспределение связей в ассоциативном переходном состоянии.

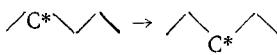
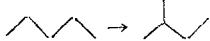
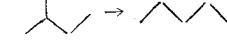
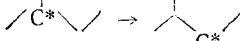
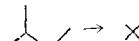
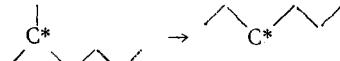
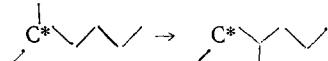
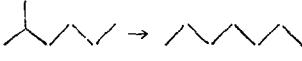
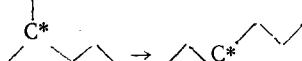
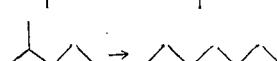
Таким образом, хемосорбированный на катализаторе водород реагирует с поверхностным фрагментом C_5H_7Z с образованием переходного состояния, в котором одновременно с разрыванием связи $H-C$ под действием активированной частицы водорода (она обведена кружком) происходит образование связи $C-C$ в углеводороде. Образующееся циклическое поверхностное соединение реагирует с молекулярным водородом в стадии 5 обсуждаемой схемы с образованием конечного продукта реакции и адсорбированного водорода. Согласно развиваемым взглядам, адсорбция и циклизация происходят на разных, но достаточно близко расположенных центрах поверхности катализатора.

Стадия 1 в исследованном температурном интервале ($280-325^\circ C$) является быстрой. Стадии 2 и 3 также можно считать быстрыми, поскольку скорость изотопного обменадейтерия с углеводородом значительно выше, чем скорость реакции C_5 -ДГЦ. Равным образом стадию 5 следует считать быстрой, так как иначе невозможно объяснить наблюдаемое торможение реакции ее продуктом. Остается предположить, что медленной стадией в приведенной выше схеме является стадия 4, что согласуется с ускорением реакции при увеличении концентрации водорода и наличием кинетического изотопного эффекта при замене H_2 на D_2 .

Таким образом, результаты исследования влияния водорода на реакцию C_5 -ДГЦ алканов могут быть интерпретированы на основании рассмотренной стадийной схемы и приведенного выше уравнения. Другие возможные схемы C_5 -ДГЦ, предлагавшиеся в литературе, находятся в худшем соответствии с опытными данными. Отметим, однако, что осуществление реакции C_5 -ДГЦ в иных условиях (например, на высокодисперсных катализаторах, при более высоких температурах или при недостатке водорода) может привести к изменению механизма в целом. На основании рассмотренной выше схемы легко составить стадийную схему для реакции скелетной изомеризации алканов по C_5 -циклическому механизму и вывести кинетическое уравнение, которое, как и для реакции C_5 -ДГЦ алканов, позволяет описать появление максимумов на кривых зависимости выходов скелетных изомеров от парциального давления водорода.

Ранее было показано [124, 125], что энергия активации C_5 -дегидроциклизации алканов на платинированном угле практически не зависит от строения углеводорода и составляет 83,7 кДж/моль (даные были получены в условиях протекания реакции по нулевому порядку). Для алкилбензолов эта величина возрастает на 31,4 кДж/моль.

Энергия активации, кДж/моль, и кинетические порядки по водороду (*b*) для реакций изомеризации различных C₅- и C₇-алканов на алюмоплатиновом катализаторе (по данным [105])

Номер	Реакция	<i>E_a</i>	<i>b</i>
1		297,3±6,3	-3,4
2		231,5±6,3	-1,8
3		244,3±6,3	-2,3
4		189,7	-4,9
5		188,4	-1,65
Номер	Реакция	<i>b</i>	
6		0,9±0,2	
7		1,8±0,2	
8		0,2±0,2	
9		0,8±0,4	
10		1,4±0,4	
11		0,7±0,4	

Примечание. Показан скелет молекулы и положение метки ¹³C. Для реакций (1), (6), (9) и (10) механизм C₅-циклический, для остальных — сдвиг связи.

Для изомеризации *n*- и изобутана на платиновой черни найдены [126] отрицательные формальные порядки по водороду, а также величины кажущихся энергий активации (соответственно 100 и 121 кДж/моль).

Кинетические исследования реакции изомеризации алканов немногочисленны; большая их часть [116—118, 127—131] выполнена на промышленных алюмоплатиновых бифункциональных катализаторах риформинга. При анализе кинетических закономерностей медленной стадией обычно считается стадия изомеризации на кислотных центрах катализатора; кинетические уравнения характеризуются отрицательными или нулевыми порядками скорости реакции по водороду. В [128] учтено также влияние отравления катализатора коксом на скорость изомеризации.

При изучении изомеризации пентана на алюмоплатиновом катализаторе проточно-циркуляционным методом авторы [130, 131] наблюдали обратный кинетический азотопный эффект при замене водорода на дейтерий. Скорость реакции характеризовалась положительным порядком

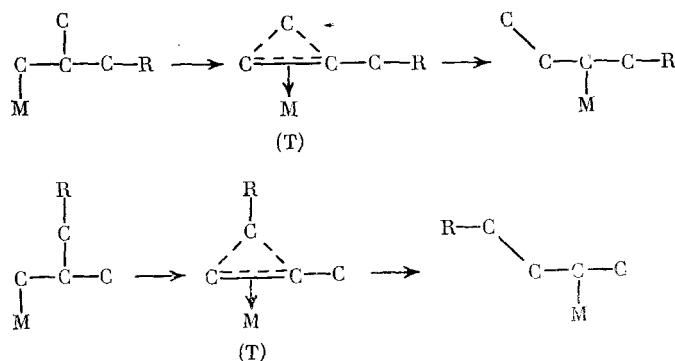
по водороду, равным 0,5, причем скорость обмена дейтерия в пентане в этих условиях выше скорости изомеризации. Указанные факты позволили предположить, что водород участвует в медленной стадии реакции — изомеризации адсорбированных фрагментов на кислотных центрах катализатора.

