

УДК (542.952.1 + 542.952.3/4 + 542.941.8) : 547.21

## КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В ИЗОПАРАФИНЫ И ОЛЕФИНЫ

*Бурсиан Н. Р., Коган С. Б.*

Рассмотрены каталитические реакции изомеризации, диспропорционирования и дегидрирования парафиновых углеводородов  $C_4-C_{12}$ ,  $C_4-C_8$  и  $C_3-C_{18}$  соответственно. Обсуждены химический состав, методы приготовления катализаторов, действие промоторов, кинетика и механизм реакций. Приведены основные характеристики существующих и перспективных процессов получения изопарафинов  $C_4-C_{12}$  иmonoолефинов  $C_3-C_{18}$ . Библиография — 154 ссылки.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	451
II. Изомеризация парафиновых углеводородов . . . . .	452
III. Диспропорционирование парафиновых углеводородов . . . . .	462
IV. Дегидрирование парафиновых углеводородов на алюмоплатиновых катализаторах . . . . .	464

### I. ВВЕДЕНИЕ

Реакции изомеризации, дегидрирования, а также диспропорционирования парафиновых углеводородов объединяет применение в них однотипных каталитических систем, общие черты химизма и технологии. Эти реакции осуществляют на гетерогенных катализаторах в присутствии водорода, в качестве сырья используют индивидуальные парафиновые углеводороды или их узкие фракции. Ограничение степени превращения термодинамическим равновесием создает необходимость выделения и рекиркуляции непревращенных углеводородов.

Изомеризация и дегидрирование, являющиеся традиционными методами селективной конверсии парафиновых углеводородов [1, 2], в последние десятилетия служат объектом интенсивных исследований, что в существенной мере обусловлено появлением новых высокоеффективных катализаторов [3, 4]. В перспективных технологических схемах переработки углеводородов процессы изомеризации и дегидрирования низших парафинов комбинируют для достижения оптимального выхода разветвленных олефинов [3, с. 99; 4, с. 218; 5, 6].

Производство дефицитных парафиновых углеводородов  $C_4-C_5$  может быть расширено за счет применения нового процесса диспропорционирования углеводородов  $C_6-C_8$  [7—9].

Потребность в изопарафиновых и олефиновых углеводородах непрерывно растет, что связано с необходимостью решения общемировой проблемы загрязнения воздушной и водной сред. Во всех странах уменьшается использование этилированных автомобильных бензинов, а соответствующее снижение октанового числа бензина компенсируют увеличением количества добавляемых к нему изомеризаторов, алкилатов и кислородсодержащих соединений [3, с. 157; 5, 6]. Требованиями экологии обусловлен также рост производства биоразлагаемых ПАВ на основе высших линейных олефинов [10, 11, с. 11].

Углеводородный состав наиболее перспективных (западно-сибирских) нефти Советского Союза отличается достаточно высоким содержанием парафиновых углеводородов  $C_4-C_{20}$  ( $\sim 20$  мас. %), при этом соотношение изо- и нормальных углеводородов изменяется в пределах

0,3—0,8 [12, с. 126]. Парафиновые углеводороды извлекают из нефти с помощью процессов ректификации (парафины  $C_4$ — $C_6$ ) и адсорбционного выделения на цеолитах (парафины  $C_{11}$ — $C_{18}$ ) [3, с. 7].

Экономическая эффективность процессов изомеризации и дегидрирования парафиновых углеводородов обусловлена низкой металло- и энергоемкостью, высокой селективностью реакций, достигающей 97—99%, простотой технологического оформления и безотходностью технологии.

В качестве катализатора изомеризации используют, в частности, платинированный оксид алюминия, содержащий галоидные промоторы [1—3] и металлосодержащие цеолиты [3, 4, 13]. Металлоцеолитные катализаторы весьма эффективны и в реакции диспропорционирования парафинов [14]. Для дегидрирования высших парафинов в олефины применяют некислотные полиметаллические алюмоплатиновые катализаторы [10, 15]. В процессах получения низших олефинов дегидрированием парафинов широкое распространение получили катализаторы на основе оксида хрома [16—18].

На применении реакций изомеризации и дегидрирования основан ряд крупномасштабных промышленных процессов. Каталитическая изомеризация парафиновых углеводородов  $C_4$ — $C_{12}$  увеличивает ресурсы сырья для производства изопренового каучука, обеспечивает получение высокооктановых компонентов бензина АИ-93, реактивных дизельных парафиновых углеводородов  $C_3$ — $C_5$  — источник полученияmonoолефинов, используемых при синтезе мономеров изопренового и бутадиенового топлив и масел с низкой температурой застывания [3]. Дегидрирование каучуков [16—18]. Процесс дегидрирования углеводородов  $C_8$ — $C_{18}$  служит для получения линейных олефинов, необходимых в производстве пластификаторов и компонентов ПАВ, отличающихся высокой биоразлагаемостью [10, 15].

## II. ИЗОМЕРИЗАЦИЯ ПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Реакция изомеризации парафиновых углеводородов на хлористом алюминии была открыта в 1933 г. Неницеску и Драганом. В 1935 г. Молдавский установил возможность ускорения изомеризации парафинов на хлориде алюминия путем добавления хлористого водорода, что определило практическое применение этой реакции [19, с. 512].

В дальнейшем была осуществлена изомеризация парафиновых углеводородов в паровой фазе под давлением водорода при 350—500°C в присутствии бифункциональных катализаторов — оксидов и сульфидов VI группы, а также металлов VIII группы на носителях, обладающих кислотными свойствами (оксид алюминия, промотированный галогенами, и алюмосиликаты) [1—4].

Первым получившим распространение катализатором промышленного процесса изомеризации стал алюмоплатиновый катализатор, промотированный фтором [3, 4, 15, 20].

### 1. Термодинамика, кинетика, механизм

Реакция изомеризации парафиновых углеводородов протекает без изменения объема, и термодинамическое равновесие практически зависит только от температуры. Теоретические поправки на неидеальность газа [21] в обычных условиях изомеризации не превышает 1% [4, с. 11]. Данные по составу равновесных смесей изомерных парафинов хорошо известны [1—4, 22]. Общей закономерностью является увеличение содержания разветвленных изомеров по мере снижения температуры.

Вид кинетического уравнения и механизм изомеризации зависят от типа катализатора и условий эксперимента. Вместе с тем, как показывает сравнение различных имеющихся уравнений (табл. 1), во всех случаях проявляется первый порядок реакции по углеводороду и торможе-

ние ее водородом. Оптимальная величина парциального давления водорода обусловлена природой катализатора [3, с. 18–28].

Изучение кинетики изомеризации парафиновых углеводородов, а также механизма отравления катализаторов ядами, действующими на различные активные центры бифункциональных катализаторов изомеризации, позволило установить, что лимитирующей стадией реакции является стадия превращения промежуточных пенасыщенных продуктов на кислотных центрах катализатора [3, с. 18; 31, с. 347; 32, с. 38].

В предельных случаях высокого и низкого парциальных давлений водорода скорость изомеризации может лимитироваться соответственно скоростями дегидрирования парафинов и гидрирования олефинов на металлических центрах катализатора [3, с. 28]. На бифункциональных алюмоплатиновых катализаторах, в отличие от хлористого алюминия, скорость изомеризации парафинов  $C_4 - C_6$  возрастает с увеличением их молекулярного веса; изомеризация углеводородов  $C_7$  и выше протекает на всех исследованных катализаторах неселективно с преобладанием реакций крекинга [1].

В ряде работ [33–35, с. 171; 36, с. 99] измерены относительные скорости взаимных превращений гексанов в присутствии галоидных солей металлов и алюмоплатинового катализатора и установлено, что с наибольшей скоростью происходит миграция метильной группы вдоль цепи парафинового углеводорода.

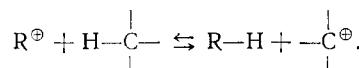
При изомеризации смесей  $C_5 - C_6$  на катализаторе платина/морденит наблюдается сильное влияние  $\text{n}$ -гексана на скорость изомеризации  $\text{n}$ -пентана [28]. Этот эффект, объясняемый преимущественной адсорбцией  $\text{n}$ -гексана на активных центрах Н-морденита, находит отражение в обратной зависимости скорости изомеризации  $\text{n}$ -пентана от парциального давления  $\text{n}$ -гексана (табл. 1).

Энергия активации реакций изомеризации на различных катализаторах уменьшается с увеличением их активности, что проявляется в снижении температуры процесса (табл. 1).

Протекающие одновременно с основной реакцией изомеризации парафиновых углеводородов побочные процессы гидрогенолиза, крекинга и диспропорционирования приводят к уменьшению селективности и стабильности катализатора. Гидрогенолиз происходит на металлических, крекинг и диспропорционирование — на кислотных центрах.

Для ограничения побочных реакций в условиях изомеризации бифункциональных катализаторах устанавливают оптимальное соотношение между концентрацией металла и кислотностью носителя, которая регулируется химическим составом последнего, а также подбором парциального давления водорода. Скорости реакций крекинга и диспропорционирования являются максимальными в отсутствие водорода, а по мере увеличения его парциального давления постепенно уменьшаются до определенного предела и затем увеличиваются [3, с. 35].

Основным вопросом механизма реакции изомеризации является механизм образования карбоний-иона. Такие ионы могут образовываться в результате межмолекулярного гидридного переноса [37].



Существует другая точка зрения [35, 38], согласно которой карбоний-ионы образуются путем отщепления гидрид-иона от молекулы парафина льюисовой кислотой:



В этом случае в результате рекомбинации протона и гидрид-иона может образоваться газообразный водород.

