

УДК. 665.656.6 : 665.772 : 661.183.6

© 1990 г.

АРОМАТИЗАЦИЯ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПАРАФИНОВ НА ЦЕОЛИТАХ СЕМЕЙСТВА ПЕНТАСИЛА

Миначев Х. М., Дергачев А. А.

Обобщены экспериментальные данные по применению цеолитов семейства пентасила для ароматизации низкомолекулярных парафинов. Рассмотрены современные представления о механизме ароматизации и природе активных центров пентасилов. Приведены примеры применения пентасил-содержащих катализаторов в технологических процессах переработки газообразных углеводородов.

Библиография — 235 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I.	Введение	1522
II.	Структура и активные центры пентасилов	1523
III.	Ароматизация низкомолекулярных парафинов	1527
IV.	Применение катализаторов на основе пентасилов в технологических процессах получения ценных химических продуктов из углеводородных газов	1547

I. ВВЕДЕНИЕ

Низкомолекулярные углеводороды являются доступным и дешевым сырьем для получения полимерных материалов, высокооктановых компонентов моторного топлива (*изо*-алканов $C_6—C_8$ и ароматических углеводородов), а также различных полупродуктов тонкого органического синтеза [1—3]. Среди основных источников низших парафинов следует выделить в первую очередь попутный нефтяной газ (содержание алканов $C_2—C_5$ до 70%) и природный газ (суммарное содержание этана, пропана и бутанов до 25%) [4, 5], масштаб добычи которых исчисляется десятками и сотнями млрд. $m^3/год$ соответственно. В последние годы наметилась тенденция к более полному использованию нефти за счет вовлечения в переработку тяжелых фракций и к повышению единичной мощности установок термического и каталитического крекинга — основных деструктивных процессов современной нефтехимической и нефтеперерабатывающей промышленности. В результате значительно возросло выделение отходящих газов, в составе которых преобладают парафины $C_2—C_4$ и содержится значительное количество соответствующих олефинов. Немаловажное место в производстве низших углеводородов принадлежит также процессам на основе CO и H_2 — газообразных продуктов переработки угля [6, 7]. До последнего времени значительная часть компонентов природного, попутного и нефтезаводского газов использовались лишь в качестве технологического топлива и не находила применения для синтеза химических продуктов.

Задача эффективного использования углеводородных газов стимулировала поиск новых катализаторов, среди которых особое место заняли синтетические цеолиты [8, 9]. Цеолиты первого поколения (фожазиты, морденит, эрионит и др.) приходят на смену традиционным катализаторам на основе аморфных алюмосиликатов в процессах крекинга парафинов, алкилирования парафинов и ароматических углеводородов, олигомеризации низших олефинов. Новый этап развития цеолитного катализа связан с синтезом высококремнеземных цеолитов семейства пентасила [1—3, 10]. Цеолиты этого структурного типа, не имеющие природных аналогов, впервые были синтезированы фирмой «Мобил ойл»

в начале 70-х гг., они получили сокращенное обозначение ZSM-5 и ZSM-11 [11—17]. В Советском Союзе аналоги этих цеолитов называют пентасилами типа ЦВК, ЦВМ, ультрасила [15]. В последнее время развиты новые методы синтеза пентасилов, в решетке которых атомы алюминия замещены атомами бора, железа, галлия, германия, цинка, хрома и других элементов [18—20].

Катализаторы на основе пентасилов нашли применение в ряде крупнотоннажных процессов нефтехимии, таких, как изомеризация, диспропорционирование и алкилирование ароматических углеводородов [21—23], крекинг газойлевых фракций [3, 24], депарафинизация нефтяных фракций [24], конверсия метанола в углеводороды [25—27] и др. В этих процессах пентасилы оказались более эффективными и селективными катализаторами, чем применявшиеся ранее цеолиты первого поколения или нецеолитные системы различного состава. Кроме того пентасилы обладают уникальной способностью превращать низшие парафины и олефины в более высокомолекулярные продукты [3, 27—32]. На пентасилах при атмосферном давлении и температурах 300—350°С олефины состава C_2 — C_4 почти количественно превращаются в высокооктановые компоненты моторного топлива [11—13, 28—30]. В последние 4—5 лет возрос интерес к пентасилам как к катализаторам ароматизации низших парафинов. Модифицирование пентасилов добавками различных переходных элементов позволило получить каталитические системы для превращения пропана и бутанов в ароматические углеводороды C_6 — C_{10} с селективностью 60—70% [31—34].

Результаты исследования каталитических свойств цеолитов, в том числе и пентасилов, в различных реакциях систематизированы в обзорах [1—3, 16, 22—27, 35, 36], опубликованных в начале 80-х гг. Цель данного обзора — обобщить и проанализировать накопленные за последние 5—6 лет сведения о превращениях низкомолекулярных парафинов на пентасилах различного состава, обсудить возможный механизм этих превращений и рассмотреть некоторые технологические аспекты применения катализаторов на основе пентасилов в процессах переработки углеводородных газов.

II. СТРУКТУРА И АКТИВНЫЕ ЦЕНТРЫ ПЕНТАСИЛОВ

Каркас цеолитов — кристаллических алюмосиликатов — состоит из алюмо- и кремнийкислородных тетраэдров, которые имеют общие вершины и образуют структурные элементы решетки — четырех- и шестигранные призмы, канкринитовые и содалитовые ячейки, кубооктаэдры и др. [37, 38]. Не вдаваясь в подробности, изложенные в ряде обзоров и монографий [8, 9, 16, 37, 38], отметим лишь основные особенности структуры пентасилов. Основу каркаса пентасилов составляют пятичленные кольца, образованные преимущественно кремнийкислородными тетраэдрами, так как концентрация алюминия в этих цеолитах мала (не более 5 атомов в элементарной ячейке, что соответствует отношению Si/Al от ~ 15 до десятков тысяч) [3, 14, 38]. Пятичленные кольца соединяются в ячейки, состоящие из восьми таких колец, и образуют цепочки, которые объединены в слои, причем каждая цепочка в слое представляет собой зеркальное отражение соседней (рис. 1). В каркасе пентасилов типа ZSM-5 и ZSM-11 существует система пор, состоящая из пересекающихся под прямыми углами каналов, которые образованы десятичленными кольцами. Пористая структура цеолита ZSM-5 включает как прямые ($0,54 \times 0,56$ нм) каналы эллиптического сечения, так и синусоидальные ($0,51 \times 0,55$ нм) круглые каналы. Система пор пентасила ZSM-11 состоит из прямых каналов эллиптического сечения.

Следует подчеркнуть, что атомы алюминия занимают особое положение в кристаллической решетке цеолитов. Они изоморфно замещают в каркасе атомы кремния, но имеют тетраэдрическую координацию по отношению к атомам кислорода. Вследствие этого координационное число и валентность алюминия не совпадают, что приводит к появлению

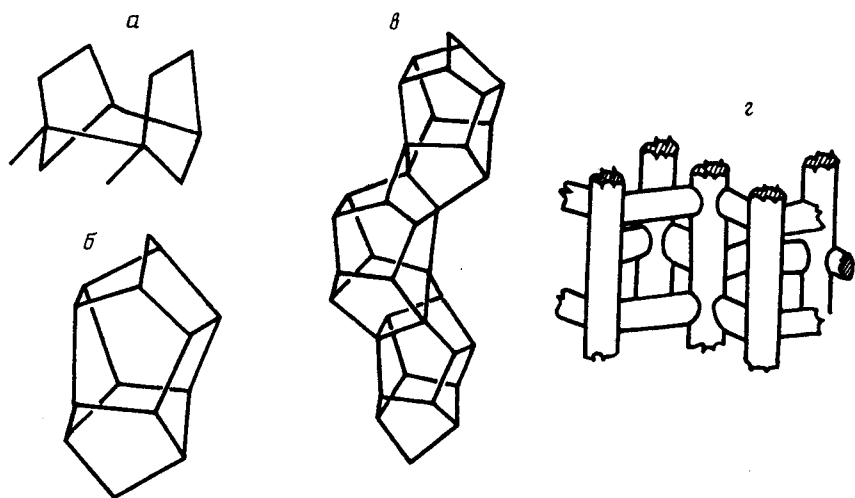
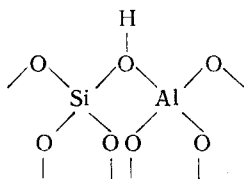
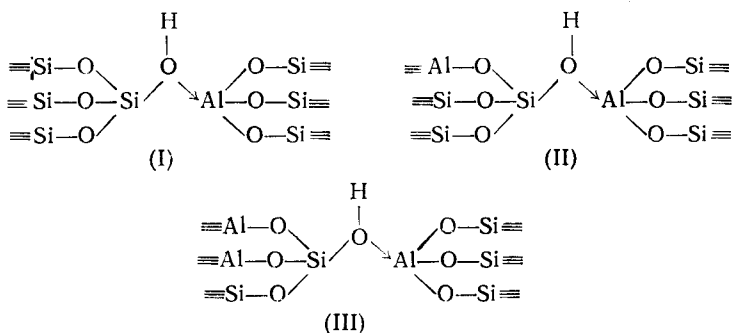


Рис. 1. Структура пентасила: а — структурный элемент; б — ячейка из восьми 5-членных колец; в — цепь, состоящая из ячеек; г — схематическое изображение канальной структуры пентасила [3]

избыточного отрицательного заряда на алюмокислородном тетраэдре AlO_4^- . Этот заряд может быть компенсирован либо катионом металла, либо протоном (в декатионированных формах цеолита). Компенсирующий протон образует ковалентную связь с одним из четырех атомов кислорода в тетраэдре AlO_4^- , в результате чего создаются изолированные структурные гидроксильные группы мостикового типа



ИК-спектроскопическое изучение взаимодействия мостиковых групп OH с молекулами адсорбированных оснований [39—49] позволило установить, что они являются сильными бренстедовскими кислотными центрами (В-центры). Согласно современным представлениям [42, 47—52], которые базируются на квантовохимических расчетах и экспериментальных ИК-спектроскопических данных, все многообразие кислотных гидроксильных групп сводится к трем основным типам с разным числом атомов алюминия в ближайшем структурном окружении гидроксидов



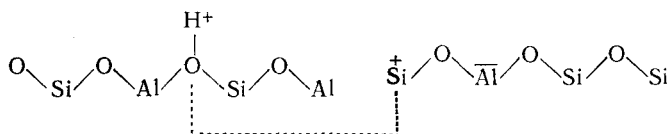
Кислотные свойства гидроксидов ослабевают при переходе от (I) к (III) и далее к силанольным группам $\text{Si}-\text{OH}$, не обладающим протонодонорной способностью. Высоккремнеземные пентасилы и мордениты содержат группы OH типа (I) и терминальные силанольные гидроксиды, аналогичные поверхностным гидроксильным группам силиката

[46, 49, 50]. Кроме изолированных мостиковых гидроксидов пентасилы включают мостиковые группы OH, образующие достаточно прочную водородную связь с решеточным атомом кислорода [46, 53]. Концентрация таких гидроксидов может достигать 20% от общего числа групп OH [46]. По данным [53], эти группы обладают необычными свойствами. Например, при комнатной температуре они способны взаимодействовать с адсорбированными молекулами парафинов, а при повышенных температурах переходят в изолированное состояние. Согласно квантово-химическим расчетам [54], гидроксиды такого типа должны обладать более сильными протонодонорными свойствами, чем изолированные мостиковые группы OH.

Помимо В-центров цеолиты содержат апротонные (льюисовские) кислотные центры (L-центры), обладающие электроноакцепторными свойствами. К L-центрам цеолитов относятся различные координационно-ненасыщенные атомы или ионы решетки, имеющие вакантную *p*-орбиталь, а также обменные катионы с положительным зарядом. В структуре дегидроксилированных водородных форм цеолитов присутствуют также тетраэдры AlO_4^- , лишенные компенсирующего их заряд протона и обладающие свойствами основания Льюиса.

Результаты ИК-спектроскопических исследований [46—53] свидетельствуют, что при дегидроксилировании декатионированных пентасиллов и морденитов, полученных прямым гидротермальным синтезом, формируются апротонные кислотные центры трех типов: одни из них представляют собой решеточные координационно-ненасыщенные атомы алюминия, другие — такие же ионы кремния и, наконец, третьи содержат внеклеточные атомы алюминия. В деалюминированных морденитах при удалении групп OH образуются L-центры лишь одного типа — трехкоординированные решеточные ионы кремния.