Интересные исследования реакции изомеризации, в частности C_5 -дегидроциклизации алканов на алюмоплатиновых катализаторах в условиях монофункционального катализа, проведены в последние годы Го с сотр. [132]. Отметим плодотворность примененного авторами подхода, который сочетал кинетические исследования с использованием метода меченых (^{13}C) молекул для реакций группы алканов состава C_5-C_7 на платиновых катализаторах различной дисперсности. Так как изменение положения метки ^{13}C в продуктах изомеризации всегда удавалось предсказать как результат только одной перегруппировки (по C_5 -циклическому механизму или по механизму сдвига связи) адсорбированного фрагмента на поверхности, то предполагалось, что лимитирующая стадия — скелетная перегруппировка на поверхности катализатора, а стадии адсорбции — десорбции являлись быстрыми. В таблице приведены кажущиеся энергии активации и формальные порядки скоростей реакции по водороду по данным работы [105]. Для C_6 -алканов указывалось только, что порядки по водороду в реакции изомеризации отрицательны [132].

Согласно анализу автора работы [133], отрицательный порядок реакции по водороду, равный b , означает, что исходный углеводород диссоциативно адсорбируется с отрывом минимум 2 b атомов водорода. Для объяснения высоких отрицательных порядков по водороду в реакции изомеризации пентана (таблица) необходимо предположить сильное дегидрирование исходной молекулы углеводорода, что в условиях избытка водорода кажется маловероятным. На этом основании предпочтение было отдано [105, 134] так называемому реакционному механизму, в котором используется модель адсорбции Френе [135, 136]. В рамках последней рассматривается конкурентная адсорбция водорода и алкана на одних и тех же активных центрах катализатора, причем водород занимает один такой центр поверхности, а углеводород — группу (ансамбль) из нескольких центров.

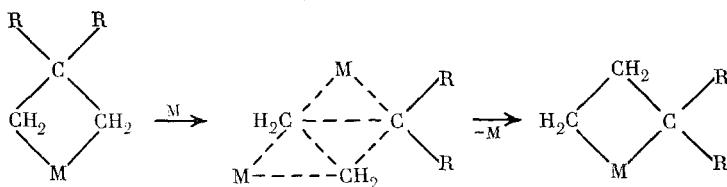
В работе [105] показано, что при диссоциации алкана по «реакционному» механизму порядок реакции по водороду b соответствует отрыву только b атомов водорода; кроме того, найдены сравнительно простые объяснения положительному порядку по водороду при изомеризации C_7 -алканов, а также закономерностям изменения селективности изомеризации с изменением концентрации H_2 в системе. В целом использование модели Френе для интерпретации кинетических данных кажется нам весьма плодотворным, однако количественная проверка полученных на основе «реакционного» механизма кинетических уравнений затруднена, поскольку требует знания изотермы адсорбции алкана в присутствии водорода, что само по себе — достаточно сложная экспериментальная задача.

На основании кинетических данных (таблица) в [132] предлагается разделить реакции изомеризации по механизму сдвига связи на две группы: реакцию «удлинения цепи» (например, изомеризация изопентана в пентан и обратная ей) и реакцию «метильного сдвига». Они имеют различные энергии активации, формальные порядки по водороду, а также проявляют характерные для каждой группы зависимости изменения относительной скорости изомеризации по различным направлениям от структуры исходного углеводорода для реакций гомологов C_5-C_7 -алканов (так называемые структурные эффекты) [134, 137, 138]. Предполагается, что механизмы этих двух реакций изомеризации различны. Закономерности реакции «удлинения цепи» наилучшим образом описываются механизмом Руни:

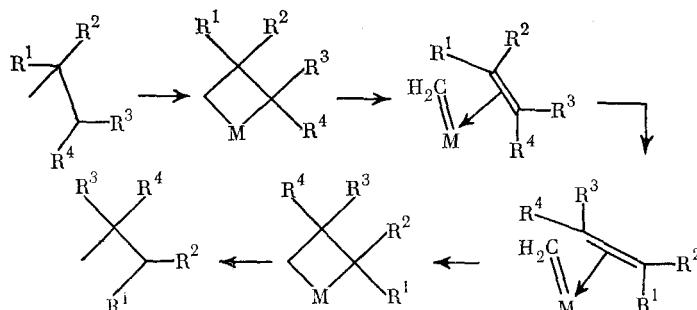


Так, на основании анализа стабилизации переходного состояния (Т) удалось [137] объяснить характер изменения соотношения приведенных выше направлений реакций при изомеризации алканов с различными алкильными заместителями.

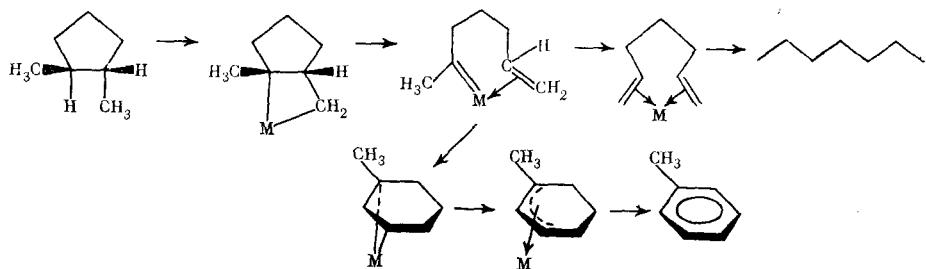
Для объяснения закономерностей реакции «метильного (алкильного) сдвига» были предложены два новых механизма, поскольку ранее рассматривавшиеся механизмы изомеризации посредством сдвига связи не отвечали всей совокупности полученных данных [138, 139]. В более ранней работе [105] предполагается, что изомеризация происходит через промежуточное образование метилциклобутановых частиц и квазициклический пропановый интермедиат, лежащий почти плоско на поверхности катализатора:



Альтернативная концепция находится в лучшем соответствии с химией координационных соединений и заключается в обратимой дисмутации метилциклобутана в металлокарбен и π -адсорбированный олефин [138, 139].