Изомеризация парафиновых углеводородов в сверхкислых средах [39, 40] происходит путем протонирования парафинового углеводорода по

Таблица 1

Кинетика реакций изомеризации  $\alpha$ -пентана и  $\alpha$ -гексана на различных катализаторах

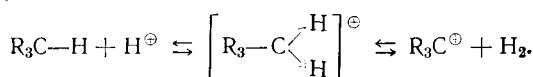
Катализатор	$p$ , МПА	$T$ , °C	Кинетическое уравнение	$\alpha$ , мол.%	$E$ , кДж/моль	Ссылки
Pt—Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,77—2,77	372	$r = \frac{k(p_{\alpha\text{-}C_6}/p_{H_2})}{1 + m(p_{\alpha\text{-}C_6}/p_{H_2})}$	4—18	—	[23]
Pt—Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> —F	3,5	360—485	$r = (k_1 p_{\alpha\text{-}C_6} - k_2 p_{\mu\text{-}C_6})/p_{H_2}$	12—56	172	[24]
Pt—Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> —F	0,1	420—480	$r = kp_{\alpha\text{-}C_6}p_{H_2}^{0,5}$	18—35	—	[25]
Pt—Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> —Cl	0,9—4,1	130—160	$r = \left\{ k_{\text{ист}} \left( \frac{[\alpha\text{-}C_6]_0}{[H_2]} \right)^{0,125} - 0,0000497t \right\} \times K_p [\alpha\text{-}C_6]_0 - (K_p + 1) [\mu\text{-}C_6]$	0—20	46	[26]
H—M *	0,5—0,6	200—227	$r = k(p_{\alpha\text{-}C_6}/p_{H_2})$	0—10	129	[27]
Pt—H—M **	0,79—2,17	241	$K_{C_6} = 134/(1 + 0,294p_{C_6})^2 p_{H_2}$	—	148	[28]
»	»	»	$K_{C_6} = 366/(1 + 0,124p_{C_6})^2 p_{H_2}$	—	—	[28]
Pd—Ca—Y	0,1—5,0	300—360	$r = k(p_{\alpha\text{-}C_6}/p_{H_2})$	3—15	—	[29]
HF—SbF <sub>5</sub>	1,0	от —20 до +20	$r = \{k_1 [\alpha\text{-}C_6] - k_2 [\mu\text{-}C_6]\} \frac{[SbF_5]}{[\alpha\text{-}C_6]}$	—	60	[30]

Обозначения:  $\alpha$  — степень превращения,  $m$  — адсорбционный коэффициент,  $r$  — скорость реакции,  $k$  — константа скорости реакции,  $K_p$  — константа равновесия,  $p$  — давление.

\* H—M — водородная форма морденита.

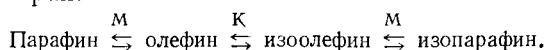
\*\* Изомеризация смеси C<sub>6</sub>+C<sub>6</sub>; содержание C<sub>6</sub> — 15—75 мол. %.

$\sigma$ -связи; при этом образуется неклассический карбониевый ион с двухэлектронной трехцентровой связью, последующее расщепление которого приводит к образованию обычного трехкоординированного карбониевого иона и водорода:



Был предложен механизм, согласно которому изомеризация протекает через образование карбкатионов циклической структуры [1, 40].

Изомеризация парафинов на бифункциональных катализаторах типа алюмофторплатиновых и металлоцеолитных осуществляется по классической схеме [41] через стадии образования ненасыщенного соединения на металлических центрах ( $M$ ) катализаторов, дальнейшего превращения его по карбоний-ионному механизму на кислотных центрах ( $K$ ) в соответствующий изоолеин и гидрирования последнего вновь на металлических центрах:



Данная схема была подтверждена многочисленными экспериментальными исследованиями и математическим анализом [42]. Существует и иная точка зрения на механизм превращения парафиновых углеводородов на бифункциональных катализаторах, в соответствии с которой особая роль отводится металлу [31, с. 327, 347]. Различные представления о механизме изомеризации (катализ металлами, бифункциональный катализ и катализ кислотами) не исключают друг друга, их относительный вклад зависит от природы катализатора и условий осуществления реакции.

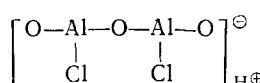
## 2. Катализаторы

Как уже упоминалось, катализаторы изомеризации парафинов можно разделить на три группы:

а) платина на галогенированном оксиде алюминия; б) металлы VIII группы на цеолитах; в) «сверхкислоты» (фториды элементов V и VI групп периодической системы).

При изучении изомеризации парафиновых углеводородов на этих катализаторах был установлен ряд общих закономерностей. К числу наиболее существенных относится зависимость активности катализатора от его кислотности. В случае алюмоплатиновых катализаторов, промотированных галоидами, кислотность и активность возрастают с увеличением до определенного предела количества фтора и хлора [3, с. 17, 70]. Кислотность и активность также возрастают до определенной величины по мере роста модуля и степени удаления натрия [13]. Среди фторидов металлов максимальной активностью и кислотностью обладает система  $SbF_5-HF$  [43].

Существует ряд гипотез о строении активных центров катализаторов изомеризации, промотированных хлором или фтором. Согласно одной из них [1], оксид алюминия, обработанный  $HCl$ , увеличивает свою кислотность, если ион хлора замещает одну из парных гидроксильных групп, причем водород другой гидроксильной группы благодаря соседству электроотрицательного атома хлора становится способным к диссоциации в форме протона. Структура активного центра хлорзамещенного оксида алюминия может быть представлена формулой, в соответствии с которой галоидированный оксид алюминия является кислотой, имеющей подвижные ионы водорода:



Существует предположение об усилении кислотности при размещении ионов галоида и гидроксила на соседних атомах алюминия [44].

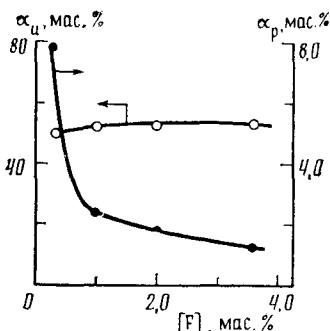


Рис. 1

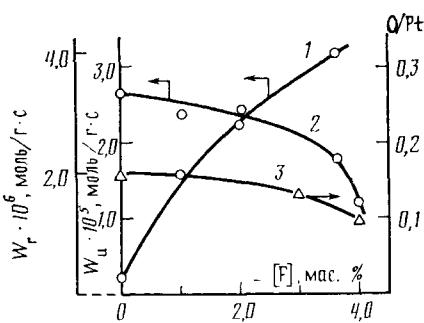


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость выхода продуктов превращения *n*-пентана от содержания фтора [F] в алюмоплатиновом катализаторе [3, с. 49];  $T=380^\circ\text{C}$ ,  $p=3,5 \text{ МПа}$   $\alpha_u$  — выход изопентана и продуктов распада соответственно

Рис. 2. Влияние фтора на активность алюмоплатинового катализатора в реакциях изомеризации *n*-пентана (1) и гидрирования бензола (2), на хемосорбционную способность платины (3) [3, с. 48];  $W_u$ ,  $W_r$  — скорость изомеризации и гидрирования соответственно

Механизм газофазной активации алюмоплатинового катализатора галоидами и хлорорганическими соединениями (в частности, четыреххлористым углеродом) в отсутствие воды обсуждается в [15, 45–48]. Предполагают, что хлорорганические соединения реагируют с поверхностными гидроксильными группами и участками, возникающими при дегидроксилировании поверхности  $\gamma$ -оксида алюминия; при этом кислород кислородсодержащих групп замещается на хлор и образуются активные центры, обладающие свойствами кислотных центров Льюиса.

При взаимодействии  $\text{CCl}_4$  с парными дегидроксилированными участками поверхности  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  образуются центры повышенной кислотности [45]. В работе [3, с. 66] сформулированы требования к структуре оксида алюминия и хлорагенту. Предполагают, что активные центры хлорированного  $\gamma$ -оксида алюминия представляют собой комплексы, в состав которых входят ионы хлора, кислорода и алюминия, а также протон. Источником протонов служит хемосорбированный хлористый водород, наличие которого обеспечивается присутствием незначительных количеств воды на поверхности катализатора. Центры, активные в реакции изомеризации парафиновых углеводородов, создаются при обработке платинированного оксида алюминия хлоридом алюминия за счет образования на поверхности оксидихлоридов алюминия, стабилизованных добавками хлористого водорода [3, с. 73].

Образование кислотных активных центров в результате введения в алюмоплатиновый катализатор до 2 мас. % фтора происходит путем замещения фтором гидроксильных групп, находящихся на соседних атомах алюминия [49]; при содержании фтора выше 2 мас. % он замещает изолированные гидроксильные группы, что повышает силу существующих кислотных центров без увеличения их концентрации. Протонные центры на поверхности фторированного оксида алюминия могут образоваться при хемосорбции воды.

Было исследовано влияние фтора на изомеризующую, гидрирующую и расщепляющую функции алюмоплатинового катализатора (рис. 1, 2) [3, с. 48].

Увеличение изомеризующей активности при промотировании алюмоплатиновых катализаторов фтором (рис. 2) связано с усилением льюисовой и появлением бренстедовской кислотности. Одновременное уменьшение активности катализатора в реакциях гидрирования бензола и гидрогенолиза парафинов указывает на изменение состояния платины, что было подтверждено ИК-спектроскопическим исследованием адсорбции CO [3, с. 49]. Фторирование катализатора приводило к существенно-

му повышению частоты колебаний CO, что говорит об усилении электронодефицитности платины. Последнее можно объяснить усилением акцепторных центров носителя, с которыми взаимодействует платина.

Осернение алюмоплатинового катализатора, промотированного фтором, приводит к подавлению реакции гидрогенолиза в процессе изомеризации *n*-пентана, не изменяя изомеризующую активность катализатора [3, с. 55].

Исследование адсорбции CO на осерненном катализаторе методом ИК-спектроскопии показало, что максимум полосы, соответствующей CO, адсорбированному на Pt, в присутствии серы смешается в высокочастотную область, и его положение не зависит от степени заполнения поверхности платины оксидом углерода [3, с. 49]. Эти факты свидетельствуют о неоднородности платины в неосерненном катализаторе. При осернении сера образует прочную связь с частью платиновых центров (наименее электронодефицитных), в то время как электронодефицитные платиновые центры после термообработки водородом остаются свободными. Повышение электронной дефицитности платины в результате промотирования фтором и серой приводит к ослаблению связи Pt—C при хемосорбции углеводородов и к подавлению реакций гидрогенолиза, скорость которых определяется стадией хемосорбции.

Проведенные исследования были положены в основу выбора химического состава катализаторов высокотемпературной изомеризации парафиновых углеводородов (ИП-62, ИП-62-М и ИП-82). Содержание платины в них составляет 0,45–0,55 мас.%, содержание фтора в  $\gamma$ -оксиде алюминия —  $3,5 \pm 0,5$  мас.%, содержание серы — 0,2 мас.% [3, 4, 15, 20].

Принципиально важным для синтеза бифункциональных алюмоплатиновых катализаторов изомеризации было открытие нового способа внесения хлора в носитель путем газофазного хлорирования катализатора органическими хлоридами [3, с. 74; 15, 20, 50, 51]. Газофазный способ хлорирования, который заключается в обработке алюмоплатинового катализатора при 250–300° инертным газом, содержащим четыреххлористый углерод, позволяет получить катализатор, по силе кислотности приближающийся к хлориду алюминия, что создает возможность осуществления изомеризации парафиновых углеводородов в отсутствие металла при 50–100° С. Введение платины обеспечивает стабильность катализатора.