По данным [17, 55, 56], высококремнеземные цеолиты типа пентасила и морденита содержат также небольшое количество очень сильных («суперкислых») центров. Они представляют собой протонные центры, кислотность которых повышена благодаря индукционному эффекту соседнего льюисовского центра [57]



Таким образом, методом ИК-спектроскопии адсорбированных молекул в цеолитах идентифицированы кислотные центры различной природы. Соотношение концентраций L- и В-центров зависит от структуры цеолитов, состава каркаса, термостабильности гидроксильного покрова и химической природы веществ, используемых для модифицирования внутренней и внешней поверхности катализаторов [8, 9, 34]. Кроме ИК-спектроскопии для изучения кислотности цеолитов различной структуры, включая пентасилы, применяют методы адсорбционной микрокалориметрии [40, 58—66], изотопного гетерофазного обмена дейтерия с гидроксильными группами [67—71], программированной термодесорбции аммиака и органических азотистых оснований [72, 73] и др. Для количественной оценки концентрации и силы кислотных центров наиболее пригоден метод адсорбционной микрокалориметрии, основанный на прямом измерении дифференциальных теплот адсорбции азотистых оснований, в частности, аммиака. Ступенчатый характер кривых, отражающих зависимость дифференциальной теплоты адсорбции аммиака q_{NH_3} от количества адсорбированного аммиака Q , указывает на дискретную неоднородность адсорбционных центров цеолитов (рис. 2). В спектрах кислотности некоторых цеолитов разного состава и строения (рис. 3) имеются полосы с одинаковой q_{NH_3} . Это свидетельствует о наличии в разных цеолитах хотя и отличающихся по концентрации, но одинаковых по силе центров. С ростом Si/Al наблюдается тенденция к уве-

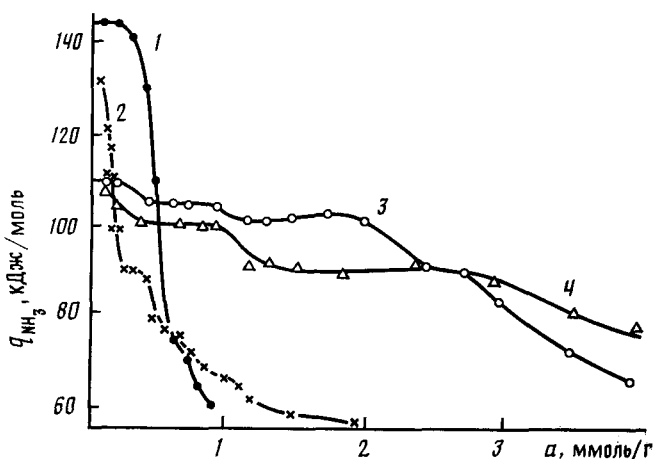


Рис. 2

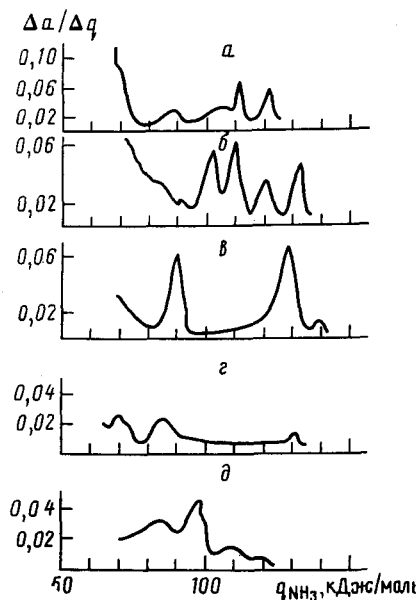


Рис. 3

Рис. 2. Дифференциальные теплоты адсорбции аммиака на цеолитах при 30°С [59]: 1 — деалюминированный морденит с $\text{Si}/\text{Al}=24$; 2 — пентасил типа Н-ЦВК с $\text{Si}/\text{Al}=40$; 3 — HNaY (степень декаатионирования $\alpha=80\%$); 4 — HNaX (степень декаатионирования $\alpha=80\%$)

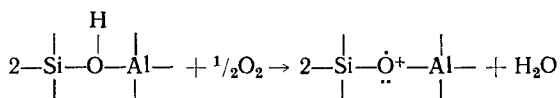
Рис. 3. Энергетическое распределение кислотных центров различной структуры [63]: а — цеолит L ($\alpha=82\%$), б — морденит ($\alpha=90\%$), в — деалюминированный морденит с $\text{Si}/\text{Al}=9$, г — пентасил типа Н-ЦВК с $\text{Si}/\text{Al}=30$, д — пентасил типа Н-ЦВМ с $\text{Si}/\text{Al}=20$ ($\Delta a/\Delta q$ — доля кислотных центров с определенной q_{NH_3})

личению силы кислотных центров и уменьшению их количества [63—66]. Сравнение спектров кислотности показало, что и пентасилы, и мордениты содержат сильные кислотные центры с $q_{\text{NH}_3} > 120$ кДж/моль [61—63]. Однако в отличие от морденитов, в пентасилах нет центров, адсорбирующих аммиак с $q_{\text{NH}_3} > 130$ кДж/моль.

Кислотные центры пентасилов отличаются высокой термической стабильностью. Результаты измерения концентрации гидроксильных групп методами гетерофазного изотопного обмена и адсорбционной микрокалориметрии [63, 71] показали, что протонные центры пентасилов начинают разрушаться выше 700°С, причем даже после термообработки при 800°С на поверхности сохраняется около 40% гидроксидов. Пентасил, обработанный в вакууме при 800°С, содержит сильные кислотные центры, адсорбирующие аммиак с $q_{\text{NH}_3}=110\text{—}130$ кДж/моль [63]. Число этих центров примерно в 3 раза меньше, чем у образца, прогретого при 500°С.

Наряду с кислотными центрами различной природы в цеолитах присутствуют окислительно-восстановительные центры, идентифицированные методом ЭПР [74]. Бренстедовские кислотные центры пентасилов могут превращаться в центры другого типа — дефекты твердого состоя-

ния — в результате высокотемпературной обработки ($>500^{\circ}\text{C}$) [75]



При взаимодействии таких центров с органическими молекулами, способными к ионизации, могут возникать катион-радикалы.

III. АРОМАТИЗАЦИЯ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ПАРАФИНОВ

Первые сообщения о каталитическом превращении низкомолекулярных парафинов в ароматические углеводороды появились в начале 70-х г. [76—79]. Согласно термодинамическим расчетам [79], при 627°C константа равновесия реакции $3\text{C}_2\text{H}_6 \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_6 + 6\text{H}_2$ равна ~ 21 , что соответствует 78%-ной концентрации бензола в равновесной смеси при атмосферном давлении. Константа равновесия реакции $2 \text{изо-}\text{C}_4\text{H}_{10} \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_4(\text{CH}_3)_2 + 5\text{H}_2$ при 427°C равна 16,2, а при 527°C — $1,2 \cdot 10^4$ [76]. В табл. 1 приведены рассчитанные значения температур, при которых свободные энергии (ΔG^0) реакций ароматизации и дегидрирования алканов становятся равными нулю. Превращение этана, пропана и гексана в бензол требует гораздо более низких температур, чем их дегидрирование [80].

Таблица 1

Температуры ($^{\circ}\text{C}$) образования бензола и олефинов из различных алканов с $\Delta G^0=0$ [80]

Алкан	Бензол	Алкены
Метан	1075	1350 (C_2H_4)
Этан	575	774 (C_2H_4)
Пропан	450	655 (C_3H_6)
n-Гексан	320	575 (C_6H_{12}) *

* 2-Метилпентен

По аналогии с дегидроциклизацией парафинов, содержащих 6 и более углеродных атомов, для превращения легких алканов первоначально использовали бифункциональные нанесенные металлические катализаторы риформинга, которые обладают дегидрирующей активностью [76—79, 81—89].

Ароматизация этана может происходить на катализаторах $\text{M}/\text{Al}_2\text{O}_3$, где $\text{M}=\text{Pt}, \text{Pd}, \text{Ru}, \text{Rh}, \text{Ir}$ [79, 81—83]. Алюмоплатиновые катализаторы проявили заметную активность в реакциях ароматизации пропана [77, 84, 85], бутанов [76, 86] и пентана [77]. Ароматические углеводороды из *n*-бутана были получены также в присутствии оксидов Mo , W , Cr , V и Mn , нанесенных на Al_2O_3 [78]. Процессы ароматизации низших парафинов на цеолитных катализаторах подробно рассмотрены в обзорах [87—89]. Отметим, что на катализаторах $\text{M}/\text{Al}_2\text{O}_3$ селективность образования ароматических углеводородов $S_{\text{аром}}$, определяемая как отношение выхода продуктов ароматизации к общей конверсии, не превышает 20%. Большая часть исходного углеводорода превращается в продукты крекинга и уплотнения. В результате отложения этих продуктов на поверхности активность катализаторов в ходе реакции быстро снижается.

Новый этап в исследовании превращений низших парафинов с числом углеродных атомов меньше шести в ароматические углеводороды связан с применением цеолитов семейства пентасила. Эти цеолиты в декатионированной форме способны ароматизировать насыщенные углеводороды даже в отсутствие дегидрирующих компонентов. Модифици-

рование пентасилов различными металлами позволило существенно повысить конверсию парафинов и $S_{\text{аром}}$.

Все элементы-промоторы можно условно разделить на две группы. К первой относятся благородные металлы (Pt, Rh, Pd), способствующие увеличению конверсии и выхода ароматических углеводородов, а ко второй — некоторые элементы II и III групп (Zn, Cd, Ga), в присутствии которых резко возрастает $S_{\text{аром}}$. Ниже рассмотрены примеры ароматизации парафинов $C_2—C_5$ на пентасилах в водородной форме и модифицированных катализаторах.

1. Декатионированные пентасилы

В реакции ароматизации этана заметной активностью обладают пентасилы типа Н-ЦВМ [90—96]. При 600°C и времени контакта $\tau \approx 30$ с на образце с $\text{Si/Al}=18$ выход ароматических углеводородов в расчете на пропущенный парафин ($A_{C_6H_6}$) составил 10%. В тех же условиях глубина превращения пропана была значительно выше. В интервале $500—600^\circ\text{C}$ конверсия пропана ($x_{C_3H_8}$) изменялась от 72 до 98%, а величина $A_{C_3H_8}$ — от 14 до 37%. При $T \geq 600^\circ\text{C}$ и $\tau \geq 20$ с пропан подвергается термическому превращению: $x_{C_3H_8}=40 \div 80\%$ [97, 98]. На пентасиле типа ультрасила с $\text{Si/Al}=22$ при $x_{C_3H_8}=93\%$ и $A_{C_3H_8}=24\%$ (600°C , $\tau=30$ с) большая часть пропана превращалась в метан (37%), этан (21%) и олефины $C_2—C_4$ (14%) [99, 100]. На силикалите, содержащем менее 0,03 мас.% Al, при 630°C и $\tau \approx 5$ с основным направлением реакции было образование углеводородов $C_1—C_3$ (88%), а величина $A_{C_3H_8}$ не превышала 3% [101]. На пентасиле типа Н-ЦВК ($\text{Si/Al}=30$) при 600°C и $\tau=8$ с $S_{\text{аром}} \approx 10\%$ при $x_{C_3H_8}=67\%$ [102]. Этан в этих условиях не превращался в ароматические углеводороды, а в реакции с изобутаном величина A достигала 23%.

Ароматизацию пропана изучали также в относительно мягких условиях ($500—550^\circ\text{C}$, $\tau \leq 10$ с, $p_{C_3H_8}=0,01 \div 0,1$ МПа), когда вклад термического процесса незначителен [101—104]. Жидкий катализат, как и при 600°C , состоял только из ароматических углеводородов, среди которых преобладали бензол, толуол и ксилолы. Несмотря на то, что условия проведения реакции и состав катализаторов в работах [101—103] были различными, величина $S_{\text{аром}}$ и распределение ароматических углеводородов $C_6—C_8$ при $500—550^\circ\text{C}$ оказались практически одинаковыми: бензол 25—30%, толуол 46—50%, ксилолы+этилбензол 20—26% при $S_{\text{аром}}=25 \div 30\%$. Лишь в некоторых случаях [104, 105] величина $S_{\text{аром}}$ достигала $\sim 50\%$ при $500—650^\circ\text{C}$.

Кроме температуры и времени контакта важным фактором, влияющим на глубину и характер превращения низших парафинов на пентасилах, является соотношение концентраций кремния и алюминия в их решетке. Исследована роль состава каркаса декатионированных пентасилов в ароматизации пропана и изобутана [100, 106—111]. Увеличение отношения Si/Al в ультрасилах от 22 до 95 приводило к уменьшению $x_{C_3H_8}$ от почти 100 до 42% (при 600°C и $\tau \approx 30$ с) [106]. Одновременно с конверсией падала активность этих катализаторов в реакциях ароматизации, крекинга, коксообразования и, в меньшей степени, дегидрирования пропана [100].