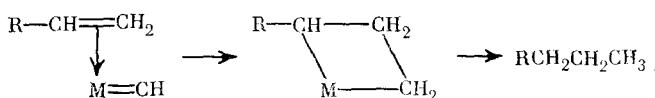


Особенность этого механизма в том, что для его осуществления требуется свободное вращение олефина вокруг связи с металлом. Введение алкильных заместителей большого объема затрудняет вращение; это позволило объяснить различия в скоростях изомеризации различных меченых ^{13}C гептанов. Предполагается, что гидрогенолиз циклопентанового кольца также может происходить по аналогичному механизму [139], одному из вариантов частично селективного механизма гидрогенолиза:



Данный механизм позволил объяснить некоторые особенности гидрогенолиза 1,2-диметилцикlopентана, а также C_5 - и C_6 -дегидроциклизации меченные ^{13}C гептанов [138, 139].

Хотя металлциклобутановый механизм хорошо объясняет основные закономерности гидрогенолиза алканов, недавно он был подвергнут критике с несколько неожиданной стороны. Кларк, Руни и сотр. [86, 140] наблюдали реакцию гомологизации алканов на пленках различных металлов (W, Pd, Pt, Rh, Ru, Nb, Mo) и обосновали следующий механизм:



(обратный по отношению к рассмотренному выше механизму гидрогенолиза алканов). Оказалось, что платина мало активна в реакции гомологизации, хотя является одним из активных металлов в изомеризации углеводородов по механизму сдвига связи. Наоборот, вольфрам мало активен в изомеризации и наиболее активен среди изученных металлов в гомологизации алканов. Это указывает, что механизм изомеризации посредством обратимой дисмутации металлокарбена и олефина не может иметь существенного значения на платиновых катализаторах. По мнению авторов [86, 140], основным механизмом изомеризации посредством сдвига связи на платине является механизм Руни — т. е. реакция протекает через образование адсорбированных частиц, аналогичных неклассическим карбониевым ионам. Для C_5 -дегидроциклизации на основании тех же данных предлагается механизм с участием α, ε -диадсорбированных частиц.

Механизмы изомеризации алканов в присутствии других металлов VIII группы исследованы существенно меньше, чем в присутствии платиновых катализаторов. В ряде случаев изучение закономерностей изомеризации позволило предложить новые механизмы изомеризации. Так, для изомеризации метилпентанов на $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализаторе был постулирован концертный механизм через образование квазициклобутановых интермедиатов (механизм 1—3-этильного сдвига) [141].

V. ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КАТАЛИЗАТОРОВ НА МЕХАНИЗМ РЕАКЦИЙ ДЕГИДРОЦИКЛИЗАЦИИ И СКЕЛЕТНОЙ ИЗОМЕРИЗАЦИИ АЛКАНОВ

Структура металлических катализаторов (концентрация и дисперсность металла, ориентация граней кристаллов, а также природа носителя) существенным образом влияют на характер протекающих процессов. Так, в серии работ [142—146] по изучению кинетики различных реакций на монокристаллах металлов с одновременным определением структуры и состава поверхности методами дифракции медленных электронов и оже-спектроскопии показано, что скорость и селективность ряда реакций зависят от структуры исследуемой грани монокристаллов

платины. Например, в реакции дегидроциклизации *n*-гептана в толуол наиболее активны ступенчатые грани. При этом отмечается важная роль образования новый фазы (углеродсодержащего слоя) на поверхности катализатора в процессе реакции. Упорядоченный углеродсодержащий слой образующийся на ступенчатых гранях, мало влияет на реакцию дегидроциклизации *n*-гептана. На гладких гранях образуется неупорядоченный слой, что является одной из причин быстрой потери активности катализатором [146].

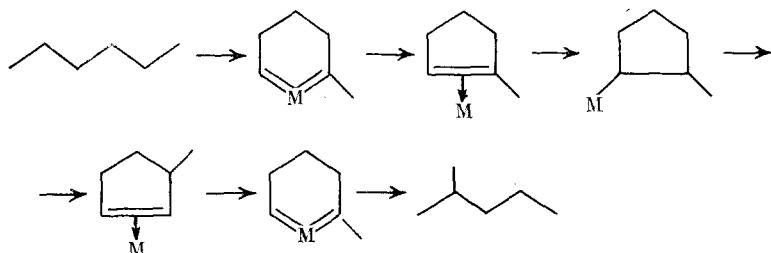
В более ранних работах интенсивно обсуждался вопрос о зависимости селективности гидрогенолиза метилциклопентана и изомеризации гексанов от дисперсности катализатора. В то время как в работах [45, 62, 147, 148] было показано влияние степени дисперсности нанесенного металла на селективность этих реакций, данные работ [14, 149] указывают на независимость селективности реакций от размера кристаллитов Pt (при их изменении в интервале 15—80 Å). Не останавливаясь подробно на этой дискуссии, обратим внимание на вывод [150] о том, что относительное количество различных центров определяется размером кристаллитов на ранних стадиях восстановления катализатора. Данный вывод подтверждается тем, что спекание одинаково восстановленных катализаторов не приводит к изменению селективности гидрогенолиза метилциклопентана по мере увеличения размера кристаллитов платины [103]. На основании этого заключения некоторые различия в результатах, полученных двумя рассмотренными выше группами исследователей, могут быть объяснены существенным различием в температуре восстановления использованных ими катализаторов. В целом можно считать установленным, что на высокодисперсных платиновых катализаторах, восстановленных в мягких условиях, преобладает неселективный C₅-циклический механизм изомеризации и гидрогенолиза. На низкодисперсном катализаторе гидрогенолиз C₅-цикла становится селективным, а изомеризация алканов в существенной мере протекает по механизму сдвига связи [102, 103, 151, 152].

Более подробные исследования на серии алюмоплатиновых катализаторов различной дисперсности показали [153—155], что общие скорости изомеризации гексанов и гидрогенолиза метилциклопентана не зависят от дисперсности, т. е. эти реакции структурно-нечувствительны в отношении скорости реакции, однако являются структурно-чувствительными относительно селективности. При этом были выявлены следующие закономерности. В реакции 2-метилпентан→3-метилпентан соотношение C₅-циклического механизма и механизма сдвига связей остается постоянным в довольно широком интервале размеров кристаллитов. Однако характер гидрогенолиза C₅-кольца меняется непрерывно от селективного к неселективному по мере уменьшения размеров кристаллитов.