Изомеризация парафинов на металлоцеллитах содержащих катализаторах впервые описана в [52] и широко исследована Миначевым с соавт. [13]. Для проведения этой реакции используют фожазит в кальциевой и H-формах и цеолиты типа морденита и ZSM в H-формах. Катализаторы высокой активности, дающие возможность осуществлять изомеризацию при 230–270° С, могут быть получены при соблюдении ряда условий; они должны обладать определенной величиной силикатного модуля (не менее 4,5 для фожазита, 12–18 для морденита и 40 для ZSM), адсорбционной емкостью и степенью кристалличности. Нужная степень кислотности достигается удалением натрия ионным обменом или dealюминированием. Наиболее высокой активностью и селективностью в реакции изомеризации парафинов обладает H-морденит; металл вносят для повышения стабильности катализатора [53].

Возможность проведения реакции изомеризации парафиновых углеводородов на фторидах металлов V и VI групп в присутствии HF в среде водорода была впервые показана в работе [54]. Реакция протекает с высокой скоростью и селективностью при 20–50° С и давлении водорода 0,5 МПа в жидкой фазе на комплексе  $MF_5$  — HF. Наиболее стабильной является система  $TaF_5$  — HF, наименее стабильной —  $SbF_5$  — HF.

Природа активных центров «сверхкислотных» катализитических систем типа  $MF_x$  — HF рассмотрена в работе [43]. Резкое повышение кислотности фтористого водорода при добавлении  $SbF_5$  объясняется образованием более кислого иона  $H_2F^+$ . Низкая нуклеофильность сверхкислот, способствующая стабилизации карбкатионов, обусловлена стабилизацией ионов  $F^-$  и  $FSO_3^-$  вследствие образования комплексных анионов, в кото-

рых сурьма имеет координационное число 6. Нестабильность данной катализитической системы связана с образованием полимерных соединений и растворением их в катализаторе.

Селективность и стабильность катализитической системы зависят от соотношения скоростей образования карбкатионов и их алкильной перегруппировки и, следовательно, в существенной мере обусловлены свойствами исходного углеводорода. Так, изомеризация *n*-бутана с приемлемыми скоростью и селективностью может быть осуществлена на хлористом алюминии и алюмоплатиновых катализаторах, промотированных хлором. На алюмоплатиновых катализаторах, промотированных фтором, и металлоцеллитных катализаторах она протекает с низкой селективностью, а на фторидах металлов за исключением  $\text{MoF}_6$ —HF и  $\text{AsF}_5$ —HF, все же обладающих некоторой активностью практически не происходит [43]. Неактивность  $\text{SbF}_5$ —HF в изомеризации *n*-бутана объясняется тем, что вторичный бутильный катион может перегруппироваться в третичный только через образование промежуточного первичного карбкатиона, обладающего очень высокой энергией (в отличие от пентильных и гексильных катионов, перегруппировка которых протекает через образование вторичных карбкатионов). Протекание изомеризации *n*-бутана на  $\text{AlCl}_3$ —HCl,  $\text{AsF}_5$ —HF и  $\text{MoF}_6$ —HF объясняют осуществлением перегруппировки бутильного катиона через предварительную стадию димеризации карбкатионов, продукт которой перегруппированывается и расщепляется без образования первичных катионов [33].

При изомеризации высших *n*-парафинов наиболее эффективны высококремнистые цеолиты (Н-морденит, ZSM-5), промотированные элементами VI и VIII групп периодической системы [3, с. 63, 118; 4, с. 142].

На практике катализаторы изомеризации всегда эксплуатируют при значительном парциальном давлении водорода, что способствует десорбции ненасыщенных промежуточных соединений и обеспечивает высокую стабильность.

Одним из важнейших вопросов, связанных с изомеризацией парафиновых углеводородов, является отравление катализаторов ядами, а также защита катализатора от их действия. К числу ядов относятся сернистые и азотистые соединения, оксиды углерода и вода. В результате превращения соединений серы и азота в среде водорода на платиновых катализаторах образуются соответственно сероводород и аммиак.

Учитывая бифункциональную природу катализаторов изомеризации, для исследования влияния ядов на свойства металла и носителя подбирают такие модельные реакции, которые характеризуют различные функции катализатора.

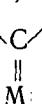
Сернистые соединения являются ядом для всех исследованных катализаторов в реакциях, протекающих преимущественно на металлических центрах (гидрирование и дегидрирование). Азотистые соединения в сравнимых концентрациях не оказывают столь выраженного воздействия на дегидрирующую активность, но избирательно отравляют кислотные центры носителя, о чем свидетельствует изменение активности катализаторов в реакциях изомеризации [55].

Отравляющее действие сероводорода обусловлено его взаимодействием с платиной с образованием достаточно стабильных сульфидов. Токсичность сульфидной серы определяется наличием неподеленной электронной пары [56]. Сравнительно слабое влияние азота связано с превращением аммиака в присутствии воды в ион аммония, имеющий «нетоксичную» полностью экранированную структуру [31, с. 307; 56]. Влияние сернистых и азотистых соединений на изомеризующие свойства платиновых, а также палладиевых катализаторов зависит от природы носителя. Так, сернистые соединения подавляют изомеризацию *n*-гексана на катализаторе Pd—CaY, но не влияют на изомеризующие свойства алюмоплатинового катализатора, промотированного фтором [55]. Последнее свидетельствует об отсутствии влияния серы на медленную стадию изомеризации парафиновых углеводородов — структурную изомеризацию олефинов.

Отравление алюмофортплатинового катализатора серой (при ее концентрации выше 0,01 мас. %) обусловлено ее воздействием на скорость стадии дегидрирования парафинов, определяющей в данном случае общую скорость изомеризации. Другой возможной причиной является действие серы на кислотные центры оксида алюминия [3, с. 88]. Имеются данные, свидетельствующие о влиянии носителя на чувствительность нанесенной платины к отравлению серой. В случае прочной (необратимой) адсорбции серы на платине без носителя соотношение поверхностных атомов S и Pt составляет 0,5 [57–59]. Такая адсорбция приводит к полной дезактивации металла (отсутствию адсорбции CO, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, ацетилена, этилена и бензола при температуре ниже 400°C) [59]. При той же или даже более высокой степени заполнения поверхности серой платина на оксиде алюминия способна адсорбировать CO, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> [60–64] и сохраняет активность в реакциях гидрирования ароматических углеводородов [60] и изомеризации *n*-пентана [64]. При адсорбции CO на сульфидированной платине возможно образование групп типа CO–Pt–S [61]. Можно также предположить, что на массивной платине образуется мостиковый сульфид Pt<sub>2</sub>S, тогда как на более изолированных центрах нанесенной платины преобладает линейная структура PtS [65]. В таком случае при степени покрытия платины серой 0,5 на поверхности алюмоплатинового катализатора должны сохраняться изолированные центры адсорбции, что согласуется с отсутствием в ИК-спектрах сульфидированных катализаторов полосы мостиковой формы адсорбции CO [63] и с независимостью положения максимума линейной формы адсорбции CO–Pt от степени заполнения поверхности катализаторов Pt–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–F [3, с. 49, 57; 64] и Pt–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [66].

Механизм отравляющего действия серы на катализатор низкотемпературной изомеризации Pt–Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Cl должен принципиально отличаться от рассмотренного выше. В данном случае токсичность серы обусловлена диссоциативной адсорбцией H<sub>2</sub>S на донорно-акцепторных центрах хлорированного оксида алюминия [3, с. 88; 67, с. 50–55].

Было также изучено действие оксидов углерода на различные функции платиновых и палладиевых катализаторов на оксиде алюминия и цеолитных катализаторах [68]. Дегидрирующая активность всех катализаторов снижалась в присутствии оксида углерода независимо от природы носителя, что указывает на непосредственное взаимодействие CO с металлом катализатора. Токсичность оксида углерода обусловлена образованием адсорбционных комплексов с платиной. В присутствии оксида углерода хемосорбция водорода на поверхности металла увеличивается, что может быть отнесено на счет образования комплексов



, причем токсичность CO по отношению к платине уменьшается

ется вследствие его гидрирования до метана. Однако при постоянной подаче яда явление детоксикации может не наблюдаться. Можно полагать, что отравление платинового катализатора оксидами углерода связано с одновременным воздействием их на металл и носитель – оксид алюминия или цеолит. Отравляющее действие CO и CO<sub>2</sub> на оксид алюминия обусловлено образованием и адсорбией воды на его кислотных центрах. Действие оксидов углерода на платину или палладий объясняется конкурентной адсорбцией углеводородов и оксидов углерода на поверхности металла. Так как оксид углерода адсорбируется болееочно, присутствие его в водороде даже в небольших количествах подавляет реакции дегидрирования циклогексана и изомеризации *n*-пентана [3, с. 90].

Изучение отравления платиновых и палладиевых катализаторов водой показало, что при этом решающее значение в реакции изомеризации парафиновых углеводородов имеют свойства носителей [3, с. 91]. Отравление водой обусловлено, таким образом, ее взаимодействием с кислотными центрами носителя. В результате регидратации катализаторов

на основе оксида алюминия происходит образование новых гидроксильных групп, снижающих концентрацию активных центров на поверхности  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . В цеолитсодержащих системах это явление наблюдается при значительно больших концентрациях воды, поэтому палладийцеолитный катализатор изомеризации относительно устойчив к отравлению водой [68]. Металлцеолитные катализаторы изомеризации ( $\text{Pt}-\text{CaY}$ ,  $\text{Pd}-\text{CaY}$ ) мало чувствительны также к отравлению азотистыми соединениями [55] и диоксидом углерода [68].

Закономерности, найденные при изучении влияния ядов на скорость и селективность реакций, протекающих на платиновых и палладиевых катализаторах, позволили установить допустимое содержание отравляющих примесей в сырье и водороде и рекомендовать меры по защите катализаторов от действия этих примесей [3].

### 3. Промышленное применение

В зависимости от применяемого катализатора изомеризация парафиновых углеводородов протекает с высокими выходами при температурах 20–370° С, давлении водорода 0,5–3,5 МПа, объемных скоростях подачи сырья 2,0–3,0 ч<sup>-1</sup> и мольном соотношении водород : углеводород, равном 2–3 (табл. 2).

В настоящее время в промышленности применяют процессы изомеризации парафиновых углеводородов нескольких типов, их различия обусловлены свойствами применяемых катализаторов (табл. 2).