Активность пентасилов типа Н-ЦВК и Н-ЦВМ с $\text{Si/Al}=15 \div 140$ в превращениях пропана и изобутана [108—110] также заметно возрастала по мере увеличения содержания алюминия ($[\text{Al}]$) в каркасе (рис. 4). Величина $x_{C_3H_8}$, монотонно повышаясь с ростом $[\text{Al}]$, достигает $\sim 80\%$ при 600°C и $V=450$ ч⁻¹ на образцах с $\text{Si/Al}=15 \div 24$. Иной характер имеет зависимость $A_{C_3H_8}$ от состава пентасилов (рис. 4, кривая 2). На графике отчетливо видны два участка, один из которых соответствует изменению A по мере увеличения $[\text{Al}]$ от 0,3 до 1,4 мас.%, а другой от 1,4 до 3,2 мас.%. На цеолитах, содержащих $\leq 1,4$ мас.% Al, $A_{C_3H_8}$ составляет от 5 до 8%, что почти совпадает с выходом ароматических углеводородов на кварце, т. е. в условиях термического превращения

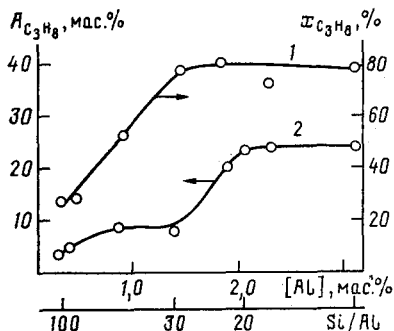


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость конверсии пропана (1) и выхода ароматических углеводородов при 600° С (2) от концентрации алюминия в каркасе пентасилов [109]

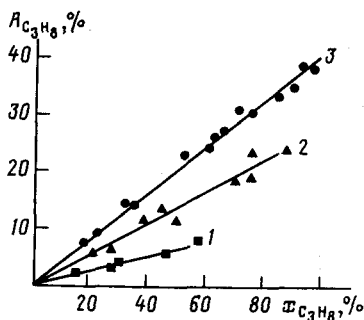


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость выхода ароматических углеводородов от конверсии пропана на H- (1, 2) и Zп-пентасилах (3) с различным отношением Si/Al [110]: 1 — 49÷140; 2 — 18÷24; 3 — 20÷140

пропана. Для ароматизации более реакционноспособного изобутана не требуется такого количества Al в каркасе, как для превращения пропана [109], однако максимальная величина $A_{C_{4H_{10}}}$ (42% при 600° С и $V=450$ ч⁻¹) получена на катализаторе с Si/Al=20.

Состав каркаса существенно влияет не только на активность пентасилов, но и на селективность их действия. На рис. 5 представлена зависимость $A_{C_3H_8}$ от $x_{C_3H_8}$. Степень превращения изменяли, варьируя температуру при постоянном τ . Главной особенностью полученных зависимостей является линейный характер изменения A , причем прямые на графике выходят из начала координат. Это свидетельствует о неизменности $S_{аром}$ в пределах каждой серии катализаторов. Все исследованные пентасилы в H-форме можно разделить на две группы. К первой относятся образцы с Si/Al от 49 до 140; в их присутствии пропан превращается в ароматические углеводороды с наименьшей селективностью ($S_{аром} = 15\%$). Вторую группу составляют пентасилы со сравнительно высокой концентрацией [Al] (Si/Al=18÷24), на которых $S_{аром} = 28\%$.

Следует отметить, что на декатионированных пентасилах основным направлением превращения парафинов $C_3—C_5$ является расщепление молекул исходных углеводородов и реакции с участием образующихся ненасыщенных продуктов $C_2—C_3$. Так, например, на образце пентасила H-ЦВК с Si/Al=140 конверсия изобутана при 600° С достигала 60%, тогда как $A_{C_{4H_{10}}}$ не превышала 13% [109]. Главными продуктами превращения изобутана в этих условиях были метан, этан и пропилен, суммарный выход которых составлял 40%. Пентан крекируется на пентасилах при более низких температурах, чем пропан и изобутан [112, 113]. При 450° С на образце H-ZSM-5 с Si/Al=26 приблизительно 50% пентана превращается в пропан при $S_{аром} \approx 15\%$ [112]. Как и в случае превращений парафинов $C_3—C_4$, активность декатионированных пентасилов в ароматизации пентана зависит от состава каркаса и резко повышается с ростом [Al]. Однако одновременно увеличивается и общая степень превращения, так что $S_{аром}$, измеренная при постоянной x , мало изменяется при варьировании Si/Al от 26 до 450 [112].

Таким образом, декатионированные пентасилы различного состава способны превращать парафины $C_2—C_5$ в ароматические углеводороды, но соотношение скоростей целевой реакции дегидроциклизации и побочной реакции крекинга всегда заметно меньше единицы.

2. Пентасилы, содержащие металлы VIII группы

Как отмечалось выше, для ароматизации алканов $C_2—C_4$ наиболее пригодны катализаторы бифункционального действия, активные в дегидрировании и способные превращать образующиеся алкены в арома-

Превращения C_2H_6 на модифицированных пентасилах * [94]

Катализатор	T, °C	Выход жидких продуктов, %	Состав жидких продуктов, %		Состав газа, %			
			C_6-C_8	C_9-C_{12}	CH_4	C_2H_4	C_2H_6	C_3, C_4
Na-ЦВМ	600**	0	—	—	2,5	7,5	90	Следы
H-ЦВМ	600	10	95	5	3	1	96	»
0,5% Pt/Na-ЦВМ	600	Следы	—	—	6,5	11,5	82	»
0,5% Pt/H-ЦВМ	500	10	74	26	18	4	75	3
	600	20	83	17	19	3	78	Следы
0,5% Rh/H-ЦВМ	500	10	85	15	6	2	92	»
	600	2,5	—	—	29	4	67	»
0,5% Pd/H-ЦВМ	600	2,5	—	—	12	3	85	»
	600**	12,5	54	46	7,5	2,5	90	»

* Проточная система, объемная скорость 120 ч⁻¹, обработка катализатора воздухом при 550° С в течение 5 ч.

** Обработка катализатора воздухом (5 ч, 550° С) и водородом (5 ч, 550° С).

тические углеводороды. Поскольку декатионированные пентасилы проявляют высокую активность в ароматизации низкомолекулярных олефинов [3, 28, 114—124] (и отчасти даже парафинов), можно было ожидать, что введение в их состав дегидрирующего компонента будет способствовать ароматизации насыщенных углеводородов. Такие бифункциональные катализаторы должны также сохранять главные преимущества пентасилов — молекулярно-ситовые свойства [16, 17, 125] и высокую устойчивость к коксообразованию.

Согласно патентным данным [126], на Pt/H-ZSM-5 при 600° С этан в небольшой степени превращается в смесь бензола, толуола и ксилолов. Подробное исследование каталитических свойств пентасилов типа H-ЦВМ, содержащих Pt, Rh или Pd, в ароматизации этана и пропана [90—97, 127—130] позволило выявить специфику каталитического действия каждого элемента, обусловленную его природой, в частности, неодинаковой способностью катионов M^{n+} изменять степень окисления при окислительно-восстановительной обработке, а также возможными различиями в дисперсности и распределении металлической фазы в каналах и на поверхности цеолитного компонента катализаторов.

Как следует из табл. 2, на Pt/H-ЦВМ величина $A_{C_2H_6}$ примерно вдвое выше, чем на исходной H-форме. На металлсодержащих пентасилах реакция протекает при более низкой температуре, чем на H-ЦВМ. Сравнение с результатами, полученными на образце Pt/Na-ЦВМ, показывает, что протонные кислотные центры играют важную роль в превращении низших парафинов. Если такие центры отсутствуют, то направление реакции коренным образом изменяется — основными продуктами превращения этана становятся этилен и метан, тогда как ароматические углеводороды не образуются. Подобным образом было обнаружено, что основным продуктом превращения пропана при 300° С на Pt/Na-ZSM-5 является пропилен [131]. Катализаторы, модифицированные Pd и Rh, проявляют меньшую активность в ароматизации этана чем Pt/H-ЦВМ [96, 129, 130]. На Rh/H-ЦВМ при повышении температуры до 600° С возрастает метанообразование и резко снижается $A_{C_2H_6}$.

Каталитические системы металл—пентасил обладают рядом особенностей. Прежде всего, активность катализаторов в значительной степени зависит от условий их предварительной обработки. Образцы, обработанные воздухом или последовательно воздухом и водородом, значительно активнее катализаторов, непосредственно восстановленных водородом без предварительного прогрева в токе воздуха (табл. 3). Исследование катализаторов методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и электронной микроскопии позволило объяснить результаты каталитических экспериментов [94, 96, 97, 127—130]. Прямая обработка водородом приводит к полному восстановлению платины до нульвалентного состояния и вызывает миграцию частиц ме-

Влияние состояния металла и его дисперсности на каталитические свойства систем М/Н- ZSM в реакциях ароматизации и гидрогенолиза этана [129]

М	Обработка катализатора**	Состояние металла (%)	Размер частиц, нм	Ароматизация *		Гидрогенолиз Число оборотов, с ⁻¹
				Выход АУ***, %	S _{аром}	
Pt	1	Pt ²⁺ (60) Pt ⁰ (40)	1—2	18	18—20	—
	2	Pt ⁰ (100)	0,8	15	13—17	9,6
	3	Pt ⁰ (100)	10	1,5	4,5	0,55
Rh	2	Rh ⁰ (65) Rh ⁺ (35)	1—2	13	25	0,54
	3	Rh ⁰ (75)	3—5	0,9	7,5	0,05

* Температура ароматизации для Pt и Rh 550 и 450°С; соответствующие величины для гидрогенолиза 420 и 250°С;

** 1 — при 550°С в воздухе; 2 — при 550°С в воздухе + при 450—520°С в H₂; 3 — при 450—520°С в H₂;

*** АУ — ароматические углеводороды.

талла на внешнюю поверхность. При этом формируются крупные кристаллиты размером ~10 нм. При прокаливании на воздухе без восстановления примерно 60% платины находится в виде ионов Pt²⁺. Окислительная обработка при 350—500°С способствует миграции катионов в глубь каналов. При этом значительная часть катионов Pt²⁺ остается в изолированном состоянии. Прокаливание на воздухе сопровождается восстановлением части катионов металла до промежуточного или нуль-валентного состояния [130]. При прокаливании наблюдается также рост отношения Si/Al в приповерхностном слое. Причиной этого может быть миграция внекаркасного алюминия или «экранирование» алюминия вследствие локализации катионов вблизи алюмоокислородных тетраэдров. Если перед восстановлением катализаторы обработать воздухом, то удастся получить весьма мелкодисперсные частицы (<1 нм) с очень узким распределением по размерам [127—130, 132]. Размер частиц платины в катализаторах Pt/Н-ЦВМ оценивали методами электронной микроскопии [127, 130, 131] и H₂—O₂-титрования [133], причем в обоих случаях получены близкие результаты. По данным [129] в реакциях ароматизации и гидрогенолиза этана более активны мелкие частицы металлов.

Влияние условий предварительной обработки Pt/Н-ZSM-5 на дисперсность металлической фазы обнаружено также в работах [134—136]. По данным [134], мелкодисперсные частицы платины (1—2 нм) формируются при медленном (1°/мин) нагреве катализатора в токе кислорода, разбавленного гелием. Значительно более крупные кристаллы (≥10 нм) образуются при скорости нагрева до 10°/мин, причем лишь небольшая часть платины оказывается локализованной внутри каналов. Для получения кристаллитов платины размером менее 1 нм необходим предварительный ступенчатый нагрев катализаторов в токе воздуха (180—300°С) со скоростью 1°/мин и затем восстановление водородом с последующей продувкой азотом при 530°С [135].

Рассмотренные данные показывают, что восстановление платины в пентасилах, как и в фожазитах [137, 138], приводит к локализации атомов или кластеров металла в цеолитной структуре и к их частичной миграции на внешнюю поверхность. Такие же закономерности характерны и для катализаторов Rh/Н-ЦВМ [130].

Другая особенность каталитического действия металлсодержащих пентасилов состоит в так называемой «разработке» катализаторов в ходе реакции. Этот эффект ярко проявляется при проведении ароматизации в условиях импульсного режима, причем на водородных формах без металла «разработка» не наблюдается. Одной из возможных причин этого явления может быть изменение степени окисления металла в ходе реакции за счет его взаимодействия с носителем и продуктами

катализа. Влияние реакционной среды на формирование активного состояния металла изучено на примере ароматизации этана в присутствии Pt- и Rh-содержащих пентасилов типа Н-ЦВМ [96, 97, 127, 129, 130]. Для выяснения причин «разработки» параллельно с каталитической активностью Pt/Н-ЦВМ исследовали электронное состояние платины в ходе ароматизации, сравнивая спектры РФЭС образцов, перенесенных из каталитического реактора в спектрометр. На прокаленном в токе воздуха образце (рис. 6, кривая 1) по мере увеличения числа импульсов этана платина постепенно восстанавливалась, выход ароматических углеводородов возрастал и достигал максимума. В этой точке платина имела положительный заряд $\delta+$. На катализаторе, восстановленном в токе H_2 , характер зависимости выхода от числа импульсов сохранялся

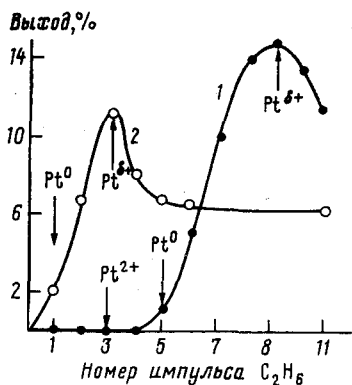


Рис. 6. Зависимость выхода продуктов ароматизации этана на Pt/Н-ЦВМ от числа импульсов [129]: 1 — обработка воздухом; 2 — обработка водородом

таким же, максимальный выход также соответствовал появлению заряда $\delta+$. Согласно данным РФЭС, в ходе «разработки» катализаторов заметно изменялись параметры $Pt4f$ [96, 127, 129, 130]. Анализ фотоэлектронных спектров позволил выделить два типа центров платины, отличающихся своими спектральными характеристиками: 1) частицы Pt, спектры РФЭС которых значительно смещены (+1,2 эВ) относительно спектра металла; 2) частицы Pt, в спектрах которых положительный сдвиг отсутствует или наблюдается небольшой отрицательный сдвиг (например, после десяти импульсов этана). Полагают [127, 129, 130], что положительный сдвиг, по крайней мере частично, обусловлен переносом электронной плотности с платины на акцепторные участки носителя. В ходе «разработки» катализатора положительный заряд на платине возрастает (см. рис. 6), а затем, после достижения максимальной активности, несколько уменьшается, хотя как в исходном, так и в дезактивированных образцах часть металлических центров несет небольшой положительный заряд.