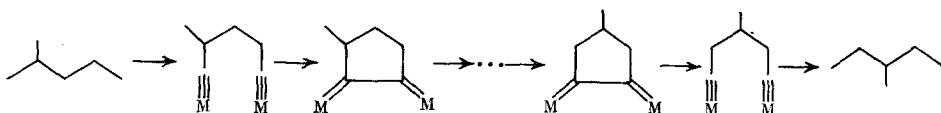
При уменьшении размеров кристаллитов ниже 20 Å происходят резкие изменения характера реакции. На таких катализаторах существенно падает селективность изомеризации неопентана по отношению к его гидрогенолизу [156]. Механизм гидрогенолиза пятичленного кольца становится полностью неселективным [153—155]. На очень малых частицах (менее 10 Å) изомеризации гексанов по механизму сдвига связи практически не происходит. Несколько другие данные получены в работе [157], где структурная чувствительность реакции изомеризации *n*-гексана связывается только с частицами размером менее 20 Å, на более крупных кристаллитах платины реакция структурно-нечувствительна.

Закономерности влияния размеров кристаллитов на механизм гидрогенолиза алкилциклопентанов позволили обосновать следующие схемы изомеризации по C₅-циклическому механизму с участием металлокарбенов и металлокарбинов в качестве промежуточных частиц [132, 155]:

- 1) неселективный механизм



2) селективный механизм



В работе [138] сделано дополнительное предположение, что оба механизма осуществляются через общий промежуточный продукт — α -адсорбированный олефин, который затем превращается в металлокарбен или металлодикарбен. Хотя последнее предположение позволило объяснить распределение продуктов C_5 -дегидроциклизации 3-метилгексана, однако оно внесло неясность относительно того, каким образом при тех же предположениях можно интерпретировать данные [100] о равенстве скоростей циклизации 2,2,4-три-, 2,2,2-три- и 2,2,4,4-тетраметилпентанов на платине.

Заметим, что ни металлокарбеновый, ни металлодикарбиновый механизмы гидрогенолиза алкилцикlopентанов не описывают гидрогенолиза четвертично-вторичных C—C-связей в цикlopентановом кольце. Однако недавно было показано [158], что на Pt/C может происходить расщепление четвертично-вторичной C—C-связи в *гем*-диметилцикlopентане.

Для осуществления селективного механизма гидрогенолиза цикlopентанов (и, следовательно, изомеризации алканов) в соответствии с рассмотренными схемами требуется больший ансамбль атомов платины, чем для неселективного, поэтому соотношение этих двух механизмов должен влиять геометрический фактор. Если предположить, что только реберные атомы кристаллитов платины способствуют образованию реакционноспособных частиц, то критический размер кристаллита для перехода от одного механизма к другому должен характеризоваться величиной $\sim 25 \text{ \AA}$. Это минимальный размер для кристаллита, который имеет два соседних реберных (но не угловых) атома платины [132].

Аналогичным образом уменьшение селективности изомеризации неопентана на высокодисперсных катализаторах связывается [156] с переходом от многоцентрового механизма сдвига связи (через образование 1,1,3-адсорбированных частиц) к одноцентровому механизму изомеризации (механизму Руни), который, однако, характеризуется меньшей скоростью.

Предполагается, что соотношение C_5 -циклического механизма изомеризации и механизма сдвига связи зависит в первую очередь от электронных факторов [155], которые могут иметь существенное значение для кристаллитов размером менее $10-15 \text{ \AA}$ [159] (второй критический размер кристаллитов). Таким образом, наличие двух критических размеров кристаллитов в реакциях изомеризации алканов и гидрогенолиза цикlopентанов — следствие действия геометрического и электронного факторов [132].

Некоторые дополнительные свидетельства влияния электронных и геометрических факторов на механизм изомеризации могут быть получены из сравнения [132] каталитического действия различных металлов одинаковой дисперсности (размер частиц 80 \AA). Так на $\text{Ir}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -катализаторе изомеризация происходит только по селективному C_5 -циклическому механизму [82], на $\text{Pd}/\text{Al}_2\text{O}_3$ — по неселективному C_5 -циклическому механизму с небольшим вкладом механизма сдвига связи [160],

а на Pt/Al₂O₃ — преимущественно по механизму сдвига связи с участием обоих C₅-циклических механизмов изомеризации. Однако необходимо отметить, что сравнение каталитического действия указанных катализаторов нельзя считать достаточно строгим: приведенные сведения о механизмах реакций относятся к различным температурам (температура проведения реакции может влиять на селективность процесса).

Некоторые особенности структурной чувствительности реакции изомеризации алканов позволили предположить [154] возможность миграции реакционноспособных адсорбированных частиц от центров адсорбции — десорбции к центрам реакции и обратно. Таким образом, механизм изомеризации в целом включает в себя: стадию адсорбции из газовой фазы молекулы алкана на грани кристалла платины с образованием слабо адсорбированной частицы; поверхностную миграцию с адсорбционного центра на реакционный центр, расположенный на поверхности металлической частицы; образование на реакционном центре сильно дегидрированных частиц; их скелетную перегруппировку и далее обратное гидрирование, поверхностную диффузию и десорбцию продуктов реакции. На основе анализа соотношения скоростей различных стадий в приведенной схеме, а также числа активных центров предложена классификация реакций по их структурной чувствительности. Однако в рамках работы [154] нельзя считать доказанной поверхностную диффузию углеводородных частиц. С другой стороны, при наличии избытка водорода кажется маловероятным образование сильно дегидрированных частиц типа металлокарбенов и металлодикарбинов. Это косвенно подтверждают данные работы [140], в которой показано, что плата мало активна в образовании карбеновых частиц.

Нельзя не упомянуть, хотя бы кратко, еще одного перспективного метода выяснения механизмов каталитических реакций на платиновых катализаторах — исследование превращений углеводородов на сплавах платины с металлами Iб группы, например золотом или медью (последние практически неактивны в рассматриваемых реакциях). Изменение концентрации платины в сплаве может приводить к изменению размера ансамблей платины, а также к изменению их электронных свойств. Геометрический и электронный факторы трудно (вероятно, даже невозмож но) разделить; однако во многих работах при варьировании состава сплава рассматривается только влияние геометрического фактора.