В процессах высокотемпературной изомеризации пентан-гексановых фракций в качестве катализаторов используют системы металл – оксид алюминия, промотированный фтором, и металл – алюмосиликата. Достигаемая глубина изомеризации  $n$ -пентана за один проход при температурах 360–400° С составляет 50–55%, октановое число изомеризата пентан-гексановой фракции достигает 75 по исследовательскому методу (им) в чистом виде [3, с. 76].

Применение высококремнистых цеолитов типа морденита [3, 4, 13] легло в основу создания процесса среднетемпературной изомеризации пентан-гексановой фракции, осуществляемого при 230–260° С; изомеризат, получаемый при однократном пропуске сырья, имеет октановое число 80–82 (им).

Наибольшее развитие получили процессы изомеризации  $n$ -бутана,  $n$ -пентана и пентан-гексановой фракции при температурах 140–180° на алюмоплатиновых катализаторах, модифицированных хлорорганическими соединениями или хлоридом алюминия. На подавляющем большинстве промышленных установок используют технологию низкотемпературной изомеризации пентан-гексановой фракции по схеме «за проход» с получением изомеризата, обладающего октановым числом 83–84 (им).

При необходимости получения индивидуальных изопарафиновых углеводородов непревращенная часть парафиновых углеводородов должна быть возвращена в процесс. В случае изомеризации  $n$ -бутана и  $n$ -пентана рециркуляция является экономически целесообразной и общепринятой. При изомеризации пентан-гексановых фракций, которые содержат большое число изомеров гексана, обладающих близкими температурами кипения и различными октановыми характеристиками, целесообразность рециркуляции  $n$ -гексана и его низкооктановых монозамещенных изомеров определяется желаемым октановым числом изомеризата. Затраты энергии на рециркуляцию возрастают с увеличением октанового числа изомеризата. Соответственно возрастает и себестоимость изомеризата, которая зависит также от способа выделения парафиновых углеводородов – ректификацией или извлечением на молекулярных ситах; последний способ значительно экономичнее [3].

Одним из методов повышения антидетонационной способности изомеризатов гексановой фракции является переработка их в процессе селектогидрокрекинга на металлцеолитных катализаторах. В этом процес-

Таблица 2

Условия изомеризации *n*-пентана (П) и *n*-гексана (Г) в присутствии различных катализаторов [3, 69]

Катализатор	Pt—Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> —F		Pd—Ca—H—Y		Pt—H—M		Pt—Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> —Cl		HSbF <sub>6</sub>	HTaF <sub>6</sub>
	П	Г	П	Г	П	Г	П	Г		
Температура, °С	370	360	330	320	260	260	140	140	50	20
Давление, МПа	3,5	3,5	3,0	3,0	2,0	2,0	3,0	3,0	0,5	0,5
Объемная скорость подачи сырья, ч <sup>-1</sup>	2—3	2—3	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	3	2,5	2,5
Мольное отношение H <sub>2</sub> : углеводород	2	2	3	3	2	3	2	2	0	0
Превращение за проход, мас. %	52—55	70	57	75	57	73	75	87	84	94
Выход C <sub>1</sub> —C <sub>4</sub> (П) или C <sub>1</sub> —C <sub>5</sub> (Г), мас. %	1,5—2	2,5	1,8	2,9	1,2	3,4	0,5	1	0,5	0,5—2,5
Содержание 2,2-диметилбутана в C <sub>6</sub> , мас. %	—	9,1	—	12,8	—	14,6	—	25,2	—	46,1
Октановое число продукта (по им), образующегося за один проход *	75		76		80		83		89	

\* При работе на пентан-гексановой фракции с соотношением C<sub>5</sub>:C<sub>6</sub>=1:1.

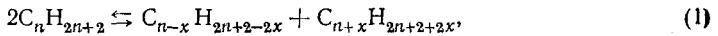
се происходит селективный гидрокрекинг нормальных парафиновых углеводородов; избирательность действия катализатора, обусловленная молекулярноноситовым эффектом цеолитов типа эрионита и ZSM, объясняется разницей критических диаметров молекул различного строения [3, с. 145, 174].

Изомеризация парафинов  $C_7$  и выше (в сочетании с частичным гидрокрекингом) используется для улучшения характеристик дизельных топлив и масел. Известен ряд соответствующих отечественных и зарубежных технологических процессов, в которых конверсия сырья достигает 98% за один проход [3, 4].

В настоящее время в мире функционирует более 80 установок изомеризации  $n$ -бутана,  $n$ -пентана и пентан-гексановых фракций. Тенденция к снижению содержания тетраэтилсвинца и ароматических углеводородов в автомобильных бензинах способствует возрастанию числа строящихся и проектируемых установок изомеризации [70] и расширению производства соответствующих катализаторов [71].

### III. ДИСПРОПОРЦИОНИРОВАНИЕ ПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ

Диспропорционирование парафиновых углеводородов, протекающее в простейшем случае по уравнению



впервые наблюдалось [72] как побочная реакция при изомеризации парафиновых углеводородов на хлористом алюминии. Позднее это превращение было изучено в работах Молдавского с соавт. [73—75].

В результате конверсии  $n$ -пентана при 50—90° образовывалось 25—40% продуктов тяжелее  $C_5$  и до 30—50% легких углеводородов (в основном бутанов) [74]. В качестве активирующих добавок использовали продукты взаимодействия сульфатов меди и свинца с хлористым водородом, которые рассматривались как доноры HCl. Позднее было показано, что промотирующее действие сульфатов и хлоридов металлов проявляется и в отсутствие HCl в безводных условиях и, очевидно, обусловлено образованием молекулярных комплексов хлорида алюминия с солями промоторов [76, 77]. При исследовании диспропорционирования парафинов  $C_5$ — $C_7$  на хлористом алюминии при температурах до 100° С было установлено, что наряду с солями меди свойствами промоторов обладают соли цинка, кадмия, галлия, а также ряда элементов VI—VIII групп [78].

Диспропорционирование на хлористом алюминии сопровождается глубокой изомеризацией получаемых продуктов и побочными реакциями полимеризации, ведущими к дезактивации катализатора, что ограничивает возможность использования данной катализитической системы.

Наметившийся в 70-е годы дефицит парафиновых углеводородов  $C_4$ ,  $C_5$  при избытке парафинов  $C_6$ — $C_8$  стимулировал интерес исследователей к этой реакции. Было установлено, что глубокое (выше 50%) диспропорционирование парафиновых углеводородов может быть осуществлено при давлении выше 1 МПа в присутствии высококремнистых цеолитов (морденита, цеолитов типа ZSM) [7, 79—81], а также бифункциональных катализаторов, содержащих металлы VI и VIII групп на некислотном носителе [82, 83]. В последнем случае процесс протекает без изомеризации продуктов, происходящей на хлористом алюминии и цеолитах.

На цеолитных катализаторах продукты диспропорционирования парафинов несомненно образуются путем многократных промежуточных превращений, в результате чего состав продуктов не отвечает эквивалентному содержанию парафинов легче и тяжелее исходного углеводорода.

Подобный процесс позволяет получать ближайшие легкие гомологи исходного парафинового углеводорода практически без образования низкомолекулярных продуктов  $C_1$ ,  $C_2$ , что неизбежно при обычном гидро-

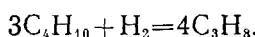
Таблица 3

Распределение продуктов диспропорционирования парафинов  $C_5-C_7$  на катализаторе Н-морденит [9] ( $T=320-340^\circ C$ ,  $p=5$  МПа; объемная скорость подачи сырья — 1 ч<sup>-1</sup>, мольное отношение водород : сырье — 0,5)

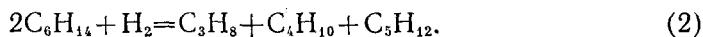
Продукты*	<i>n</i> -Пентан	<i>n</i> -Гексан	<i>n</i> -Гептан	Продукты*	<i>n</i> -Пентан	<i>n</i> -Гексан	<i>n</i> -Гептан
$C_1$	4,8	1,2	1,5	$C_5$	—	26,8	14,7
$C_2$	9,3	2,5	1,9	$C_6$	15,7	—	6,6
$C_3$	21,0	30,6	36,8	$C_7$	—	1,1	—
$C_4$ *	49,2	37,8	38,0	$C_8$	—	—	0,5

\* Отношение  $\pi_{\text{зо}}/\pi_n \approx 2:1$ .

генолизе. Так, на Н-мордените осуществлено превращение *n*-бутана в пропан с селективностью около 90% [80]:



По данным [9] преобладание легких парафинов в продуктах диспропорционирования на металломорденитном катализаторе становится более выраженным при переходе от *n*-пентана к *n*-гексану, что может быть объяснено интенсивным гидрокрекингом гептанов (табл. 3). Действительно, *n*-гептан в изученных условиях в основном подвергается гидрокрекингу с образованием эквимолекулярных количеств пропана и бутанов. Таким образом, превращение *n*-гексана может быть описано суммарным уравнением:



В этом смысле подобный процесс можно также рассматривать как бимолекулярный гидрокрекинг [9]. На существенную роль диспропорционирования при гидрокрекинге парафинов на металлоцеолитных катализаторах ранее было указано в работе [84]. Примерно 70% парафиновых углеводородов  $C_4$  и  $C_5$  имеют разветвленное строение. Наряду с основной реакцией в незначительной степени протекают побочные реакции мономолекулярного гидрокрекинга сырья и продуктов  $C_4$ ,  $C_5$ : выход продуктов  $C_1$ ,  $C_2$  не превышает 5 мол. % в расчете на превращенный гексан, а выход пропана близок к стехиометрическому по уравнению (2).

Относительно механизма диспропорционирования парафиновых углеводородов существуют различные точки зрения. По мнению авторов [7, 77, 81] оно протекает по схеме конденсация — деление, т. е. без образования низкомолекулярных алкилирующих агентов.

Согласно [75, 85], реакция происходит по механизму трансметилирования.

По данным [86, 87] в процессе превращения парафинов  $C_5$ ,  $C_6$  на Н-мордените и цеолите H-ZSM-5 в присутствии бензола при 300–380° С и давлении 3,5 МПа образуются значительные количества алкилбензолов  $C_7-C_{10}$  (глубина алкилирования бензола превышает 50%), что рассматривают как принципиальное подтверждение механизма трансалкилирования [75, 85]. Однако из тех же данных [86, 87] можно сделать вывод, что наиболее существенную роль играет межмолекулярный перенос фрагментов  $C_2$ ,  $C_3$ , поскольку основными первичными продуктами алкилирования являются этилбензол (на Н-мордените) и пропилбензолы (на H-ZSM-5).