К центрам второго типа относят большие кристаллиты платины, локализованные на внешней поверхности цеолита. На основе современных представлений о сильном взаимодействии металла с носителем [139] было высказано предположение [127, 129, 130], что в жестких условиях реакции (550—600°С, углеводороды, водород) в решетке пентасила могут образоваться кислородные вакансии и произойти восстановление ионов Al^{3+} , расположенных вблизи частиц платины. Взаимодействие атомов или кластеров платины с такими электронодонорными центрами должно приводить к появлению избыточной электронной плотности на платине, что и наблюдали экспериментально методом РФЭС.

Суммируя данные о состоянии платины в катализаторах Pt/Н-ЦВМ и учитывая при этом изменение каталитических свойств, можно предположить, что существует особая форма платины ($Pt^{\delta+}$ со сдвигом $\sim 1,2$ эВ), которая и определяет активность катализаторов в ароматизации этана.

Аналогично платиновой ведет себя и Rh-форма пентасила Н-ЦВМ [129, 130]. После водородной обработки при 400—450°С значительная часть родия ($\sim 40\%$) в цеолите остается невосстановленной. Анализ РФЭС-спектров в ходе ароматизации этана показал наличие двух состояний родия: близкого к металлическому и формально соответствующего Rh^+ . Изменение соотношения между ними по мере увеличения числа импульсов этана обусловлено довосстановлением родия и взаимодействием нульвалентного металла с реакционной смесью. Подобное взаимодействие наблюдали ранее на примере алюминородиевых катализаторов

циклотримеризации этилена [130]. В ходе этой реакции происходило существенное изменение активности катализатора и электронного состояния металла. На кластерах родия возникал положительный заряд (максимальная величина сдвига $\Delta E_{\text{св}} \text{Rh}3d_{5/2} \sim 0,7 \text{ эВ}$).

Комплексное изучение каталитических свойств металлсодержащих пентасилов и физико-химических свойств поверхности Pt, Rh и Pd [90, 92, 94—97, 127—130] позволило выяснить роль состояния окисления и дисперсности металлов в ароматизации этана. Очевидно, те же факторы должны определять активность подобных катализаторов и в реакциях с участием парафинов $\text{C}_3\text{—C}_4$. Установлено, что способ приготовления катализаторов Pt/HZSM-5 заметно влияет на степень превращения пропана [140, 141]. Образец, полученный методом ионного обмена, оказался значительно активнее того, в который платину вводили пропиткой раствором $[\text{Pt}(\text{NH}_3)_4]\text{Cl}_2$. Эти данные были подтверждены в работах [131, 134, 135]. Если часть платины находится на внешней поверхности цеолита (что характерно для катализаторов, полученных методом пропитки), то в первые 30—60 мин опыта дезактивируются именно эти частицы металла, а затем активность не изменяется в течение длительного времени, так как центры платины, локализованные вблизи структурных групп OH, весьма устойчивы к закоксовыванию благодаря молекулярно-ситовым свойствам пентасилов [134].

Таким образом, введение благородных металлов, в первую очередь платины, приводит к существенному увеличению выхода продуктов ароматизации низших парафинов и селективности этого процесса.

3. Пентасилы, модифицированные элементами II и III групп периодической системы

Как было отмечено в предыдущем разделе, пентасилы, модифицированные платиной и другими благородными металлами, проявляют высокую активность в превращениях низших алканов, однако селективность ароматизации на них не превышает 30%. Для увеличения $S_{\text{аром}}$ применяли модифицирование пентасилов различными элементами (Ni, Co, Mo, W, Cd, Zn, Ga), однако наилучшие результаты были получены при использовании цинка, кадмия и галлия [142—152]. Элементы-модификаторы вводят различными способами: ионным обменом, пропиткой, механическим смешением порошков и, наконец, изоморфным замещением алюминия в решетке с получением галло- или цинксиликатов [18, 19, 80, 153—155].

В работах [101, 103, 156] сопоставлены каталитические свойства образцов Zn/HZSM-5, приготовленных ионным обменом, и исходной деацетонированной формы пентасила в процессах превращения пропана при 450—550°C и атмосферном давлении. Введение катионов Zn^{2+} вызывает увеличение $x_{\text{C}_3\text{H}_8}$ в 1,5 раза, а $S_{\text{аром}}$ в 2 раза. В ароматических продуктах реакции на Zn/HZSM-5 доля бензола и толуола выше, а содержание алкилбензолов $\text{C}_8\text{—C}_9$ ниже, чем на немодифицированном цеолите [102, 103]. Заметно изменяется и распределение газообразных углеводородов. Модифицирование цинком приводит к резкому уменьшению конверсии пропана в метан и увеличению концентрации этана [101, 102, 109].

Для ароматизации этана на Zn-пентасилах необходимы более высокие температуры и большие времена контакта τ , чем для ароматизации пропана. Цинк оказывает значительное промотирующее действие при ароматизации этана на пентасилах H-ЦВМ и H-ЦВК различного состава [98, 157]. По мере уменьшения Si/Al от 32 до 15 величина $x_{\text{C}_2\text{H}_6}$ при 600°C и $\tau=30 \text{ с}$ увеличивалась от 27 до 57% [157]. Максимальная $S_{\text{аром}}=35\%$ получена на образце с Si/Al=23 при 650°C. С ростом концентрации алюминия в каркасе цеолитов увеличивался выход метана и нафталинов и снижался выход водорода и алкилбензолов C_8 . На пентасиле типа H-ЦВМ (Si/Al=15), содержащем 0,5 мас.% цинка, при 600°C $x_{\text{C}_2\text{H}_6}=32\%$, а $S_{\text{аром}} \approx 60\%$ [98].

В некоторых работах [98, 101, 103] применяют катализаторы, приготовленные методом ионного обмена. Однако ионообменная емкость пентасилов невелика [158], что не дает возможности в широких пределах варьировать концентрацию промотора. Согласно расчетам [80], максимальное содержание цинка в пентасиле не может превышать 2 мас.%, если металл вводить ионным обменом с катионами Na^+ или NH_4^+ . Между тем активность катализаторов должна, очевидно, зависеть от концентрации элемента-модификатора [80, 117, 118, 159]. Методом пропитки можно ввести в пентасил значительно большее количество металла, чем путем ионного обмена. Сопоставление образцов пентасила Н-ЦБК ($\text{Si}/\text{Al}=30$), содержащих 0,5; 1,4 и 10 мас.% ZnO , показало, что величины $x_{\text{C}_2\text{H}_6}$ и $A_{\text{C}_2\text{H}_6}$ на них тем больше, чем выше содержание цинка, а в превращениях пропана и изобутана образцы с 1,4 и 10 мас.% ZnO имеют близкую активность [102].

Как и в случае Н-форм, состав каркаса влияет на каталитическую активность Zn -содержащих пентасилов [103, 108—111]. На пентасилах с $\text{Si}/\text{Al}=20, 49, 100$ и 140 , содержащих 1,5 мас.% Zn , величины $A_{\text{C}_3\text{H}_8}$ и $A_{\text{C}_4\text{H}_{10}}$ заметно повышаются с ростом $[\text{Al}]$ [109, 110]. Вместе с тем состав каркаса не влияет на $S_{\text{аром}}$ катализаторов, модифицированных цинком. Как следует из рис. 5, все точки, соответствующие цинксодержащим катализаторам с разным содержанием алюминия в решетке, лежат на одной прямой, выходящей из начала координат. Наклон этой прямой соответствует $S_{\text{аром}} \approx 42\%$, что в 1,5 раза выше, чем на таких же немодифицированных пентасилах.

Независимость $S_{\text{аром}}$ от x свидетельствует о параллельном превращении низших алканов в продукты ароматизации и крекинга. Увеличение $S_{\text{аром}}$ в результате модифицирования цинком обусловлено ростом скорости ароматизации. Это соотношение, очевидно, не зависит от состава каркаса Zn -пентасилов и определяется только содержанием элемента-промотора в катализаторе.

Состав каркаса Zn -пентасилов влияет не только на общую каталитическую активность, но и на соотношение отдельных продуктов ароматизации. Особенно наглядно это проявляется при рассмотрении продуктов превращения изобутана на пентасилах с $\text{Si}/\text{Al}=20$ и 140 [109]. Наиболее значительно изменяется соотношение концентраций алкилбензолов $\text{C}_8 - \text{C}_{10}$. Относительный выход ксилолов и этилбензола повышается при уменьшении $[\text{Al}]$. Важной особенностью превращения низших алканов на пентасилах является образование конденсированных ароматических углеводородов, главным образом нафталина и его алкильных производных. Повышение $[\text{Al}]$ в каркасе Zn -пентасилов благоприятствует образованию нафталинов: выход этих продуктов при 600°C на образце с $\text{Si}/\text{Al}=20$ в ~ 7 раз выше, чем на катализаторе с $\text{Si}/\text{Al}=140$.

Известно [62, 63], что концентрация кислотных центров пентасилов пропорциональна $[\text{Al}]$, а их сила не зависит от отношения Si/Al . Следовательно, каталитическая активность пентасилов разного состава в ароматизации определяется количеством кислотных центров, что соответствует экспериментальным данным (см. рис. 4 и 5).

Для выяснения роли кислотности цеолитного носителя в ароматизации пропана были сопоставлены каталитические свойства образцов $\text{Zn}/\text{H-ZSM-5}$ и $\text{Zn}/\text{боросиликат}$ [103]. Известно [160—162], что кислотность боросиликатов существенно ниже кислотности пентасилов H-ZSM-5 . При 550°C и $P_{\text{C}_3\text{H}_8}=101$ кПа ни Н-форма боросиликата, ни боросиликат, модифицированный цинком не проявляли заметной активности ($x_{\text{C}_3\text{H}_8} \simeq 1,2 \div 2,0\%$). Неактивность Н-формы авторы объясняли тем, что слабые кислотные центры боросиликата не способны активировать молекулы пропана. Однако неактивным оказался и $\text{Zn}/\text{боросиликат}$. По-видимому, для ароматизации пропана необходимо наличие не только цинка, но и некоторого числа кислотных центров, таких, например, как в пентасиле Н-ЦБК с $\text{Si}/\text{Al}=140$ [108—110].

К значительному росту активности и $S_{\text{аром}}$ приводит введение другого элемента II группы — кадмия. Сведения о промотирующем действии кадмия содержатся в основном в патентной литературе [163—165]. Система-

тическому изучению роли кадмия в ароматизации низших парафинов на пентасилах посвящены работы [113, 166, 167]. Почти двукратный рост $A_{C_4H_{10}}$ и $S_{аром}$ наблюдался при введении даже весьма небольшого ($\sim 0,7$ мас. %) количества кадмия. Глубина превращения исходных парафинов при введении кадмия не увеличивалась. Вполне вероятно, что рост $S_{аром}$ в результате модифицирования связан с уменьшением крекирующей активности за счет блокировки кадмием сильных протонных центров пентасила.

Еще одним весьма эффективным промотором катализаторов ароматизации низших парафинов является галлий [80, 103—105, 112, 143, 144, 168—171]. Согласно патентным данным [143, 144, 168], на Ga/H-ZSM-5 селективность ароматизации этана $S_{аром} \approx 30\%$. Значительно более высокая $S_{аром}$ (60%) наблюдалась на катализаторе 2% Ga/H-ЦВМ при 600°С и $\tau \approx 30$ с [171].