Изучение реакций углеводородов на нанесенных сплавах Pt—Au и Pt—Cu [161—165] позволило сделать следующие выводы. При высокой концентрации платины в сплаве реакции в основном происходят по многоцентровым механизмам: селективному C₅-циклическому механизму изомеризации, замыкания и раскрытия C₅-кольца и по механизму сдвига связи через промежуточное образование, например 1,1,3-адсорбированных частиц. Снижение концентрации платины в сплаве приводит к подавлению многоцентровых механизмов изомеризации, вследствие чего реакции протекают по неселективному C₅-циклическому механизму при небольшом вкладе в изомеризацию одноцентрового механизма сдвига связи (механизма Руни). Характер превращений углеводородов на сплавах с невысоким содержанием платины аналогичен закономерностям реакций на высокодисперсных платиновых катализаторах. На сильно разбавленных сплавах (с концентрацией платины несколько процентов) изомеризация алканов происходит только по одноцентровому механизму сдвига связи. Некоторые особенности реакций на платиновых сплавах объясняются [165] влиянием природы носителя и температуры термообработки на степень карбидизации поверхности сплава или топографию поверхности. Во всех случаях предполагается, что изомеризация по многоцентровым механизмам осуществляется с большими скоростями, чем по одноцентровым механизмам.

В ряде случаев существуют расхождения между экспериментальными данными, полученными различными группами исследователей [164, 165]. Особенности каталитического действия сплавов, по-видимому, нуждаются в дальнейшем изучении. Важность изучения реакций на

сплавах подтверждает также то, что впервые возможность C_5 -дегидроциклизации алканов в присутствии родиевых катализаторов была показана именно на сплавах родий — медь [56]. Более подробное изложение закономерностей реакций на сплавах выходит за рамки настоящего обзора; некоторые дополнительные сведения могут быть почерпнуты из обзоров [166—170].

* * *

В последние годы был достигнут существенный прогресс в понимании механизмов катализитических реакций углеводородов на металлах. Эти успехи связаны с применением в катализе модельных соединений, в частности меченых ^{13}C и ^{14}C , с тщательными кинетическими исследованиями. Важным вкладом в понимание механизмов рассмотренных выше реакций на металлсодержащих катализаторах, несомненно, является цикл исследований, связанный с участием в этих реакциях водорода (см. гл. IV). Принципиальное значение имеет серия работ по влиянию структуры металлических катализаторов на механизм различных реакций (гл. V).

Однако в большинстве случаев явно недостаточна информация о переходном состоянии в ключевых стадиях реакций углеводородов, не выяснены строение катализитических центров и взаимное расположение орбиталей поверхностных атомов металла и орбиталей реагирующих атомов адсорбированных молекул. Важной проблемой при исследовании механизма является изучение эффекта, возникающего при воздействии на поверхность металла реагентов и продуктов реакции в ходе ее протекания.

В настоящее время исследования с помощью комплекса новых физических методов, позволяющих получать информацию о геометрии адсорбированных молекулярных фрагментов и структуре наиболее активных участков поверхности металла, а также выяснение природы кластерных и лигандных эффектов вmono- и полиметаллических системах — наиболее важные направления в процессе установления механизма действия металлсодержащих катализаторов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Молдавский Б. Л., Камушер Г. Д. Докл. АН СССР, 1936, т. 1, с. 343.
2. Kasansky B. A., Plate A. F. Вег., 1936, S. 1862.
3. Каржев В. И., Северьянова М. Г., Сиова А. Н. Хим. тв. топлива, 1936, т. 7, с. 559.
4. Казанский Б. А., Либерман А. Л., Буланова Т. Ф., Алексанян В. Т., Стерин Х. Е. Докл. АН СССР, 1954, т. 95, с. 77.
5. Anderson J. R. Adv. Catalysis, 1973, v. 23, p. 1.
6. Clarke J. K. A., Rooney J. J. Ibid., 1976, v. 25, p. 125.
7. Жермен Дж. Катализитические превращения углеводородов. М.: Мир, 1972, с. 308.
8. Csicsery S. M. Adv. Catalysis, 1979, v. 28, p. 293.
9. Казанский Б. А. Исследования в области органического катализа. Избранные труды. М.: Наука, 1977, с. 693.
10. Козлов Н. С., Сеньков Г. М., Поликарпов В. А., Шишкин В. Р. Катализаторы риформинга. Минск: Наука и техника, 1976, с. 200.
11. Брагин О. В., Либерман А. Л. Превращения углеводородов на металлсодержащих катализаторах. М.: Химия, 1981, с. 264.
12. Казанский Б. А., Либерман А. Л., Лоза Г. В., Васина Т. В. Докл. АН СССР, 1959, т. 128, с. 1188.
13. Мюллер Дж., Го Ф. Г. IV Междунар. конгресс по катализу. Симпозиум «Механизм и кинетика сложных гетерогенных реакций». М.: ВИНИТИ, 1968, препринт 15.
14. Dautzenberg F. M., Platteeuw J. C. J. Catal., 1970, v. 19, p. 41.
15. Lester G. R. Ibid., 1969, v. 13, p. 187.
16. Davis B. H. Ibid., 1977, v. 46, p. 348.
17. Davis B. H. Ibid., 1973, v. 29, p. 398.
18. Брагин О. В., Хелковская-Сергеева Е. Г., Либерман А. Л. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1980, с. 2513.
19. Казанский Б. А., Либерман А. Л., Батуев И. И. Докл. АН СССР, 1948, т. 61, с. 67.
20. Davis B. H. J. Catal., 1971, v. 23, p. 340.
21. Иванькович Е. Ф., Козлов Н. С., Жиженко Г. А. Кинетика и катализ, 1977, т. 18, с. 265.