Анализ немногочисленных данных [7, 79–83] свидетельствует о том, что наибольшие перспективны для использования в процессе диспропорционирования парафинов  $C_6$ ,  $C_7$  с получением изопарафиновых углеводородов  $C_4$ ,  $C_5$  имеют металлоцедорождающие высококремнистые цеолиты. Реакцию проводят при давлении водорода 3–10 МПа, температурах

300–450° и объемной скорости подачи сырья 0,5–2 ч<sup>-1</sup>. Для интенсивного протекания реакции диспропорционирования необходимо поддерживать более высокое парциальное давление углеводорода, чем при гидрокрекинге.

При изучении диспропорционирования смесей изобутана и *n*-гексана на металлоцелитном катализаторе с образованием изопентана (обратная реакция по уравнению (1)) показано, что по мере повышения мольного отношения изобутан: *n*-гексан от 0,5 до 2,7 выход изопентана увеличивается с 14,3 до 49,3 мас.% [7]. Приведенные в [7] для сравнения данные по гидрокрекингу *n*-гексана свидетельствуют, что диспропорционирование обеспечивает значительно более благоприятный состав продуктов реакции (повышенное содержание изопентана и изогексанов).

Реализация промышленных процессов диспропорционирования парафиновых углеводородов позволит увеличить производство остродефицитных парафинов C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub> за счет переработки ближайших гомологов без образования малоценных легких продуктов C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub> и, как видно из уравнения (2), существенно ограничит расход водорода по сравнению с гидрокрекингом.

#### IV. ДЕГИДРИРОВАНИЕ ПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ НА АЛЮМОПЛАТИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ

Дегидрирование парафиновых углеводородов C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub> было впервые осуществлено на оксидных катализаторах. Это привело к созданию крупнотоннажных промышленных процессов дегидрирования бутанов и изопентана на оксидах хромовых катализаторах, промотированных добавками щелочных металлов [11, с. 147, 157; 17]. Дегидрирование высших *n*-парафинов до соответствующихmonoолефинов было также вначале изучено на алюмохромовых катализаторах [18]. В дальнейшем с целью повышения селективности и стабильности алюмохромовых катализаторов реакцию осуществляли в среде водорода на катализаторах, промотированных литием или калием [88, 89].

В конце 60-х годов в связи с развитием производства полиметаллических катализаторов риформинга и ростом потребности в высших линейных monoолефинах для получения поверхностно-активных веществ и моющих средств дегидрирование *n*-парафинов C<sub>8</sub> – C<sub>18</sub> в промышленном масштабе стали проводить на платиновых полиметаллических катализаторах [10, 90]. Увеличилось число патентов по дегидрированию на платине низших парафинов, начиная с пропана, а также этилбензола [15]. В 80-х годах появились данные о разработке подобных процессов дегидрирования парафинов C<sub>3</sub> – C<sub>5</sub> в monoолефины [5, 6, 8, 90]. Основные преимущества платиновых катализаторов – способность проводить реакцию с высокой скоростью и селективностью (90–95%) – придают им особую ценность в свете современных требований интенсификации технологии и экономии сырья [91, 92]. Тем не менее, как следует из обзоров и монографий [17, 18, 93–96], особенности дегидрирования парафиновых углеводородов в олефины на металлических катализаторах слабо освещены в литературе по сравнению с дегидрированием на оксидах.

##### 1. Термодинамика, кинетика, механизм

В соответствии с данными по равновесию реакции дегидрирования парафинов до monoолефинов, практически приемлемая глубина дегидрирования (30–40% для легких и 10–15% для высших парафинов) в среде водорода достигается при давлении не более 0,2–0,4 МПа (табл. 4).

Согласно [101, 102], совокупность возможных превращений парафиновых углеводородов тяжелее C<sub>5</sub> на платиновых катализаторах может

быть представлена следующей схемой:

Схема  
17



Основная реакция образованияmonoолефинов (1) катализируется металлическими центрами и является первичной по отношению к большинству побочных реакций (2—14), которые протекают как на металле, так и на носителе. Этим определяется необходимость модифицирования обоих компонентов катализатора, а также существенного ограничения времени контакта.

Исследования кинетики дегидрирования парафинов с образованием олефинов на платине начаты сравнительно недавно. Кинетические данные по дегидрогенизации *n*-парафинов  $C_{10}$ — $C_{14}$  на катализаторах, промодифицированных добавками лития и вольфрама [103], олова [104] и свинца [105] согласуются с консективной схемой ароматизации (реакции 1—3 на схеме).

Скорость образования *n*-моноолефинов из высших *n*-парафинов ( $C_{10}$ — $C_{12}$ ) на алюмоплатинооловянном катализаторе при  $430$ — $470^\circ$  и атмосферном давлении выражается уравнением [104]

$$r = (k_1 p_1 - k_2 p_2 p_{H_2}) / (p_{H_2}^{1.5} + n_2 p_2 + n_3 p_3),$$

где  $p_1$ ,  $p_2$ ,  $p_3$  — парциальные давления парафина, моноолефинов и диолефинов соответственно;  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $n_2$ ,  $n_3$  — константы ( $n_3 \gg n_2$ ).

Ароматические углеводороды в изученных условиях не влияют на скорость образования олефинов.

Кинетика дегидрирования изобутана на биметаллических алюмоплатиновых катализаторах (промоторы — медь, кадмий, индий, олово, селен;  $500$ — $600^\circ C$ ,  $0.1$  МПа) соответствует уравнению [106]:

$$r = k_1 p_1 \gamma / (p_2 + k_2 p_{H_2}^{0.5}),$$

где  $\gamma$  — коэффициент, учитывающий обратимость реакции; прочие обозначения см. выше.

Механизм дегидрирования включает следующие стадии [104, 106, 107]:

1) адсорбция парафинового углеводорода с отщеплением одного атома водорода; 2) отщепление второго атома водорода с образованием адсорбированного олефина; 3) десорбция олефина; 4) десорбция водорода.

В случае последовательного дегидрирования до диолефина и ароматического углеводорода появляются дополнительные стадии соответственно реадсорбции моно- и диолефина и десорбции диолефина и ароматического продукта. Для кинетики дегидрирования парафинов с разной молекулярной массой, наряду с общими чертами (первый порядок по исходному углеводороду, торможение продуктами реакции), характерны значительные различия. Так, по изотопным данным, медленной стадией дегидрирования изобутана является диссоциативная адсорбция парафина [106], тогда как при дегидрировании высших парафинов медленная стадия — десорбция продуктов [104].

Существенные различия в кинетике и химизме дегидрирования на платине может вызывать присутствие промоторов. На биметаллических

Таблица 4

## Равновесные степени дегидрирования парафинов в моноолефины \*

<i>p</i> , МПа	Исходное мол. соотношение H <sub>2</sub> :RH	Равновесная степень дегидрирования (мол. %) при температуре, °C			
Пропан [22] **		477	527	577	627
0,1	0	14	25	41	59
0,1	1	4	11,5	26	47
0,2	0	9,5	17,5	30	46
0,2	1	2	6	16	32
Изобутан [97] **		427	527	627	727
0,1	0	14	42	78	95
0,1	1	3,5	29	71	93
0,2	0	9	32	66	91
0,2	1	1,5	17	56	87
н-Бутан [98, 99] **		427	527	627	727
0,1	0	10	37	75	93
0,1	1	2,5	21	66	91
0,2	0	7,5	27	61	87
0,2	1	1	13	50	83
Изопентан [98] **		427	527	627	727
0,1	0	19	57	88	97
0,1	1	7	45	84	96
0,2	0	4,5	44	80	94
0,2	1	3,5	30	73	92
н-Додекан [100]		440	460	480	500
0,2	1	12	19	28	38
0,2	8	8	12	19	28
0,4	1	7	11	17	24
0,4	8	4	7	11	16
н-Октацан [100]		440	460	480	500
0,2	1	18	27	38	49
0,2	8	12	19	28	39
0,4	1	10	16	24	34
0,4	8	6	10	16	24

\* Продуктами реакции являются равновесные смеси моноолефинов с разным положением двойной связи в молекуле.

\*\* В литературном источнике приведены равновесные степени дегидрирования только для давления 0,1 МПа в отсутствие водорода; остальные величины получены расчетом.

катализаторах (в отличие от непромотированного катализатора) наблюдается торможение ароматизации по маршрутам, кинетически связанным с олефинами (реакции 2, 6, 7 на схеме) с соответствующим увеличением вклада «скрытого» маршрута ароматизации 17 без десорбции промежуточных продуктов [108].

В работе [109] получено кинетическое уравнение скорости дегидрирования изопентана в изоамилены в присутствии водяного пара на платинооловянном катализаторе, нанесенном на шпинель цинк — оксид алюминия (546—589°С, 0,1 МПа), с учетом дезактивации катализатора коксом:

$$r = \frac{k_1 p_1}{(1 + b p_1)^2} \left( 1 - \frac{p_2 p_{H_2}}{p_1 K_p} \right) \exp(-\alpha c_k),$$

где  $K_p$  — константа равновесия дегидрирования;  $k_1$ ,  $b$  — константы;  $c_k$  — концентрация кокса в катализаторе;  $\alpha$  — параметр; прочие обозначения см. выше.

## 2. Катализаторы

Платиновые катализаторы дегидрирования парафинов представляют собой высокодисперсные многокомпонентные системы, нанесенные на термостойкий оксидный носитель с развитой поверхностью. Концентрация платины и промоторов обычно не превышает 1 мас.%. Наиболее распространенный носитель —  $\gamma$ -оксид алюминия [10, 15]. Ранее подобные платиновые катализаторы получили широкое распространение в процессе риформинга низкого давления [31, 32].

В случае осуществления процесса дегидрирования в присутствии водяного пара при температуре около 600° в качестве носителя применяют весьма стабильные шпинели на основе оксида алюминия, содержащие магний [110] или цинк [111].

Чтобы подавить кислотность, в состав катализатора вводят щелочные или щелочноземельные металлы, а также удаляют галоген (хлор). Добавление элементов побочных подгрупп I – VI групп периодической системы имеет целью преимущественно модифицирование платины.

В качестве промоторов чаще всего используют литий или калий, а также элементы подгруппы германия [15]. Природу поверхности высокодисперсных нанесенных платиновых катализаторов обычно рассматривают на основе представлений о кластерах — некристаллических частицах размером, как правило, менее 1 нм [112].