Галлийсодержащие пентасилы, приготовленные методом ионного обмена, после термообработки в интервале 400—700°С приобретают повышенную способность к ароматизации низших алканов [80]. Исследовано влияние способа приготовления Ga-пентасилов на их активность в ароматизации алканов $C_2 - C_4$ [171]. Катализаторы на основе пентасила H-ЦВМ (Si/Al=15) готовили тремя различными способами: сочетанием ионного обмена катионов NH_4^+ на Ga^{3+} с последующей пропиткой цеолита маточным раствором (способ А); пропиткой H-формы цеолита раствором нитрата галлия (способ Б); сухим смешением порошков пентасила и оксида галлия с последующим прокаливанием в токе воздуха при 550°С аналогично методике [172, 173] (способ В). Наиболее активным оказался образец А и заметно меньшую активность проявлял образец В. Механическая смесь H-ZSM-5 и Ga_2O_3 (1:1) обладает значительно большей активностью в ароматизации пропана, чем индивидуальный H-ZSM-5 [174, 175].

Каталитические свойства пентасилов, содержащих различное количество галлия, в превращениях парафинов $C_2 - C_5$ подробно исследованы в работах [103—105, 112, 170, 171, 176, 177]. Введение даже 0,5 мас. % галлия заметно ускоряет ароматизацию этана и пропана и повышает величину A в 1,3—1,5 раза по сравнению с H-формой [171]. Оптимальной является концентрация галлия ~ 2 мас. %. В присутствии катализатора 2% Ga/H-ЦВМ величина A составляет от 30% для этана до 55—60% для пропана и изобутана. В другой работе [176] наиболее активным в превращении пропана оказался катализатор 6% Ga-H-ZSM-5. Согласно [104], величина $S_{аром}$ для пропана резко увеличивается при введении ~ 1 мас. % галлия и достигает наибольшего значения (70%) на образце 1,6% Ga/H-ZSM-5 (Si/Al=31) при 500°С. Еще более высокая селективность ароматизации пропана (до 85%) на Ga-пентасилах была достигнута в работе [105], причем на образце Ga/Na-ZSM-5 $S_{аром}$ была даже несколько выше, чем на Ga/H-ZSM-5. Однако эти результаты не согласуются с данными других исследователей [80, 103, 104, 112, 170] и, по-видимому, являются завышенными.

При ароматизации пентана Ga-пентасилы также проявляют гораздо более высокую эффективность, чем декатионированные образцы [112]. Если на H-ZSM-5 (Si/Al=26) при 600°С максимальная $S_{аром} = 38\%$, то на Ga-пентасиле с таким же составом каркаса в продукты ароматизации превращается более 50% пентана. При малых степенях превращения пентана ($x < 20\%$) выходы продуктов реакции на Ga- и H-пентасилах примерно одинаковы. Образование ароматических углеводородов становится заметным только при $x_{C_5H_{12}} > 20\%$, причем на Ga/H-ZSM-5 величины $A_{C_6H_{12}}$ и $S_{аром}$ существенно выше, чем на немодифицированном катализаторе, а крекинг протекает заметно слабее.

Активность пентасилов, модифицированных галлием, существенно зависит от состава каркаса носителя [170, 177]. Активные и селективные катализаторы получают лишь при использовании пентасилов со сравнительно большим содержанием алюминия (Si/Al=20), в этом случае величины $S_{аром}$ для изобутана и пропана равны соответственно 60 и 50%. При использовании носителя с малым содержанием алюминия (Si/Al=

=140) величина $S_{\text{аром}}$ снижается в $\sim 1,5$ раза. Подобные изменения A и $S_{\text{аром}}$ в зависимости от соотношения Si/Al наблюдаются и при ароматизации пентана [112]. Такая закономерность характерна только для Ga-пентасилов. Как отмечалось выше, на Zn-пентасилах с разным составом каркаса ароматизация пропана протекала с одинаковой селективностью [109, 110]. Вероятно, для формирования высокоактивных ароматизирующих центров Ga-пентасилов необходимо сочетание большого числа сильных В-центров носителя и атомов галлия.

Способностью к активации и ароматизации низших парафинов обладают и некоторые элементосиликаты со структурой пентасила [18, 19, 34, 153—155, 178—187]. В такие системы элемент-модификатор вводят на стадии гидротермального синтеза [37, 38]. При этом возникает возможность получения кристаллических силикатов со структурой пентасила, содержащих вместо алюминия каркасные атомы других элементов. Отметим, что доказательства изоморфного замещения атомов кремния в решетке часто либо отсутствуют, либо недостаточно обоснованы. Исключение составляет галлосиликат, присутствие атомов Ga в каркасе которого надежно установлено различными физическими методами [188]. Подробно эти вопросы обсуждаются в [18, 19, 38]. Среди исследованных элементосиликатов, содержащих Mn, V, Co, Cr, Ti, Ni, Ga, Zn [179], наибольшую селективность в отношении ароматизации проявляют цинк- и галлосиликаты [34, 180, 181, 185—187]. На Zn-силикатах с Si/Zn=100 и 40 при 600°C, $V=2000 \text{ ч}^{-1}$ и $N_2/C_3H_8=4$, $x_{C_3H_8}=62 \div 64\%$ при $S_{\text{аром}}=43 \div 44\%$ [179, 186, 187]. В отличие от этого, активность и селективность Ga-силикатов в значительной мере зависит от состава каркаса. При уменьшении Si/Ga от 40 до 15 величина $x_{C_3H_8}$ возрастает от 26 до 84%, а $S_{\text{аром}}$ — от 38 до 67% [34, 156, 179, 186]. На пентасиле H-ZSM-5 (Si/Al=24) в близких условиях [103] величина $S_{\text{аром}}$ не превышала 30%. Сравнение результатов, полученных на Ga-силикатах и Ga/H-ZSM-5, показывает, что изоморфное замещение кремния галлием приводит к значительно большему росту $S_{\text{аром}}$, чем обработка солями галлия алюмосиликатов со структурой пентасила.

Важной особенностью Ga-силикатов является зависимость активности и селективности от условий и длительности реакции и предварительной активации. По мере увеличения числа циклов «реакция — регенерация» как A , так и $S_{\text{аром}}$ в реакции ароматизации пропана на Ga-силикате возрастали [182]. Согласно ИК-спектроскопическим данным, такое изменение каталитических свойств связано с выходом атомов галлия из каркаса [182]. Появлением внекаркасного галлия в виде аморфного Ga_2O_3 объясняют [183] рост активности Ga-силиката при крекинге *n*-бутана после гидротермальной обработки катализатора.

Приведенные выше данные относятся к Zn- и Ga-силикатам, синтезированным в гидротермальных условиях из реакционной смеси, в которой алюминийсодержащий компонент заменен солью цинка или галлия на стадии гелеобразования [180, 181, 185, 189]. Другой способ получения галлосиликатов предложен в работе [178]. Он заключается в изоморфном замещении ионов Si^{4+} в решетке силикалита II (структура которого идентична структуре пентасила ZSM-11) катионами Ga^{3+} путем обработки его водным раствором галлата натрия при 100°C. Полученный таким способом материал по данным рентгеноструктурного анализа и ЯМР-спектроскопии представляет собой пентасил, содержащий в каркасе катионы Ga^{3+} . Введение галлия в решетку силиката приводит к проявлению им значительной каталитической активности в реакции ароматизации *n*-бутана (при 550°C $A_{C_4H_{10}}=29\%$). Отметим, однако, что в более позднем исследовании [190] не нашел подтверждения вывод [178] о замещении ионов кремния ионами галлия.

Большой интерес представляет применение для ароматизации низших парафинов биметаллических катализаторов со структурой пентасила — Pt/Zn-силикатов и Pt/Ga-силикатов [34, 179, 180, 185]. Особенности их каталитического действия определяются сочетанием ярко выраженных дегидрирующих свойств платины со своеобразными молекулярно-сито-

выми и кислотными свойствами элементосиликатов, способных с высокой селективностью превращать парафины и олефины $C_3 - C_5$ в ароматические углеводороды. На рис. 7 показаны зависимости конверсии этана, пропана, *n*-бутана и *n*-пентана на Pt/Ga-силикате от температуры [19]. При прочих равных условиях степень превращения тем больше, чем выше молекулярная масса парафина. Величина $S_{аром}$ составляет: для $C_2H_6 - 41,5\%$; $C_3H_8 - 57,6\%$; *n*- $C_4H_{10} - 31,9\%$; *n*- $C_5H_{12} - 35,8\%$. Эти результаты получены при $500^\circ C$, $V = 2000 \text{ ч}^{-1}$ и соотношении концентраций парафинов и газа-носителя (азота) 1:4. В реакции превращения пропана Pt/Ga-силикаты активнее исходных носителей с $Si/Ga = 15 \div 40$; величины $S_{аром}$ для этих систем близки между собой и гораздо выше, чем для катализаторов Pt/H-ZSM-5.

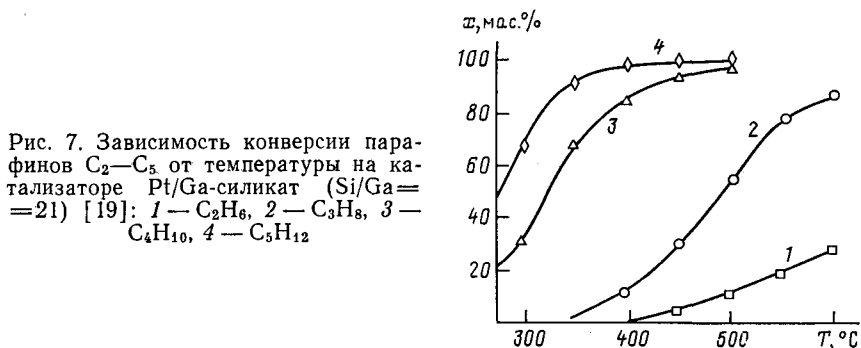


Рис. 7. Зависимость конверсии парафинов $C_2 - C_5$ от температуры на катализаторе Pt/Ga-силикат ($Si/Ga = 21$) [19]: 1 — C_2H_6 , 2 — C_3H_8 , 3 — C_4H_{10} , 4 — C_5H_{12}

Введение платины в Ga- и Zn-силикаты замедляет дезактивацию катализаторов [34, 178, 180]. Если на исходных декатионированных образцах величина $x_{C_3H_8}$ за 10 ч снижалась с 80 до 40%, то на Pt-содержащих катализаторах даже через 24 ч она оставалась выше 50%. Такое увеличение стабильности авторы [179, 180] связывают с эффектом спилловера водорода [191–193]. Активированный на платине водород может взаимодействовать с конденсированными ароматическими структурами и «очищать» поверхность от адсорбированных продуктов уплотнения. Такое предположение подтверждается данными работ [133, 194, 195], в которых изучена роль спилловера водорода в адсорбционных процессах на Pt-, Pd- и Ni-содержащих пентасилах. Так, например, активированный водород («спилловер-водород») способен вытеснять хемосорбированные молекулы CO и CH_4 с поверхности платины [133, 194].

Бифункциональные катализаторы Pt/элементосиликат весьма перспективны для практического применения, поскольку они гораздо дольше сохраняют свою активность при ароматизации низших алканов, чем другие модифицированные пентасилы. Согласно [34, 179, 196], активность катализатора Pt/Ga-силикат, которую оценивали по величине $x_{C_3H_8}$, сохранялась неизменной в течение 1000 ч в режиме «реакция (25 ч) — регенерация (0,5 ч)» при $550^\circ C$, $V = 2000 \text{ ч}^{-1}$ и отношении $C_3H_8 : N_2 = 1 : 4$.