22. Paal Z., Tetenyi P. *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 1967, v. 54, p. 175.
23. Paal Z., Tetenyi P. *Ibid.*, 1968, v. 55, p. 273.
24. Paal Z., Tetenyi P. *Ibid.*, 1968, v. 58, p. 105.
25. Исагулянц Г. В., Грейш А. А., Коваленко Л. И., Рождественская Н. И., Розенгард М. И. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1980, с. 864.
26. Казанский Б. А., Фадеев В. С., Гостунская И. В. Там же, 1971, с. 677.
27. Либерман А. Л., Казанский Б. А. Кинетика и катализ, 1975, т. 16, с. 472.
28. Казанский Б. А., Гостунская И. В., Исагулянц Г. В., Розенгард М. И., Дубинский Ю. Г., Брюханов В. Г., Коваленко Л. И. Нефтехимия, 1975, т. 15, с. 512.
29. Pines H., Nogueira L. J. *Catal.*, 1981, v. 70, p. 391.
30. Nogueira L., Pines H. *Ibid.*, 1981, v. 70, p. 404.
31. Davis B. H., Venuto P. B. *Ibid.*, 1969, v. 15, p. 363.
32. Фомичев Ю. В., Гостунская И. В., Казанский Б. А. Докл. АН СССР, 1968, т. 180, с. 383.
33. Фомичев Ю. В., Гостунская И. В., Казанский Б. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1968, с. 1112.
34. Власов В. Г., Фомичев Ю. В., Казанский Б. А. Нефтехимия, 1970, т. 10, с. 821.
35. Власов В. Г., Фомичев Ю. В., Казанский Б. А. Там же, 1971, т. 11, с. 510.
36. Фомичев Ю. В., Гостунская И. В., Казанский Б. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1967, с. 1121.
37. Скляров А. В., Крылов О. В., Келке Дж. Кинетика и катализ, 1977, т. 18, с. 1487.
38. Walkow W., Genkin M. A., Sklyarow A. V., Volter J. Z. Phys. Chem., B. 258, S. 156.
39. Розанов В. В., Скляров А. В., Циммер Х., Паал З. В сб.: Механизм катализических реакций. Материалы III Всесоюзн. конф. Новосибирск: ИК СО АН СССР, 1982, с. 147.
40. Исагулянц Г. В., Брагин О. В., Грейш А. А., Либерман А. Л. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1976, с. 820.
41. Sinfelt J. H., Rohrer J. C. *J. Phys. Chem.*, 1961, v. 65, p. 978.
42. Sinfelt J. H., Rohrer J. C. *J. Chem. Eng. Data*, 1963, v. 8, p. 109.
43. Smith R. L., Naro P. A., Silvestri H. J. *J. Catal.*, 1971, v. 20, p. 359.
44. Исагулянц Г. В., Ряшенцева М. А., Дербенцов Ю. И., Миначев Х. М., Баландин А. А. Нефтехимия, 1965, т. 5, с. 507.
45. Barron Y., Maire G., Muller J. M., Gault F. G. *J. Catal.*, 1966, v. 5, p. 428.
46. Anderson J. R., Avery N. R. *Ibid.*, 1963, v. 2, p. 542.
47. Anderson J. R., Avery N. R. *Ibid.*, 1966, v. 5, p. 446.
48. Boudart M., Aldag A. W., Ptak L. D., Benson J. E. *Ibid.*, 1968, v. 11, p. 33.
49. Anderson J. R., Avery N. R. *Ibid.*, 1967, v. 7, p. 315.
50. Anderson J. R., Avery N. R. *Ibid.*, 1967, v. 8, p. 48.
51. Boudart M., Ptak L. D. *Ibid.*, 1970, v. 16, p. 90.
52. Karpinsky Z. *Nouv. J. Chim.*, 1980, v. 4, p. 561.
53. Barron Y., Cornet D., Maire G., Gault F. G. *J. Catal.*, 1963, v. 2, p. 152.
54. Либерман А. Л. Кинетика и катализ, 1964, т. 5, с. 128.
55. Либерман А. Л., Лоза Г. В., Мин-Нань Ч., Казанский Б. А. Докл. АН СССР, 1958, т. 120, с. 789.
56. Казанский Б. А. Каталитические превращения углеводородов. М.: Наука, 1968, с. 694.
57. Казанский Б. А. Исследования в области органического катализа. М.: Наука, 1977, с. 283.
58. Казанский Б. А. Успехи химии, 1948, т. 17, с. 641.
59. Брагин О. В., Олферьева Т. Г., Преображенский А. В., Либерман А. Л., Казанский Б. А. Докл. АН СССР, 1972, т. 202, с. 339.
60. Брагин О. В., Олферьева Т. Г., Казанская-Коперина А. В., Либерман А. Л. Кинетика и катализ, 1972, т. 13, с. 922.
61. Гольмалиев А. М., Левицкий И. И., Миначев Х. М., Станкевич И. В. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1972, с. 2475.
62. Maire G., Plouidy G., Prudhomme J. C., Gault F. G. *J. Catal.*, 1965, v. 4, p. 558.
63. Gault F. G. *Compt. rend.*, 1957, v. 245, p. 1620.
64. Gault F. G. *Ann. Chim.*, 1960, v. 5, p. 645.
65. Боганов А. М., Гольмалиев А. М., Левицкий И. И., Миначев Х. М., Станкевич И. В. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1973, с. 2257.
66. Левицкий И. И., Миначев Х. М., Удальцова Е. А. Там же, 1973, с. 2031.
67. Brandenberger S. G., Callender W. L., Meerbott W. K. *J. Catal.*, 1976, v. 42, p. 282.
68. Christoffel E. G., Robschläger K. H. *Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev.*, 1978, v. 17, p. 331.
69. Glassl H., Hayek K., Kramer R. *J. Catal.*, 1971, v. 68, p. 397.
70. Shephard F. E., Rooney J. J. *Ibid.*, 1964, v. 3, p. 129.
71. Казанский Б. А., Либерман А. Л., Платэ А. Ф. Докл. АН СССР, 1947, т. 57, с. 571.
72. Sarkany A., Gaal J., Toth L. VII Int. Congress on Catalysis, Tokyo, 1980. прегр. А-18.
73. Либерман А. Л., Брагин О. В., Казанский Б. А. Докл. АН СССР, 1964, т. 156, с. 1114.
74. Allinger N. L., Tribble M. T., Miller M. A., Wertz D. H. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1971, v. 93, p. 1632.
75. Kerr J. A. *Chem. Rev.*, 1966, v. 66, p. 465.
76. Брагин О. В., Либерман А. Л., Преображенский А. В., Казанский Б. А. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1967, с. 2260.