Состояние атомов и характер их взаимодействия в кластерах и в кристаллах существенно отличаются, что обусловлено координационной насыщенностью большинства атомов в первом случае. На поверхности полиметаллических нанесенных катализаторов образуются сложные кластеры, включающие в свой состав либо только атомы металлов (кластеры сплавного типа [112]), либо атомы активного металла вместе с низковалентными катионами промотора, стабилизованными за счет взаимодействия с носителем [95, 113]. В зависимости от размера частиц, природы взаимодействия активного металла с носителем и промоторами может происходить существенное изменение удельной активности и селективности активного металла [95, 114, 115], обусловленное как геометрическим эффектом (разбавление активного металла инертным компонентом, уменьшение размера кластеров), так и электронным эффектом (модифицирование активного металла в результате электронного взаимодействия с промотором [116, 117]). Основной причиной дезактивации платиновых катализаторов дегидрирования в условиях реакции является отложение кокса. Помимо блокировки поверхности металла и пор носителя коксом [118], контакт платины с углеводородной средой вызывает уменьшение поверхности металла за счет его кристаллизации [119] или образования шпинели с оксидом алюминия [120].

Эти эффекты, очевидно, представляют собой частные формы общего процесса формирования поверхности катализаторов под воздействием реакционной среды, рассмотренного в работах Баландина [121], Рогинского [122] и Борескова [123].

В результате зауглероживания изменяются активность и селективность платины в реакциях гидрогенолиза, изомеризации и дегидроциклизации  $n$ -гексана [124] и дегидрирования циклогексена [125, с. 487]. Интенсивность отравления катализатора коксом не определяется исключительно его концентрацией и может существенно различаться в зависимости от условий коксообразования и природы каталитической реакции. Причинами изменения токсичности кокса могут быть: а) различие структуры коксовых отложений [125, 126] (в частности, влияние упорядоченного и неупорядоченного слоев кокса может быть существенно различным [125]); б) изменение количественного распределения кокса между металлом и носителем при изменении условий коксообразования [127]; в) избирательное отравление металлических центров, катализирующих данную реакцию (дейтерообмен, дегидрирование, гидрогенолиз [128, 129]).

Важнейшей особенностью современных полиметаллических катализаторов является их повышенная стабильность в условиях образования кокса. Причинами коксоустойчивости подобных катализаторов считают уменьшение интенсивности коксоотложения в результате отравления промотором сильных кислотных центров (при введении олова [130, 131]), насыщение интермедиатов — предшественников кокса (рений [132, 133]) или гидрирование углеродистых отложений (иридий [134]). Вместе с тем в последние годы были получены данные, указывающие на резкое ограничение зауглероживания платины в нанесенных катализаторах дегидрогенизации, промотированных элементами подгрупп цинка, галлия, германия, без снижения общей концентрации кокса [15, 65, 66, 135—142]. Подобный коксозащитный эффект, обусловленный по данным ИК-спектроскопии СО [135, 136, 138] и хемосорбции бензола [66] ослаблением адсорбции реагентов на платине, связан с миграцией предкоксовых интермедиатов на носитель, т. е. с накоплением кокса вне поверхности активного металла.

Аналогичными коксозащитными свойствами обладает система рений — сера [15, 65], что объясняется высокой стабильностью сульфидов рения [65]. Была обнаружена зависимость промотирующего действия рения от присутствия серы в составе платиновых катализаторов [143, 144].

Рассмотренные представления позволяют объяснить сохранение высокой эффективности биметаллических алюмоплатиновых катализаторов дегидрогенизации даже при содержании кокса свыше 10% от массы катализатора [31, с. 355, 358; 32, с. 101; 145—148].

### 3. Технологические процессы дегидрирования парафиновых углеводородов

Дегидрирование высших *n*-парафинов осуществляют в неподвижном слое некислотного полиметаллического алюмоплатинового катализатора при высоких объемных скоростях подачи сырья (20—40 ч<sup>-1</sup>), небольшом избыточном давлении водорода (0,3—0,4 МПа) и температуре 450—500°. Конверсия за проход составляет ~10 мас.%, что определяет необходимость многократной рециркуляции непрореагировавших парафинов [10, 15, 149, 150]. Малая глубина дегидрирования позволяет проводить процесс в одном адиабатическом реакторе.

Разработанный фирмой ЮОП (США) процесс «Пакол», характеризующийся указанными показателями, нашел применение в промышленности [149, 150]. Перспективность полученияmonoолефинов этим методом определяется исключительно высокой (не менее 90%) селективностью и экономичностью процесса. Дополнительным ценным продуктом является также водородсодержащий газ с чистотой 96 об.%, выход которого в расчете на исходное сырье составляет 2—2,7 мас. %.

Катализат дегидрирования может быть непосредственно использован для алкилирования бензола с выделением непрореагировавших парафинов на стадии ректификации продуктов алкилирования. В случае применения олефинов для синтеза высших спиртов методом оксосинтеза катализат с установки дегидрирования направляют на стадию адсорбционного выделения олефинов (процесс «Олекс»), где получают концентрат, содержащий 90—95% линейных monoолефинов. К 1983 г. эксплуатировалось и строилось 22 установки процесса «Пакол» [150] единичной мощностью 25—100 тыс. т олефинов в год. Имеется сообщение о разработке форсированного варианта процесса с конверсией 13—14,5% за проход [150].

Как следует из табл. 5, отечественные технологические процессы имеют аналогичные основные показатели. Увеличение конверсии с 10—11% до 16—17% позволяет снизить кратность циркуляции непрореагировавшего сырья в 1,5 раза и уменьшить энергозатраты, что согласуется с выводами [150]. В соответствии с промышленной практикой катализатор

Таблица 5

**Характеристики процесса дегидрирования парафиновых углеводородов  $C_{11}$ — $C_{14}$  на полиметаллическом алюмоплатиновом катализаторе [15]**

Показатели	Режим	
	нормальный	жесткий
Давление, МПа abs.	0,4—0,5	0,3
Конверсия, мас.%	11,2	17,8
Селективность образования <i>n</i> -моноолефинов, мас.%	90	85*
Продолжительность реакционного цикла, сут	30	20

*Примечание:* температура — 460—500° С, объемная скорость подачи жидкого сырья 20—30 ч<sup>-1</sup>, мольное отношение водород:сырье=8:1.

\* Без гидрирования диенов.

после однократного сырьевого цикла заменяют свежим и направляют на извлечение платины.

В начале 80-х годов была показана возможность селективного дегидрирования парафиновых углеводородов  $C_3$ — $C_5$  в моноолефины на промотированных алюмоплатиновых катализаторах с реакционным циклом до 15 суток [90, 97, 151]. В изотермическом реакторе с неподвижным слоем катализатора при скорости подачи сырья до 1000 ч<sup>-1</sup> (по газу) была достигнута конверсия парафинов  $C_4$ ,  $C_5$  30—40 мас.% с селективностью поmonoолефинам до 91—92,5 мас.%. Эти показатели существенно лучше, чем в кипящем слое оксиднохромового катализатора (табл. 6). Содержание кокса в катализаторе в конце цикла достигает 12—15 мас.% (0,007—0,012 мас.% в расчете на пропущенное сырье).

Значительный интерес к получению олефинов  $C_3$ — $C_5$  методом дегидрирования парафинов обусловлен их широким применением в нефтехимии, в основном для получения мономеров СК и полиолефинов [15—17], и значительным ростом добычи сырья — сжиженных нефтяных газов [152]. В короткий срок для этой цели было разработано три новых процесса [153].

В процессе «Олефлекс» фирмы ЮОП (США) используется блок из трех адиабатических реакторов, аналогичных реактору процесса «Пакол», с промежуточным подогревом потока для компенсации эндотермического теплового эффекта реакции (~130 кДж/моль). Процесс осуществляют в движущемся слое полиметаллического платинового катализатора (типа катализатора процесса «Пакол») с непрерывной регенерацией. Коксообразование не превышает 0,02 мас.% в расчете на сырье [97]. Рабочий цикл катализатора, выдерживающего более 250 регенераций [97], составляет 3—14 суток [153]. При конверсии изобутана 45% селективность образования изобутилена составила 87,5%, а селективность дегидрирования изопентана с учетом образования изопрена 77,5 мас.% [97].

В процессе «Стар» фирмы Филипс, осуществляемом в изотермическом трубчатом реакторе с неподвижным слоем катализатора в присутствии водяного пара [153], судя епо патентам этой фирмы [17, 111], также используется промотированный платиновый катализатор на основе термостойкой шпинели.

Согласно сообщению [153], при продолжительности рабочего цикла катализатора 8 ч селективность дегидрирования изобутана достигает 95 мол.% при конверсии ~50%, что согласуется с патентными и исследовательскими данными по дегидрированию парафинов на подобных катализаторах в близких условиях [111, 154]. Процессы «Олефлекс» и «Стар» проходят проверку в полупромышленном масштабе [153].

Таблица 6

## Показатели процессов дегидрирования бутанов и изопентана на различных катализаторах [16, 151]

Показатели	<i>n</i> -Бутан		Изобутан		Изопентан	
	а	б	а	б	а	б
Температура, °С	545—560	570—600	540—570	580—620	530—560	550—610
Давление, МПа	0,2	0,1—0,2	0,25	0,1—0,2	0,2	0,1—0,2
Мольное отношение водород:сырье	0,75:1	—	1:1	—	2:1	—
Объемная скорость подачи сырья (по газу), ч <sup>-1</sup>	1000	100—300	1000	100—300	700	100—300
Степень превращения за проход, мас.%	31	41—43	40	44—48	30	43—45
Выход олефинов на превращенное сырье, мас. %	92,5	72—76	91,1	77—82	92,0	68—74
Селективность, % от теоретической	96,0	75—79	94,5	80—85	94,5	70—76

Примечание: катализаторы: а — алюмоплатиновый, б — алюмохромовый К-5.