4. Механизм ароматизации низших парафинов на пентасилах

Как показано выше, H-формы пентасилов проявляют заметную активность в превращениях парафинов $C_2 - C_5$. Способность этих катализаторов к активации насыщенных молекул обусловлена наличием сильных В-центров, на которых происходят деструкция и превращения олефинов. Анализ зависимости распределения продуктов превращения низших парафинов от конверсии позволяет обсудить возможные пути образования ароматических и алифатических углеводородов с участием протонных кислотных центров пентасилов. На рис. 8 представлены зависимости выхода некоторых продуктов превращения пентана [112], изобутана [177] и пропана [104] от x . Характер кривых свидетельствует о том, что ароматические углеводороды не являются первичными продуктами реакции. При малых степенях превращения ($x \leq 20\%$) пентан и изобутан с селек-

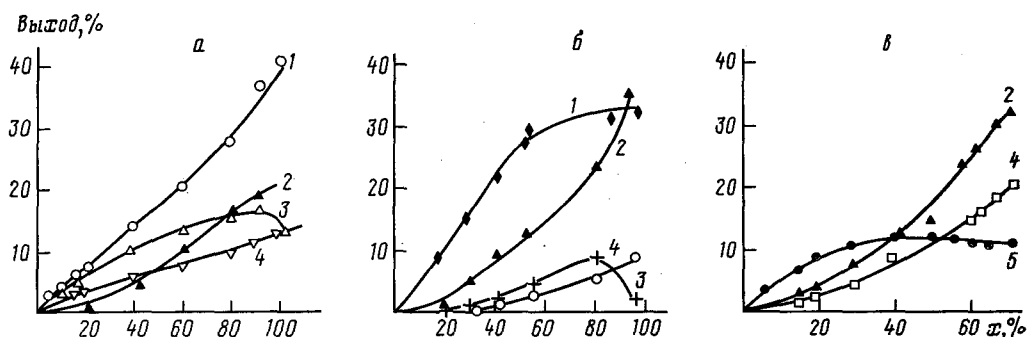
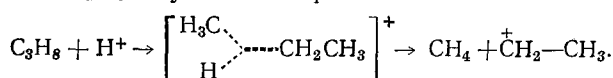


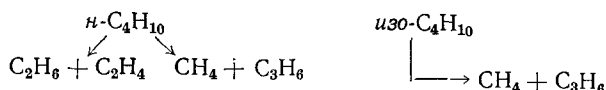
Рис. 8. Зависимость выхода продуктов превращения пентана (а), изобутана (б) и пропана (в) на Н-пентасилах от конверсии [104, 112, 177]: 1 — выход пропана, 2 — суммарный выход ароматических углеводородов, 3 — суммарный выход пропилена и бутенов, 4 — суммарный выход этана и этилена, 5 — суммарный выход этилена и пропилена

тивностью выше 60% превращаются в пропан [113, 167]. Одновременно образуются небольшие количества пропилена и бутенов. Выход олефинов $C_3 - C_4$ проходит через максимум, что указывает на участие ненасыщенных углеводородов в дальнейших превращениях. Пропан при $x \leq 20 \div 30\%$ превращается главным образом в этилен и метан. Образование этих углеводородов может протекать через стадию разложения пропана до метана и катиона $C_2H_5^+$ с участием протонов по схеме

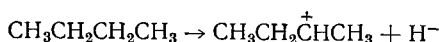


Возможность протекания такой реакции показана на примере превращения пропана в сильноокислой среде [197] и алканов C_4 в присутствии твердых суперкислот [198].

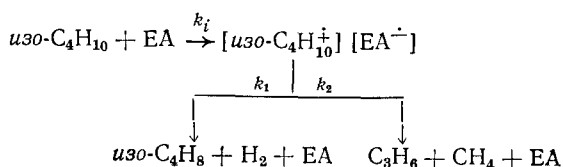
Вопрос о вкладе реакции крекинга в общее превращение низших алканов на активных центрах цеолитов имеет принципиальное значение для понимания механизма каталитического действия декатионированных пентасилов. При малых конверсиях *n*- и изобутаны претерпевают следующие превращения [199]:



Известны два механизма крекинга низших алканов — карбений-ионный и радикальный. Схема, учитывающая участие протонных центров в образовании ионов карбения, приведена выше. На льюисовских кислотных центрах возможен отрыв гидрид-иона от молекулы алкана



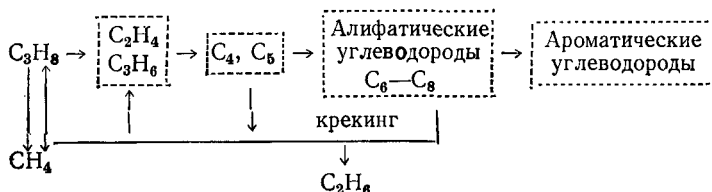
По данным [199, 200], на твердых аморфных суперкислотах, цеолитах НУ и Н-ZSM-5 значительный вклад дают радикальные превращения низших алканов. В этом случае начальной стадией крекинга является возникновение катион-радикалов, которые далее превращаются в олефины. Например, образование изобутилена из изобутана может происходить через стадию формирования и последующего разрушения поверхностного катион-радикала с участием электроноакцепторных (ЕА) центров



По мнению авторов [104], в условиях высоких конверсий активация молекул пропана происходит в результате отрыва гидрид-иона ионом карбения R^+



Образовавшийся ион $C_3H_7^+$ может превратиться либо в пропилен, либо в карбокатион с большим числом углеродных атомов. Общая схема превращения пропана на H-ZSM-5 имеет следующий вид:

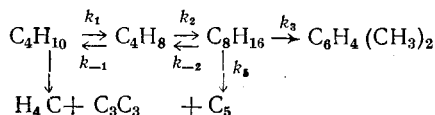


Таким образом, способность декатионированных форм пентасилов к активации и последующей дегидроциклизации молекул низших парафинов обусловлена наличием сильных кислотных центров, на которых протекают реакции протонирования, отрыва гидрид-ионов и крекинга, приводящие к образованию ненасыщенных структур. По-видимому, превращения низших парафинов на кислотных центрах пентасилов происходят с участием как ионов карбения, так и катион-радикалов. О важной роли кислотности H-форм пентасилов в ароматизации низших парафинов свидетельствуют, в частности, данные [104], согласно которым зависимость $x_{C_3H_8}$ от температуры активации на NH_4 -ZSM-5 носит экстремальный характер. Максимальной активностью обладает катализатор, прогретый в токе сухого воздуха при $580^\circ C$. Снижение конверсии при дальнейшем повышении температуры активации вызвано непосредственно уменьшением концентрации кислотных гидроксильных групп за счет дегидроксирования.

В отличие от декатионированных форм, пентасилы, модифицированные металлами II, III и VIII групп, представляют собой бифункциональные катализаторы, в активность которых вносят вклад как протонные кислотные центры носителя, так и центры, включающие атомы металла.

Из приведенных данных следует, что пентасилы, содержащие платину или другие металлы VIII группы, являются эффективными катализаторами ароматизации низших парафинов, причем по активности и селективности они превосходят катализаторы M/Al_2O_3 . Уже в первых работах по ароматизации парафинов $C_3 - C_5$ на Pt/Al_2O_3 был предложен возможный механизм этой реакции с учетом бифункциональности нанесенных металлических катализаторов [86, 87]. Рассмотрим некоторые основные выводы из этих работ, поскольку закономерности превращения низших парафинов на металлсодержащих пентасилах и катализаторах на основе Al_2O_3 имеют несомненное сходство.

Консекутивная схема дегидроциклодимеризации алканов включает три стадии: 1) дегидрирование алканов до алкенов и алкадиенов; 2) димеризацию образовавшихся олефинов — главным образом на кислотных центрах и в некоторой степени термическим путем, через сопряженные диены; 3) ароматизацию ненасыщенных углеводородов на металлическом компоненте и на кислотных центрах. Побочными реакциями являются изомеризация и диспропорционирование алкилароматических продуктов, а также крекинг алифатических углеводородов и коксообразование. Селективность превращения низших парафинов в различные продукты должна определяться соотношением скоростей отдельных стадий. Совокупность превращений *n*-бутана представлена ниже [86]:



По представлениям автора [86], на оптимальном катализаторе ароматизации скорость дегидрирования должна быть выше скорости димеризации ($k_1 > k_2$). Кроме того, должно соблюдаться условие $k_3 > k_2$ и, что весьма важно, ароматизация должна протекать гораздо быстрее крекинга ($k_5 \ll k_3 \gg k_2$).

Сопоставим теперь данные по ароматизации низших парафинов на Pt/Al₂O₃ с результатами кинетических исследований [135] на Pt/H-ZSM-5. Анализ зависимости распределения продуктов превращения изобутана от времени контакта на 0,8% Pt/Al₂O₃ [76, 87] и зависимости выхода продуктов превращения пропана от конверсии на 0,5% Pt/H-ZSM-5 (рис. 9) показывает, что в обоих случаях ароматизация представляет собой совокупность последовательных и параллельных реакций, ключевой является реакция дегидрирования исходного парафина. Экстремальный характер изменения содержания соответствующих

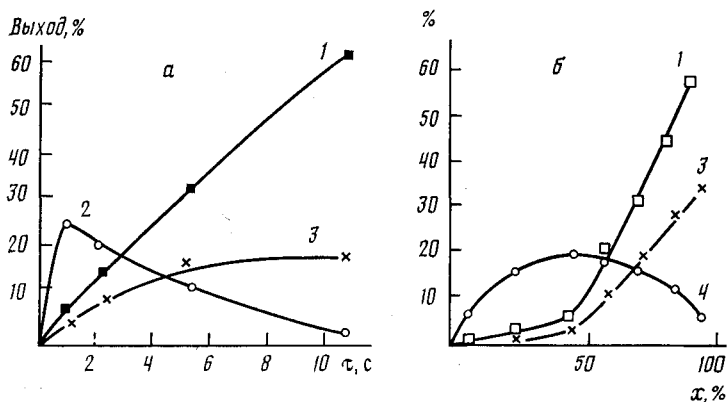


Рис. 9. Распределение продуктов превращения изобутана на Pt/Al₂O₃ (а) при 550° С, а также пропана на Pt/H-ZSM-5 (б) при 530° С [76, 135]: 1 — суммарный выход метана и углеводородов C₂, 2 — выход бутенов, 3 — суммарный выход ароматических углеводородов, 4 — выход пропилена

олефинов (бутенов и пропилена) свидетельствует, что они являются первичными продуктами превращения алканов. Оба катализатора весьма активны в крекинге: содержание углеводородов C₁–C₂ превышает содержание ароматических продуктов, особенно на Pt/Al₂O₃. На Pt/H-ZSM-5 S_{аром} может достигать достаточно большой величины, хотя значительная часть исходного пропана также превращается в метан и этан. Природа носителя играет важную роль в ароматизации насыщенных углеводородов. Если оксид алюминия неактивен в превращениях низших парафинов и малоактивен в ароматизации олефинов [201–203], то декатионированные пентасилы легко превращают пропан и изобутан в ароматические углеводороды (см. выше). Таким образом, вклад в активность катализатора Pt/H-ZSM-5 вносят как металлический компонент, так и носитель. Другой причиной повышенной ароматизирующей способности Pt/H-ZSM-5 по сравнению с Pt/Al₂O₃ является устойчивость к коксообразованию. Если Pt/Al₂O₃ дезактивируется через 15–20 мин после начала опыта [76, 87], то Pt/H-ZSM-5 стабильно работает в течение ~6 ч [134, 135].

Судя по данным [135], скорость гидрогенолиза исходного пропана на Pt/H-ZSM-5 явно ниже скорости гидрирования этилена — одного из первичных продуктов превращения пропана на H-ZSM-5. Таким образом, платина участвует не только в разрыве связей C–C, но и в образовании новых связей C–H за счет реакций гидрирования и гидрогенолиза. Эти две реакции всегда сопутствуют ароматизации низших парафинов на пентасилах, содержащих платину, и являются главной причиной снижения S_{аром}.

Промотирующий эффект цинка, кадмия и галлия, так же, как и воздействие нанесенных металлов VIII группы, обусловлен дегидрирующи-

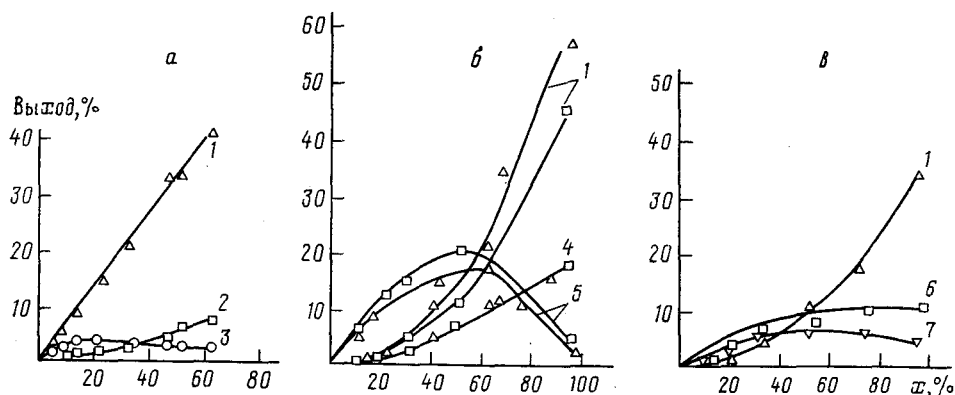


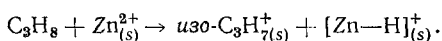
Рис. 10. Распределение продуктов превращения пропана на Ga-ZSM-5 (а), изобутана на Zn- (квадраты) и Ga-ZSM-5 (треугольники) (б) и пентана на Ga-ZSM-5 (в) при 500°С [112, 177]: 1 — суммарный выход ароматических углеводородов, 2 — суммарный выход этана и этилена, 3 — суммарный выход этилена и пропилена, 4 — выход пропана, 5 — суммарный выход пропилена и бутенов, 6 — суммарный выход бутанов и бутенов, 7 — выход пропилена

ми свойствами систем М — пентасил. К такому заключению приводят кинетические данные, анализу которых посвящены работы [104, 167, 176, 177].

На рис. 10 приведены кривые накопления и расходования отдельных продуктов превращения пропана, изобутана и *n*-пентана на Zn- и Ga-пентасилах. Для этих катализаторов, как и для систем металлы VIII группы — пентасил, характерна экстремальная зависимость выхода олефинов $C_3 - C_5$ от x или τ , что можно рассматривать как свидетельство промежуточного образования ненасыщенных структур из низших парафинов и их дальнейшего превращения в ароматические углеводороды. Основным ненасыщенным продуктом превращения пропана является пропилен; из изобутана, помимо бутенов, образуется пропилен; олефиновые продукты превращения пентана содержат этилен, пропилен, бутены и пентены.