77. Брагин О. В., Олферьева Т. Г., Казанская-Коперина А. В., Либерман А. Л. Там же, 1971, с. 704.
78. Олферьева Т. Г., Брагин О. В., Либерман А. Л. Там же, 1970, с. 1517.
79. Фадеев В. С., Гостунская И. В., Казанский Б. А. Нефтехимия, 1971, т. 11, с. 366.
80. O'Cinneide A., Gault F. G. J. Catal., 1975, v. 37, p. 311.
81. Karpinsky Z., Clarke J. K. A. J. Chem. Soc.; Faraday Trans. I, 1975, v. 71, p. 2310.
82. Weisang F., Gault F. G. Chem. Commun., 1979, p. 519.
83. Брагин О. В., Фурман Д. Б., Волков Н. В., Хидекель М. Л., Лаврентьев И. Г. Кинетика и катализ, 1980, т. 21, с. 1351.
84. Зубова Л. Г., Усова Ю. Н., Кувшинов И. Н., Кузьмина Р. И. В сб.: Гетерогенный катализ. Материалы III Всесоюзн. конф. по механизму каталитических реакций. Новосибирск: ИК СО АН СССР, 1982, с. 154.
85. Carter J. L., Cusumano J., Sinfelt J. H. J. Catal., 1971, v. 20, p. 233.
86. Peter A., Clarke J. K. A. J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 1976, v. 72, p. 1201.
87. Платэ А. Ф., Эриванская Л. А. Нефтехимия, 1976, т. 16, с. 318.
88. Quinn H. A., Graham J. H., McKervey M. A., Rooney J. J. J. Catal., 1972, v. 26, p. 333.
89. McKervey M. A., Rooney J. J., Samman N. G. Ibid., 1973, v. 30, p. 330.
90. Burns W., McKervey M. A., Rooney J. J., Samman N. G., Collins J., Schleyer P. K., Osawa E. Chem. Commun., 1977, p. 95.
91. Rooney J. J. J. Catal., 1978, v. 58, p. 336.
92. Karpinsky Z., Gucci L. Chem. Commun., 1977, p. 563.
93. Исагулянц Г. В., Розенгарт М. И. Нефтехимия, 1978, т. 18, с. 161.
94. Paal Z., Tetenyi P. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 1972, v. 72, p. 227.
95. Олферьева Т. Г., Красавин С. А., Брагин О. В. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1981, с. 2518.
96. Брагин О. В., Товмасян В. Г., Гостунская И. В., Либерман А. Л. Там же, 1977, с. 1340.
97. Брагин О. В., Товмасян В. Г., Исагулянц Г. В., Грейши А. А., Коваленко Л. И., Либерман А. Л. Там же, 1977, с. 2041.
98. Брагин О. В., Преображенский А. В., Гостунская И. В., Товмасян В. Г., Либерман А. Л., Казанский Б. А. Там же, 1974, с. 2746.
99. Исагулянц Г. В., Брагин О. В., Грейши А. А., Либерман А. Л., Коваленко Л. И. Там же, 1978, с. 1554.
100. Muller J. M., Gault F. G. J. Catal., 1972, v. 24, p. 361.
101. Поздникова С. Г., Морозова О. Е., Петров Ал. А. Кинетика и катализ, 1971, т. 12, с. 1347.
102. Corolleur C., Corolleur S., Gault F. G. J. Catal., 1972, v. 24, p. 385.
103. Corolleur C., Tomanova D., Gault F. G. Ibid., 1972, v. 24, p. 401.
104. Muller J. M., Gault F. G. Proc. V Int. Congress on Catalysis (Miami-Beach, 1972). V. 1. Amsterdam: North-Holland Publ., 1973, paper 50, p. 743.
105. Garin F., Gault F. G. J. Amer. Chem. Soc., 1975, v. 97, p. 4466.
106. Эйдус Я. Т. Астехиометрические компоненты каталитических реакций. М.: Наука, 1975, с. 140.
107. Паал З., Тетени П. Докл. АН СССР, 1971, т. 201, с. 868.
108. Паал З., Тетени П. Там же, 1971, т. 201, с. 1119.
109. Paal Z., Tetenyi P. J. Catal., 1973, v. 29, p. 176.
110. Tetenyi P., Gucci L., Paal Z. Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 1979, v. 83, p. 37.
111. Paal Z., Matusek K., Tetenyi P. Ibid., 1977, v. 94, p. 119.
112. Bragin O. V., Karpinski Z., Matusek K., Paal Z., Tetenyi P. J. Catal., 1979, v. 56, p. 219.
113. Олферьева Т. Г., Красавин С. А., Брагин О. В. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1981, с. 605.
114. Красавин С. А., Брагин О. В. Там же, 1982, с. 1314.
115. Rohrer J. C., Hurwitz H., Sinfelt J. H. J. Phys. Chem., 1961, v. 65, p. 1458.
116. Бурсиан Н. Р., Волнухина Н. К. Ж. прикл. химии, 1965, т. 38, с. 2273.
117. Бурсиан Н. Р., Волнухина Н. К., Поляков А. А., Фукс Н. С. Химия и технология топлив и масел, 1972, № 10, с. 6.
118. Бурсиан Н. Р., Волнухина Н. К., Волков И. А., Поляков А. А. В сб.: Каталитические превращения парафиновых углеводородов. Л.: ВНИИнефтехим., 1976, с. 75.
119. Herrera C. E. These doot-ing. Univ. Poitiers, 1977. РЖХим, 1981, 4Б, 1462Д.
120. Брагин О. В., Красавин С. А., Либерман А. Л., Харсон М. С., Гудков Б. С., Киперман С. Л. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1980, с. 1946.
121. Paal Z., Dobrovolszky M., Tetenyi P. J. Catal., 1976, v. 45, p. 189.
122. Paal Z., Dobrovolszky M., Tetenyi P. Ibid., 1977, v. 46, p. 65.
123. Красавин С. А., Харсон М. С., Костюковский М. М., Брагин О. В., Киперман С. Л. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1982, с. 1231.
124. Либерман А. Л., Брагин О. В., Мин-Нань Ч., Казанский Б. А. Докл. АН СССР, 1959, т. 129, с. 578.
125. Брагин О. В., Либерман А. Л. Там же, 1963, т. 148, с. 338.
126. Gucci L., Sarkany A., Tetenyi P. J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 1974, v. 70, p. 1971.
127. Sinfelt J. H., Hurwitz H., Rohrer J. C. J. Phys. Chem., 1960, v. 64, p. 892.
128. De Pauw P. D., Froment G. F. Chem. Eng. Sci., 1975, v. 30, p. 789.
129. Sokolov V. P., Shport V. J., Zaidman N. M. React. Kinet. Catal. Letters, 1976, v. 4, p. 179.