Таким образом, из трех новых процессов дегидрирования парафинов  $C_3$ ,  $C_4$  два основаны на использовании полиметаллических платиновых катализаторов, что указывает на сохранение ранее отмеченной тенденции к расширению сферы их применения [15].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Петров А. А. Каталитическая изомеризация углеводородов. М.: Изд-во АН СССР, 1960. 214 с.
2. Кондон Ф. Е./Катализ в нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности. М.: Гостоптехиздат, 1961. Кн. 2. С. 48.
3. Бурсиан Н. Р. Технология изомеризации парафиновых углеводородов. Л.: Химия, 1985. 191 с.
4. Жоров Ю. М. Изомеризация углеводородов. М.: Химия, 1983. 301 с.
5. Rijsdij P. R., Vora B. V./Chem. Econ. Eng. Rev. 1983. V. 15. № 5. P. 16.
6. Бурсиан Н. Р., Боруцкий П. Н., Коган С. Б. и др./Хим. технол. топлив и масел. 1987. № 7. С. 4.
7. Цыбулевский А. М., Пак П. М., Бережная В. И./Там же. 1980. № 12. С. 10.
8. Бурсиан Н. Р., Волнухина Н. К., Коган С. Б., Орлов Д. С./XII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии: Реф. докл. и сообщ. М.: Наука, 1980. Ч. 4. С. 36.
9. Бурсиан Н. Р., Дараган В. К., Коган С. Б., Ластовкин Г. А./Хим. технол. топлив и масел. 1986. № 10. С. 6.
10. Серебряков Б. Р., Пласкунов Т. К., Аншелес В. Р., Далин М. А. Высшие олефины. Производство и применение/Под ред. М. А. Далина. Л.: Химия, 1984. 264 с.
11. Черный И. Р. Производство сырья для нефтехимических синтезов. М.: Химия, 1983. 336 с.
12. Нефти СССР. М.: Химия, 1974. Т. 4. 390 с.
13. Миначев Х. М., Исаков Я. И./Металлсодержащие цеолиты в катализе. М.: Наука, 1976. С. 85.
14. Миначев Х. М., Кондратьев Д. А./Успехи химии. 1983. Т. 52. С. 1921.
15. Бурсиан Н. Р., Коган С. Б., Грувер В. Ш., Боруцкий П. Н. Платиновые промотированные катализаторы в процессах изомеризации и дегидрирования парафиновых углеводородов. М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1981. 50 с.
16. Огородников С. К./Справочник нефтехимика/Под ред. С. К. Огородникова. Л.: Химия, 1978. Т. 2. С. 349.
17. Котельников Г. Р., Струнникова Л. В., Патанов В. А., Арапова В. А. Катализаторы дегидрирования низших парафиновых, олефиновых и алкилароматических углеводородов. М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1978. 81 с.
18. Скаченко В. К. Дегидрирование углеводородов. Киев: Наук. думка, 1981. 328 с.
19. Азингер Ф. Парафиновые углеводороды. Химия и технология/Пер. с нем. под ред. В. И. Исагулянца. М.: Гостоптехиздат, 1959. Т. 1. 623 с.
20. Бурсиан Н. Р./Справочник нефтепереработчика/Под ред. Г. А. Ластовкина и др. Л.: Химия, 1986. С. 178.
21. Казанская А. С., Скобло В. А. Расчеты химических равновесий. М.: Высш. шк., 1974. 287 с.
22. Введенский А. А. Термодинамические расчеты нефтехимических процессов. Л.: Гостоптехиздат, 1960. 576 с.
23. Sinfelt J. H., Hirshowitz H., Rohrer J. C./J. Phys. Chem. 1960. V. 64. P. 892.
24. Бурсиан Н. Р., Волнухина Н. К., Волков И. А., Поляков А. А./Катализитические превращения парафиновых углеводородов. Л.: ВНИИНефтехим, 1976. С. 75.
25. Давыдов Е. М., Харсон М. С., Киперман С. Л./Изв. АН СССР. Сер. хим. 1977. С. 2687.
26. Александров А. С., Бурсиан Н. Р., Гурфейн Н. С. и др./Хим. и технол. топлив и масел. 1976. № 10. С. 5.
27. Миначев Х. М., Гаранин В. И., Харламов В. В./Изв. АН СССР. Сер. хим. 1970. С. 835.
28. Splett J. I., Bryant Ph./Ind. Eng. Chem. Proc. Develop. 1982. V. 21. P. 750.
29. Гаранин В. И., Миначев Х. М., Исакова Т. А./Нефтехимия. 1972. Т. 12. С. 501.
30. Bonifay R., Torek B., Hellin M./Bull. Soc. chim. France. 1977. No. 11/12. P. 1077.
31. Гейтс Б., Кетцир Дж., Шуйт Г. Химия каталитических процессов/Пер. с англ. под ред. А. Ф. Платэ. М.: Мир, 1981. 552 с.
32. Маслянский Г. Н., Шапиро Р. Н. Каталитический реформинг бензинов. Л.: Химия, 1985. 222 с.
33. Brouwer D. M., Oeldrik J. M./Rec. trav. chim. 1968. V. 87. P. 721.
34. Marin G. B., Froment F. G./Chem. Eng. Sci. 1982. V. 37. P. 759.
35. Жермен Дж. Катализитические превращения углеводородов/Пер. англ. Шехтер А. Б. М.: Мир, 1972. 310 с.
36. Петров А. А. Химия алканов. М.: Наука, 1974. 243 с.
37. Condon F. E./Catalysis/Ed. by Emmett P. B. N. Y.: Reinhold, 1958. V. 6. P. 83.
38. Milliken T. H., Mills G. A., Oblad A. G./Disc. Faraday Soc. 1950. V. 8. P. 279.
39. Olah G. A./J. Amer. Chem. Soc. 1972. V. 94. P. 808.
40. Fajula F./Catalysis by Acids and Bases. Amsterdam: Elsevier, 1985. P. 361.

41. Mills G. A., Heinemann H., Milliken T. H., Oblad A. G.//Ind. Eng. Chem. 1953. V. 45. P. 134.
42. Вейс П.//Катализ. Полифункциональные катализаторы и сложные реакции. М.: Мир, 1965. С. 3.
43. Бурсиан Н. Р., Орлов Д. С., Шакун А. Н. Катализ на сверхкислотах. М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1979. 51 с.
44. Peri J. B.//J. Phys. Chem. 1965. V. 69. P. 211, 231.
45. Basset J., Figueras F., Mathieu M. V. et al.//J. Catal. 1970. V. 16. P. 53.
46. Бурсиан Н. Р., Волнухина Н. К., Волков И. А. и др.//Катализические превращения парафиновых углеводородов. Л.: ВНИИНефтехим, 1976. С. 36.
47. Измайлова Л. Н., Котов Е. И., Боруцкий П. Н., Бурсиан Н. Р.//Кинетика и катализ. 1978. Т. 19. С. 390.
48. Битепаж Ю. А., Бурсиан Н. Р., Боруцкий П. Н. и др.//Научные основы приготовления катализаторов. Тез. докл. Всес. совещ. Новосибирск: ИК СО АН ССР, 1983. С. 222.
49. Антипина Т. В., Чернов В. А.//Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1962. Т. 3. С. 22.
50. Goble A. G., Lawrence P. A.//Prepr. Proc. III Intern. Congr. Catal. Amsterdam; North-Holland, 1965. P. 328.
51. Бурсиан Н. Р., Ставрова Г. В. А. с. 189804 СССР//Б. И. 1967. № 1.
52. Rabo J. A., Pickert F. E., Mays B. L.//Ind. Eng. Chem. 1961. V. 53. P. 733.
53. Исаков Я. И., Миначев Х. М.//Успехи химии. 1982. Т. 51. С. 2069.
54. Oeldrik J. M. Пат. 981311 Англия//РЖХим. 1965, 13Н265.
55. Бурсиан Н. Р., Шавандин Ю. А., Волнухина Н. К., Ставрова Г. В.//Кинетика и катализ. 1971. Т. 12. С. 769.
56. Мэкстед Э. Б.//Катализ. Вопросы теории и методы исследования. М.: Изд-во иностр. лит. 1955. С. 100.
57. Bechthold E.//Ber. Bunsen Ges. Phys. Chem. 1966. B. 70. S. 713.
58. Berthier Y., Perderean M., Oudar J.//Surface Sci. 1973. V. 36. P. 225.
59. Fischer T. E., Kelemen S. R.//J. Catal. 1978. V. 53. P. 24.
60. Apesteguia C. R., Garetto T. F., Brema C. E., Parera J. M.//Appl. Catal. 1984. V. 10. P. 291.
61. Apesteguia C. R., Brema C. E., Garetto T. F. et al.//J. Catal. 1984. V. 89. P. 52.
62. Mendez M., Duprez D., Apesteguia C., Barbier J.//React. Kinet. Catal. Lett. 1983. V. 23. P. 397.
63. Mathieu M.-V., Primet M.//Appl. Catal. 1984. V. 9. P. 361.
64. Бурсиан Н. Р., Грувер В. Ш., Филиппов М. М. и др.//Журн. прикл. химии. 1986. Т. 59. С. 595.
65. Biloen P., Helle J. N., Verbeek H. et al.//J. Catal. 1980. V. 63. P. 112.
66. Bursian N. R., Zharkov B. B., Kogan S. B. et al.//VIII Intern. Congress Catal. Frankfurt am Main: DECHEMA, 1984. V. 2. P. 481.
67. Машкина А. В. Гетерогенный катализ в химии органических соединений серы. Новосибирск: Наука, 1977. 338 с.
68. Бурсиан Н. Р., Шавандин Ю. А., Волнухина Н. К., Боруцкий П. Н.//Журн. прикл. химии. 1974. Т. 47. С. 1335.
69. Бурсиан Н. Р., Волнухина Н. К., Ставрова Г. В. и др.//Важнейшие процессы переработки углеводородного сырья. М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1979. С. 37.
70. Corbett R. A.//Oil and Gas J. 1986. V. 84. No. 12. P. 71.
71. Кофманн Г. Л.//Нефть, газ и нефтехимия за рубежом. 1987. № 2. С. 85.
72. Grignard V., Stratford R.//Compt. rend. 1924. V. 178. P. 2148.
73. Молдавский Б. Л., Кобыльская М. В., Лившиц С. Е.//Журн. общ. химии. 1935. Т. 5. С. 1791.
74. Молдавский Б., Низовкина Т.//Там же. 1940. Т. 10. С. 1183.
75. Молдавский Б., Небылова Е., Низовкина Т.//Там же. 1944. Т. 14. С. 343.
76. Ono Y., Tanabe T., Kitajima N.//Chem. Lett. 1978. No 6. P. 625.
77. Ono Y., Tanabe T., Kitajima N.//J. Catal. 1979. V. 56. P. 47.
78. Бурсиан Н. Р., Коган С. Б., Орлов Д. С., Жемчугова Е. И.//Журн. прикл. химии. 1986. № 7. С. 1570.
79. Пат. 3812199 США//РЖХим. 1975, 7 П 167.
80. Oil and Gas J. 1977. V. 75. No. 40. P. 64.
81. Gianetto G., Perot G., Guisnet M.//Proc. Intern. Symp. Zeolites in Catalysis (Siofok) Szeged: Acta Physica et Chemical Szegediensis. 1985. P. 467.
82. Пат. 3773845 США//РЖХим. 1974. 22П152.
83. Пат. 3793251 США//РЖХим. 1975. 22П152.
84. Болтон А. П.//Химия цеолитов и катализ на цеолитах/Под ред. Рабо Дж. М.: Мир, 1980. Т. 2. С. 431.
85. Beyer H. K., Reti F., Horvath J.//Acta Chim. Acad. Sci. Hung. 1982. Т. 109. P. 199.
86. Коган С. Б., Дараган В. К., Бурсиан Н. Р.//Нефтехимия. 1984. Т. 24. С. 32.
87. Zhdanov S. P., Feoktistova N. N., Kozlova N. I. et al.//Proc. Intern. Symp. Zeolites in Catalysis (Siofok) Szeged Acta Physica et Chemical Szegediensis: 1985. P. 129.
88. Тимофеева Е. А., Иванковский Б. Э., Исаагулянц Г. В.//Нефтехимия. 1977. Т. 17. С. 58.
89. Тимофеева Е. А., Иванковский Б. Э., Исаагулянц Г. В.//Там же. 1980. Т. 20. С. 50.
90. Berg R. C., Vora B. V., Mowry J. R.//Oil and Gas J. 1980. V. 78. No. 45. P. 191.
91. Лемаев Н. В.//Химическая промышленность. 1986. № 9. С. 3.