Согласно [177], в условиях низких конверсий основным направлением превращения изобутана на Zn- и Ga-пентасилах является дегидрирование, а на H-форме — крекинг. Заметные количества ароматических углеводородов образуются лишь при сравнительно высоких $x_{C_4H_{10}}$. Так, на Ga-пентасиле величина $A_{C_4H_{10}} \approx 10\%$ достигается при $x \approx 50\%$, на Zn-пентасиле — при 60%, а на H-пентасиле — при 85%. Результаты расчета скорости накопления ароматических углеводородов при $x = \text{const} \approx 50\%$ показали, что на Zn- и Ga-пентасилах ароматизация изобутана протекает соответственно в 9 и 12,5 раз быстрее, чем на H-форме [177]. Активность Cd-пентасилов мало отличается от активности Ga-содержащих образцов [166, 167].

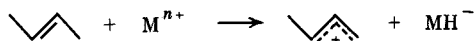
Таким образом, ароматизация низших парафинов на пентасилах, модифицированных цинком, кадмием и галлием, включает стадию образования олефинов, аналогично тому, как это происходит в присутствии бифункциональных Pt-содержащих катализаторов на основе пентасила или Al_2O_3 . Отрыв гидрид-иона от молекулы алкана с участием катионов Zn^{2+} на поверхности (s) может происходить по следующей схеме [101, 108]:



В данном случае катион цинка играет роль акцептора гидрид-ионов. По данным [204], оксид цинка способен к гетеролитическому разрыву связи C—H с образованием промежуточных структур $[Zn-H]^+$. По общему мнению [101, 103, 105, 108–110], в состав центров дегидрирования парафинов входят элементы-промоторы, а дальнейшие превращения образующихся ненасыщенных соединений происходят в результате их взаи-

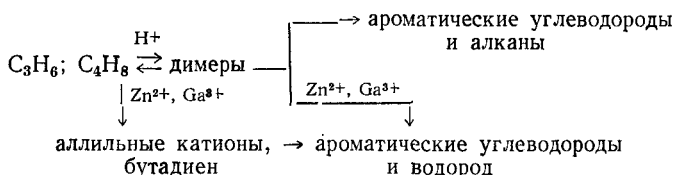
модействия с протонными кислотными центрами пентасилов. Механизм превращений олефинов на пентасилах подробно обсуждается в ряде публикаций [3, 53, 119, 203, 205].

Кроме первой стадии — дегидрирования насыщенных углеводородов — цинк и галлий, введенные в состав пентасилов, участвуют и в стадии отрыва гидрид-иона от молекул олефинов с образованием аллильных промежуточных соединений



Такой вывод был сделан на основании анализа кинетических данных о превращении бутена-1 в ароматические углеводороды на Zn-H-ZSM-5 [206]. Введение цинка в пентасил приводило к резкому увеличению $S_{\text{аром}}$. Подобный эффект наблюдался при сравнении активности H- , Zn- и Ga- пентасилов в ароматизации изобутилена [170, 177], а также пропилена [103]. Распределение продуктов превращения бутена-1 в зависимости от τ показывает, что при малых x преобладают низшие олефины (этилен и пропилен), а также алифатические углеводороды бóльшей молекулярной массы [206]. Эти данные подтверждают, что образованию ароматических продуктов предшествует олигомеризация исходного алкена, сопровождающаяся частичным крекингом олигомеров. Отметим, что аналогичные выводы были сделаны ранее [119, 203, 207] на основе анализа кинетических данных по превращению изобутилена и пропилена на пентасилах типа H-ЦВК и H-ЦВМ . В продуктах превращения бутена-1 на катализаторе Zn-боросиликат [206] обнаружено заметное количество бутадиена (селективность образования бутадиена достигала 77% при $x=10\%$), что свидетельствует о дегидрировании исходного олефина. Участие в этой реакции катионов цинка подтверждается тем, что молярное отношение концентраций алканов и ароматических углеводородов в продуктах превращения бутена-1 на Zn-пентасилах равно 0,9, тогда как на H-ZSM-5 оно составляет 2,9. В присутствии Zn-пентасилов первой стадией активации бутена-1 может быть стадия образования аллильных (бутенильных) структур. Димеризация этих структур и последующий отрыв атомов водорода приводят к образованию ароматических углеводородов. Способность оксида цинка к образованию аллильных структур подтверждена спектральными методами [204, 208].

На основании экспериментальных данных была предложена схема превращения низших олефинов на пентасилах, модифицированных цинком или галлием [206]



На В-центрах декатионированных пентасилов низшие олефины димеризуются по карбений-ионному механизму [3, 205, 209–211]. Димеры могут далее либо изомеризоваться и расщепляться, вновь образуя низшие алкены, либо превращаться в ионы карбеня. При последующем депротонировании и перераспределении водорода образуются ароматические углеводороды и алканы. Образование одной молекулы ароматического углеводорода сопровождается образованием трех молекул алкана [205] и выход продуктов ароматизации олефинов ограничен этим соотношением.

Как было сказано выше, в присутствии Zn-пентасилов может происходить отрыв гидрид-иона от молекул исходных олефинов, которые превращаются в аллильные промежуточные соединения. В свою очередь ароматические углеводороды могут образоваться как путем последова-

тельного отрыва гидрид-ионов от молекул более высокомолекулярных олефинов (с числом углеродных атомов не менее 6), так и путем прямого взаимодействия двух аллильных структур с одновременным отщеплением молекулы водорода. Такой путь формирования ароматических структур не требует обязательного одновременного образования алканов и поэтому в данном случае выход ароматических углеводородов не ограничивается стехиометрическим соотношением. Этим объясняется более высокий выход продуктов ароматизации низших олефинов на Zn-пентасилах. Аналогичная последовательность превращений алканов и алкенов состава $C_2 - C_5$, по-видимому, характерна и для Cd- или Ga-пентасилов.

5. Природа активных центров модифицированных пентасилов

Результаты, рассмотренные в предыдущем разделе, показывают, что модифицированные пентасилы обладают дегидрирующими свойствами. В случае Pt/H-ZSM-5 и других нанесенных металлов VIII группы отрыв водорода от насыщенных молекул происходит с участием кластеров металла, диспергированных в цеолите. Менее ясна природа, структура и локализация активных центров Zn-, Cd- и Ga-пентасилов.

Как отмечалось ранее, каталитическая активность пентасилов определяется количеством кислотных центров различной природы. Модифицирование цинком и кадмием существенно изменяет кислотные свойства цеолитов.

В работах [108—111, 166, 167, 177, 212] подробно исследовано влияние этих промоторов на концентрацию, силу и природу кислотных центров, активных в ароматизации низших алканов. С этой целью ИК-спектроскопическим методом изучали гидроксильный покров и взаимодействие молекул пиридина с L- и В-центрами H-, Cd- и Zn-форм пентасилов, отличающихся соотношением концентраций алюминия и кремния в решетке.

В ИК-спектрах H-форм пентасилов в области основных валентных колебаний гидроксильных групп зарегистрированы три полосы поглощения (п.п.) с максимумами при 3745, 3610 и 3330 cm^{-1} [48—50]. Они относятся соответственно к некислотным силанольным и кислотным мостиковым гидроксилам, находящимся в свободном (3610 cm^{-1}) и водородно-связанном (3300 cm^{-1}) состояниях [48, 50, 52]. Полосы кислотных групп OH в пентасиле с Si/Al=20 гораздо интенсивнее, чем в образце с Si/Al=140 [170, 177, 212].

Введение в пентасилы цинка приводит к некоторому уменьшению интенсивности п.п. 3610 и 3330 cm^{-1} за счет блокировки части алюмокислородных тетраэдров катионами цинка. Кроме того, появляется дополнительная п.п. при 3520 cm^{-1} , которую относят к гидроксилам, связанным с катионами Zn^{2+} [212].

В ИК-спектрах пиридина, адсорбированного на H-, Cd- и Zn-пентасилах типа ЦВК и ЦВМ, в области частот 1300—1600 cm^{-1} обнаружены п.п., относящиеся к образовавшимся ионам пиридиния (1550 cm^{-1} , В-центры) и к координационно-связанному пиридину (1448—1453 cm^{-1} , L-центры) [108—111, 113, 166]. По аналогии с цеолитами других структурных типов (фозазитами, морденитами и др.), содержащими катионы переходных металлов [39], п.п. с максимумом при 1453 cm^{-1} на всех модифицированных цинком и кадмием образцах отнесена к пиридину, координационно-связанному с катионами элемента-модификатора. Положение этой полосы определяется природой катиона и сдвиг в высокочастотную область (от 1448 до 1453 cm^{-1}) вызван увеличением напряженности электростатического поля и силы апротонных центров.

На рис. 11 показано изменение отношения интенсивности этих полос (L/B) в зависимости от [Al] в решетке H- и Zn-форм пентасилов. Для обеих серий катализаторов характерна общая закономерность — рост отношения L/B по мере увеличения Si/Al. Это обусловлено уменьшением числа В-центров, которое примерно пропорционально количеству атомов алюминия в элементарной ячейке пентасилов. В результате модифици-

рования цинком отношение L/V увеличилось в $\sim 1,5$ раза, что свидетельствует о появлении большого числа новых L -центров. Подобная картина обнаружена и для Cd -пентасилов. Количество образовавшихся апротонных центров зависит от концентрации промотора. На рис. 12 показано, как изменяются интенсивности п.п. координационно связанного пиридина (L), иона пиридиния (V) и отношения L/V в зависимости от концентрации кадмия. При увеличении $[Cd]$ до 2,5 мас. % значения L и L/V монотонно возрастают, а величина V остается постоянной. Это означает, что отношение L/V увеличивается только за счет появления новых L -центров. Дальнейший рост содержания кадмия до 5 мас. % приводит к снижению числа протонных центров V , что объясняется блокировкой мостиковых гидроксильных групп кадмием.

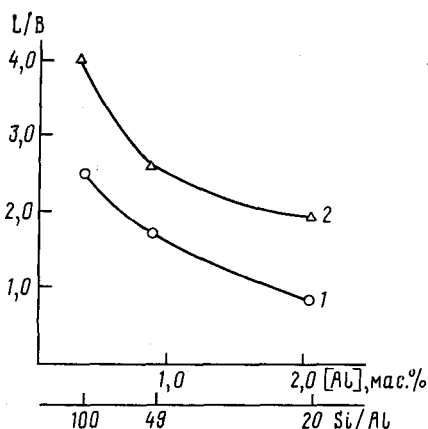


Рис. 11

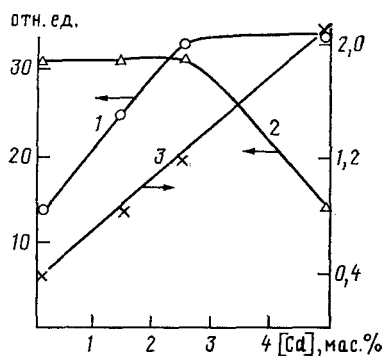


Рис. 12

Рис. 11. Изменение отношения L/V в зависимости от концентрации Al в каркасе H - (1) и Zn -пентасилов (2) [110]

Рис. 12. Зависимость L (1), V (2) и L/V (3) от концентрации Cd в пентасиле типа H -ЦВМ ($Si/Al=20$) [166]

Для оценки силы L - и V -центров была изучена термодесорбция пиридина с поверхности пентасилов различного состава [108, 111, 113]. Термодесорбционные зависимости в координатах « (I'/I^0) — температура десорбции» представлены на рис. 13. Здесь I' — интенсивность п.л. 1448 (1453) cm^{-1} координационно связанного пиридина после десорбции при соответствующей температуре, I^0 — максимальная начальная интенсивность той же полосы перед десорбцией. В случае немодифицированных цеолитов уже при $T < 300^\circ C$ наблюдается значительная десорбция пиридина с L -центров практически без изменения интенсивности полосы, соответствующей иону пиридиния; в то же время даже при $500^\circ C$ пиридин остается прочно связанным с V -центрами. Эти данные свидетельствуют о наличии на поверхности декатионированных форм пентасилов сильных V -центров, что согласуется с результатами, полученными методом адсорбционной микрокалориметрии [61–66]. Иная картина наблюдается в случае пентасилов, модифицированных цинком и кадмием. Прочность координационной связи пиридина с катионами цинка и кадмия значительно выше, чем с L -центрами декатионированных образцов: более половины молекул адсорбированного основания остается на поверхности при $500^\circ C$.

Свойства апротонных кислотных центров Zn -пентасилов исследовали методом ИК-спектроскопии диффузного рассеяния [170, 177, 212]. В качестве молекул-зондов применяли водород (температура адсорбции $-196^\circ C$) и оксид углерода (температура адсорбции $25^\circ C$). Малые размеры молекул адсорбатов, большой сдвиг частоты валентного колебания при их поляризации на центрах различной природы, низкая температура десорбции и одновременно возможность количественного опре-

деления концентрации кислотных центров дают известные преимущества этому способу исследования [48, 50].