130. Давыдов Е. М., Харсон М. С., Киперман С. Л. Кинетика и катализ, 1978, т. 19, с. 650.
131. Давыдов Е. М., Харсон М. С., Киперман С. Л. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1977, с. 2687.
132. Gault F. G., Amir-Ebrahimi V., Garin F., Parayre P., Weisang F. Bull. Soc. Chim. Belg., 1979, v. 88, p. 475.
133. Sinjelt J. H. Adv. Catalysis, 1973, v. 23, p. 91.
134. Parayre P., Amir-Ebrahimi V., Gault F. G., Frennet A. J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 1980, v. 76, p. 1704.
135. Frennet A. Catal. Rev., 1974, v. 10, p. 37.
136. Frennet A., Lienard G., Crucq A., Degols L. J. Catal., 1978, v. 53, p. 150.
137. Parayre P., Amir-Ebrahimi V., Gault F. G. J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 1980, v. 76, p. 1723.
138. Amir-Ebrahimi V., Gault F. G. Ibid., 1980, v. 76, p. 1735.
139. Amir-Ebrahimi V., Choplain A., Parayre P., Gault F. G. Nouv. J. Chim., 1980, v. 4, p. 431.
140. O'Donohoe C., Clark J. K. A., Rooney J. J. J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 1980, v. 76, p. 345.
141. Garin F., Girard P., Weisang F., Maire G. J. Catal., 1981, v. 70, p. 215.
142. Somorjai G. A. Acc. Chem. Res., 1976, v. 9, p. 242.
143. Somorjai G. A. Adv. Catalysis, 1977, v. 26, p. 1.
144. Blakely D. W., Somorjai G. A. J. Catal., 1976, v. 42, p. 181.
145. Nieuwenhuys B. E., Somorjai G. A. Ibid., 1977, v. 46, p. 259.
146. Joyner R. W., Lang B., Somorjai G. A. Ibid., 1972, v. 27, p. 405.
147. Maire G., Corolleur C., Juttard D., Gault F. G. Ibid., 1971, v. 21, p. 250.
148. Corolleur C., Gault F. G., Juttard D., Maire G., Muller J. M. Ibid., 1972, v. 27, p. 466.
149. Dautzenberg E. M., Platteeuw J. C. Ibid., 1972, v. 24, p. 364.
150. Gault F. G. Comment on paper 50. Proc. V Int. Congress on Catalysis (Miami-Beach, 1972), v. 1. Amsterdam: North-Holland Publ., 1973, p. 753.
151. Anderson J. R., Macdonald R. J., Shimoyama Y. J. Catal., 1971, v. 20, p. 147.
152. Anderson J. R., Shimoyama Y. Proc. V Int. Congress on Catalysis (Miami-Beach, 1972), v. 1. Amsterdam: North-Holland Publ., 1973, p. 695.
153. Dartigues J. M., Chambellan A., Gault F. G. J. Amer. Chem. Soc., 1976, v. 98, p. 856.
154. Chambellan A., Dartigues J. M., Corolleur C., Gault F. G. Nouv. J. Chim., 1977, v. 1, p. 41.
155. Dartigues J. M., Chambellan A., Corolleur C., Gault F. G., Renouprez A., Morawec B., Bosch-Giral P., Dalmau-Imelick G. Ibid., 1979, v. 3, p. 591.
156. Fogar K., Anderson J. R. J. Catal., 1978, v. 54, p. 318.
157. Santacesaria E., Gelosa D., Carra S., Adamo J. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 1978, v. 17, p. 68.
158. Брагин О. В., Хелковская-Сергеева Е. Г., Либерман А. Л. Изв. АН СССР. Сер. хим., 1977, с. 116.
159. Takasu Y., Unwin R., Tesche B., Bradshaw A. M. Surf. Sci., 1978, v. 77, p. 219.
160. Hajek M., Corolleur S., Maire G., Corolleur C., O'Cinneide A., Gault F. G. J. Chim. Phys. Phys.-Chim. Biol., 1974, v. 71, p. 1329.
161. van Schaik J. R. H., Dessing R. P., Ponec V. J. Catal., 1975, v. 38, p. 273.
162. De Jongste H. C., Ponec V., Gault F. G. Ibid., 1980, v. 63, p. 395.
163. De Jongste H. C., Ponec V. VII Int. Congress on Catalysis, Tokyo, 1980, prep. A-10.
164. Fogar K., Anderson J. R. J. Catal., 1980, v. 61, p. 140.
165. Clarke J. K. A., Kane A. F., Baird T. Ibid., 1980, v. 64, p. 200.
166. Clarke J. K. A., Creaner A. C. M. Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 1981, v. 20, p. 574.
167. Ponec V. Catal. Rev., 1975, v. 11, p. 41.
168. Sachtler W. M. H., van Santen R. A. Adv. Catalysis, 1977, v. 26, p. 69.
169. De Jongste H. C., Ponec V. Bull. Soc. Chim. Belg., 1979, v. 88, p. 453.
170. Слинкин А. А. В сб.: Итоги науки и техники. Сер. кинетики и катализ. М.: ВИНИТИ, 1982, т. 10, с. 5.

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