92. Лукашев А. И.//ХII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. М.: Наука, 1984. С. 94.
93. Томас Ч. Промышленные катализитические процессы и эффективные катализаторы. М.: Мир, 1973. 385 с.
94. Корниенко Т. П.//Катализитические свойства веществ/Под ред. В. А. Ройтера. Киев: Наук. думка, 1977. Т. 4. С. 147.
95. Ермаков Ю. И., Захаров В. А., Кузнецов Б. Н. Закрепленные комплексы на окисных носителях в катализе. Новосибирск: Наука, 1980. 246 с.
96. Брагин О. В., Либерман А. Л. Превращения углеводородов на металлоксодержащих катализаторах. М.: Химия, 1981. 264 с.
97. Vora B. V., Imai T.//Hydrocarb. Process. 1982. V. 61. P. 171.
98. Стерлигов О. Д., Олферьева Т. Г., Кононов Н. Ф.//Успехи химии. 1967. Т. 36. С. 1200.
99. Ходаков Ю. С. Дис. ... докт. хим. наук. М.: ИОХ АН СССР, 1976. 371 с.
100. Бурсиан Н. Р., Васильев И. А., Коган С. Б. и др./Нефтепереработка и нефтехимия. 1978. № 12. С. 51.
101. Казанский Б. А., Фадеев В. С., Гостунская В. В./Изв. АН СССР. Сер. хим. 1971. С. 677.
102. Исагулянц Г. В., Розенгард М. И., Дубинский Ю. Г. Катализическая ароматизация алифатических углеводородов. М.: Наука, 1983. 160 с.
103. Крылова Т. Л., Некрасов Н. В., Гайдай Н. А. и др./Кинетика и катализ. 1980. Т. 21. С. 1487.
104. Садыхова З. А., Некрасов Н. В., Гуревич В. Р., Киперман С. Л./Там же. 1981. Т. 22. С. 396.
105. Садыхова З. А., Некрасов Н. В., Гуревич В. Р./Там же. 1984. Т. 25. С. 593.
106. Лыу Кам Лок, Гайдай Н. А., Киперман С. Л. и др./Химическая кинетика в катализе. Кинетические модели органических реакций. Черноголовка: ИОХ — ИХФ АН СССР, 1985. С. 112.
107. Лыу Кам Лок, Гайдай Н. А., Гудков Б. С. и др./Кинетика и катализ. 1986. Т. 27. С. 1371.
108. Коган С. Б., Подклетнова Н. М., Мороз А. М. и др./Химическая кинетика в катализе. Кинетические модели органических реакций. Черноголовка: ИОХ — ИХФ АН СССР, 1985. С. 120.
109. Бальжинимаев Б. С., Иванов А. А., Пахомов Н. А., Котельников Г. Р./Кинетика-3. Матер. III Всесоюз. конф. Калинин, 1980. Т. 1. С. 46.
110. Пат. 3842139 США//РЖХим. 1975, 19П113.
111. Пат. 4191846 США//РЖХим. 1980. 22П231.
112. Sinfelt J. H.//J. Catal. 1973. V. 29. P. 308.
113. Adkins S. R., Davis B. H.//Ibid. 1984. V. 89. P. 371.
114. Боресков Г. К./Теоретические проблемы катализа. Новосибирск: ИК СО АН СССР, 1977. С. 113.
115. Бурсиан Н. Р./Нанесенные металлические катализаторы превращения углеводородов. Мат. Всесоюз. конф. Новосибирск: ИК СО АН СССР, 1978. Ч. 1. С. 30.
116. Sachtler W. M. H., Santer R. A./Adv. Catalysis. 1977. V. 26. P. 69.
117. Слинкин А. А./Кинетика и катализ. 1981. Т. 22. С. 71.
118. Буянов Р. А. Закоксование катализаторов. Новосибирск: Наука, 1983. 208 с.
119. Бурсиан Н. Р., Коган С. Б., Семенов Г. И., Левицкий Э. А./Кинетика и катализ. 1974. Т. 15. С. 1608.
120. Ушаков В. А., Мороз Э. М., Бурсиан Н. Р. и др./Там же. 1978. Т. 19. С. 805.
121. Балабин А. А., Патрикесев В. В.//Журн. прикл. химии. 1942. Т. 15. С. 139.
122. Рогинский С. З. Гетерогенный катализ. М.: Наука, 1979. 416 с.
123. Боресков Г. К./Кинетика и катализ. 1980. Т. 21. С. 5.
124. Langhorst P. P., Jongste H. C. de, Ponec V.//Catalyst Deactivation. Proc. Intern. Symp. Amsterdam: Elsevier, 1980. P. 43.
125. Somorjai G. A. Chemistry in Two Dimensions. Ithaca — L.: Cornell Univ. Press, 1981. 515 p.
126. Somorjai G. A./Surface Sci. 1979. V. 84. P. 496.
127. Танатаров М. А., Шаймарданов Н. М., Левинтер М. Е./Кинетика и катализ. 1975. Т. 16. С. 1313.
128. Barber J., Marecot P., Martin V. et al./Catalyst Deactivation. Proc. Intern. Symp. Amsterdam: Elsevier, 1980. P. 53.
129. Синфельт Дж./Новое в исследовании поверхности твердого тела. Вып. 1. М.: Мир, 1977. С. 285.
130. Дуплякин В. К., Белый А. С., Алфеев В. С., Левинтер М. Е./Нанесенные металлические катализаторы превращения углеводородов. Новосибирск: ИК СО АН СССР, 1978. С. 35.
131. Bacaud R., Bussiere P., Figueras F., Mathieu I. P./Catalyst Preparation. Proc. I. Intern. Symp. Amsterdam: Elsevier, 1976. P. 509.
132. Жоров Ю. М., Панченков Г. М., Карташев Ю. Н./Кинетика и катализ. 1981. Т. 22. С. 1341.
133. Bertolacini R. J., Pellet R. I./Catalyst Deactivation. Proc. Intern. Symp. Amsterdam: Elsevier, 1980. P. 73.
134. Rasser J. C., Biendorf W. H., Scholten J. J. F.//J. Catal. 1979. V. 59. P. 211.
135. Бурсиан Н. Р., Волкова З. С., Грувер В. Ш. и др./Нанесенные металлические катализаторы превращения углеводородов. Матер. Всес. конф. Новосибирск: ИК СО АН СССР, 1978. С. 191.

136. Оранская О. М., Семенская И. В., Коган С. Б. и др./Применение оптической спектроскопии в адсорбции и катализе. Алма-Ата: ИОКЭ АН КазССР. 1980. С. 65.
137. Dauizinger F. M., Helle J. N., Biloen P., Sachtler W. M. H./J. Catal. 1980. V. 63. P. 119.
138. Коган С. Б., Подклетнова Н. М., Оранская О. М. и др./Кинетика и катализ. 1981. Т. 22. С. 663.
139. Коган С. Б., Подклетнова Н. М., Илясова А. С., Бурсиан Н. Р./Журн. прикл. химии. 1983. Т. 56. С. 1832.
140. Völter J., Kürschner U./Appl. Catal. 1983. V. 8. P. 167.
141. Lietz G., Völter J., Dobrovolszky M., Paal Z./Ibid. 1984. V. 13. P. 77.
142. Жарков Б. Б., Клименко Т. М., Федянин Н. П. и др./Журн. прикл. химии. 1984. Т. 57. С. 2555.
143. Маслянский Г. Н., Жарков Б. Б./Хим. технол. топлив и масел. 1977. № 1. С. 16.
144. Coughlin R. W., Kawakami K., Hassan A./J. Catal. 1984. V. 88. P. 150.
145. Aalund L. R./Oil and Gas J. 1971. V. 69. No. 51. P. 43.
146. NPRA Q. and A./Ibid. 1973. V. 71. No. 15. P. 88.
147. Жарков Б. Б., Шапиро Р. Н., Шипкин В. В./Справочник нефтехимика/Под ред. С. К. Огородникова. Л.: Химия, 1978. Т. 2. С. 134.
148. Федоров А. П., Шкуратова Е. А., Маслянский Г. Н., Жарков Б. Б./Хим. технол. топлив и масел. 1984. № 9. С. 15.
149. Berg R. C., Persak R. A., Winter G. K./Petrol. Int. 1978. V. 25. No. 9. P. 31.
150. Vora B. V., Pujado P. R., Spinner J. B., Imai T./Hydrocarb. Process. 1984. V. 63. No. 11. P. 86.
151. Бурсиан Н. Р., Коган С. Б., Ласточкин Г. А., Орлов Д. С./Хим. технол. топлив и масел. 1981. № 10. С. 7.
152. Vora B. V., Berg R. C., Pujado P. R./Chem. Econ. Eng. Rev. 1983. V. 15. No. 4. P. 27.
153. Choudhury J./Chem. Eng. 1984. V. 91. No. 13. P. 40.
154. Пахомов Н. А., Буянов Р. А., Мороз Э. М. и др./Нанесенные металлические катализаторы превращения углеводородов. Тез. докл. Всесоюз. совещ. Новосибирск: ИК СО АН СССР. 1978. С. 227.

ВНИИНефтехим, НПО Леннефтехим