В ИК-спектрах водорода, адсорбированного на Н- и Zn-пентасилах, обнаружены п. п. при 4105—4110 и 4125—4130 см^{-1} (рис. 14). Они характеризуют взаимодействие молекулярного водорода с мостиковыми и силанольными гидроксилами соответственно [46, 48—50]. Помимо этих полос в спектрах на Zn-пентасилах появляются дополнительные линии при 3955, 4015 и 4075 см^{-1} , которые относятся к комплексам водорода с апротонными кислотными центрами различного типа. Основными компонентами таких центров являются кислотно-основные пары $\text{Zn}^{2+} - \text{O}^{2-}$ [170, 177, 212]. Поскольку при адсорбции водорода на массивном оксиде цинка в ИК-спектрах проявляется единственная линия при 4019 см^{-1} [213], можно полагать, что нанесенный на поверхность пентасилов ZnO по своим свойствам отличается от массивного оксида.

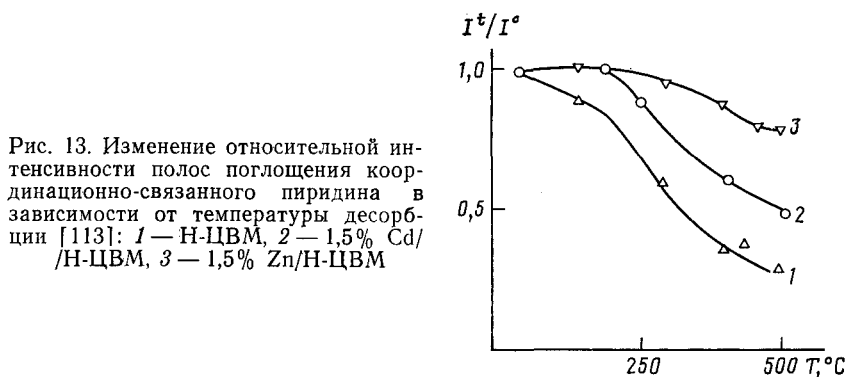


Рис. 13. Изменение относительной интенсивности полос поглощения координационно-связанного пиридина в зависимости от температуры десорбции [113]: 1 — H-ЦВМ, 2 — 1,5% Cd/H-ЦВМ, 3 — 1,5% Zn/H-ЦВМ

Полоса при 3955 см^{-1} испытывает наиболее сильное смещение ($\Delta\nu_{\text{H-H}} = 210 \text{ см}^{-1}$) по отношению к частоте колебаний газообразного водорода [48]. Как показано в [212], при комнатной температуре водород диссоциативно адсорбируется на этих центрах. Кроме того, кислотно-основные пары $\text{Zn}^{2+} - \text{O}^{2-}$ способны сильно поляризовать связи C—H в молекулах низших алканов. В ИК-спектрах метана и этана, адсорбированных на Zn-пентасилах, обнаружены дополнительные полосы при 2805 см^{-1} (для CH_4) и 2745 см^{-1} (для C_2H_6), смещенные в низкочастотную область на 200 и 250 см^{-1} соответственно [212].

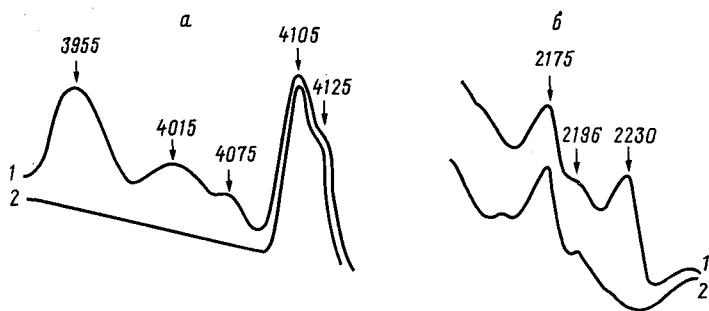


Рис. 14. ИК-Спектры H_2 (а) и CO (б), адсорбированных на Zn-пентасиле (1) и немодифицированном H-ЦВМ (2) [170, 177]

Апротонные кислотные центры, содержащие катионы цинка, могут формироваться на различных участках структуры пентасилов. Например, центры, которым соответствуют п. п. при 3955 и 4015 см^{-1} , локализованы непосредственно на алюмоокислородных тетраэдрах, а полоса при 4075 см^{-1} характеризует образование фазы ZnO, не связанной с решеткой пентасила.

Анализ спектров адсорбированного оксида углерода [177] также приводит к выводу об образовании новых L-центров в результате модифицирования пентасила цинком (рис. 14, б). В ИК-спектрах модифицированных образцов наблюдаются п.п. при 2175, 2195 и 2230 см^{-1} . Две первые п.п., присутствующие и в спектрах, полученных на II-форме, относятся соответственно к комплексам с мостиковыми гидроксильными группами и слабыми апротонными центрами. Полоса при 2230 см^{-1} появляется только после введения цинка и относится к комплексам CO с довольно сильными электроноакцепторными центрами [42]. Предварительная адсорбция молекулярного водорода при комнатной температуре, приводящая к его диссоциации, препятствует появлению п.п. при 2230 см^{-1} . Это означает, что CO адсорбируется на тех же L-центрах, которые ответственны за поляризацию связей H—H и C—H в адсорбированных молекулах водорода и низших парафинов соответственно.

Анализ ИК-спектров адсорбированных CO и H₂ показал принципиальное различие в характере взаимодействия этих молекул с кислотными центрами Zn- и Ga-пентасилов [177, 214]. Модифицирование галлием не приводит к появлению п.п., соответствующих апротонным кислотным центрам: спектры H- и Ga-пентасилов одинаковы. Использование других адсорбатов (CH₄, CH₃CN) также не позволило зарегистрировать L-центры, связанные с галлием. Полагают [177, 214], что одной из причин отсутствия взаимодействия этих молекул-зондов с апротонными центрами Ga-пентасилов может быть преимущественная локализация галлия на внешней поверхности кристаллитов. Известно [215], что трехзарядные катионы очень трудно ввести в пентасилы ионным обменом, поскольку их сольватная оболочка имеет большой радиус. Кроме того, возможны электростатические затруднения, связанные с компенсацией изолированных отрицательных зарядов решетки многозарядными катионами. Если галлий распределен по внешней поверхности пентасила, которая составляет ~2,5–3,0% от общей поверхности [37, 38, 216], концентрация центров, включающих ионы Ga³⁺, должна быть невелика. Обнаружить и зарегистрировать такие центры ИК-спектроскопически нелегко из-за недостаточной чувствительности методики. Значительно более чувствителен метод парамагнитного зонда [216–218], основанный на анализе спектров ЭПР различных стабильных радикалов, адсорбированных на поверхности катализаторов. При образовании комплексов радикалов с низкокоординированными ионами металлов, ядерный спин которых отличен от нуля, наблюдается характерный спектр ЭПР со сверхтонкой структурой от соответствующих ядер. Как было установлено [177, 214, 218], стабильный нитроксильный радикал большого размера (~1,1 нм) — 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил (танан) — образует с координационно-ненасыщенными ионами Ga³⁺, введенными в пентасилы, донорно-акцепторные комплексы. Для этих комплексов характерно взаимодействие неспаренного электрона танана с ядрами изотопов ⁶⁹Ga и ⁷¹Ga, которые имеют ядерный спин $I = 3/2$, что приводит к появлению хорошо разрешенного квартета с константой расщепления на ядрах галлия $B_{\text{Ga}} = 38$ э. Результаты, полученные методом парамагнитного зонда, показывают, что координационно-ненасыщенные катионы Ga³⁺ локализуются преимущественно на внешней поверхности кристаллитов, образуя ионные пары типа Ga³⁺—O²⁻. Очевидно, эти катионы обладают электроноакцепторными свойствами, подобно катионам цинка и кадмия, расположенным в каналах пентасилов.

Апротонные кислотные центры, возникающие в результате введения галлия, обнаружены методом парамагнитного зонда на внешней поверхности галлосиликатов после их прогрева при 500–600°С и проведения реакции ароматизации пропана [182]. В этом случае появление L-центров обусловлено миграцией внекаркасного галлия на внешнюю поверхность под действием реакционной среды.

Электроноакцепторные центры, включающие ионы галлия, обладают некоторыми специфическими свойствами, которые отличают их от центров, образованных катионами цинка или кадмия. Так, после обработки

образцов Ga/H-ZSM-5 последовательно водородом и кислородом при 450°С резко возрастает способность катализаторов адсорбировать водород и облегчается восстановление Ga^{3+} до Ga^{1+} [105]. По данным [169], после прогрева Ga-пентасилов в водороде при 550°С энергия связи Ga $2p_{3/2}$ уменьшается на ~5 эВ, что указывает на частичное восстановление галлия. В отличие от этого, в работе [171] не было обнаружено заметного снижения энергии связи Ga $2p_{3/2}$ после обработки катализатора Ga/H-ЦВМ водородом, хотя состав приповерхностного слоя существенно изменяется. Под действием водорода резко уменьшается поверхностная концентрация галлия, что может быть обусловлено его миграцией в объем.

Косвенным подтверждением изменения состояния окисления галлия под действием восстановителей служит «разработка» Ga-пентасилов в ходе ароматизации пропана в импульсном режиме [169, 171] (рис. 15). По мнению авторов [171], одной из причин этого явления может быть изменение электронного состояния галлия, подобно тому, как это происходило с платиной и родием [127, 129, 130]. Кроме того, галлий может перераспределяться в матрице цеолита под действием реакционной среды. Отметим, однако, что механизм формирования активных центров Ga-содержащих цеолитов требует дальнейшего изучения.

Итак, можно сделать вывод, что в результате введения в пентасилы цинка, кадмия или галлия формируются сильные L-центры, которые благодаря своим электроноакцепторным свойствам способны активировать молекулы низших парафинов и катализировать реакцию дегидрирования — ключевую стадию процесса ароматизации насыщенных углеводородов.

IV. ПРИМЕНЕНИЕ КАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ ПЕНТАСИЛОВ В ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ ПОЛУЧЕНИЯ ЦЕННЫХ ХИМИЧЕСКИХ ПРОДУКТОВ ИЗ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ГАЗОВ

Динамика развития производства и потребления низкомолекулярных углеводородов такова, что к началу 90-х гг. должен возникнуть избыток отходящих газов нефтехимических производств [6, 7, 33]. С другой стороны, существует острая проблема квалифицированного использования компонентов природного и попутного газов. Такая ситуация стимулирует разработку новых эффективных процессов утилизации газообразных углеводородов.

К настоящему времени различными зарубежными фирмами предложено несколько каталитических процессов переработки газообразного углеводородного сырья, в которых применяются цеолиты семейства пентасила. Среди них наиболее перспективными можно считать следующие три процесса, находящиеся на стадии внедрения:

1) MOGD (Mobil Olefine to Gasoline and Distillate), предназначенный для переработки газообразных олефинов в высокооктановый бензин и средние дистилляты;

2) «М2-форминг», обеспечивающий получение концентратов ароматических углеводородов, преимущественно фракции бензол — толуол — ксилолы (БТК), из легкокипящих олефинов, парафинов и нафтенос;

3) «Сайклер» — для превращения низкомолекулярных парафинов, главным образом пропана и бутанов, в ароматические продукты.

Процесс MOGD, разработанный фирмой «Мобил ойл», рассчитан на производство бензина и дизельного топлива [23, 219—221]. В его основу

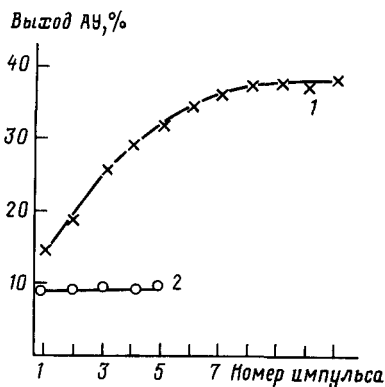


Рис. 15. Зависимость выхода ароматических углеводородов от числа импульсов пропана [171]: 1 — 2% Ga/H-ЦВМ; 2 — H-ЦВМ

положены реакции олигомеризации олефинов $C_2 - C_4$ на декатионированных пентасилах типа ZSM-5 и ZSM-11 [23, 29, 30, 220, 222–224]. В последнее время появились сведения о возможности использования в качестве катализаторов превращения олефинов боро-, ферро- и галло-силикатов, силикоалюмофосфатов и других материалов со структурой цеолитов [19, 20, 162, 225]. При одинаковых условиях процесса (температуре, давлении и времени контакта) состав образующихся продуктов мало зависит от молекулярной массы исходного сырья. Переработке можно подвергать как чистые олефины (от этилена до углеводородов с т. кип. $204^\circ C$), так и различные смеси (фракции) с достаточно высоким содержанием непредельных углеводородов. Жидкий катализат представляет собой смесь углеводородов $C_5 - C_{20}$. В бензиновую фракцию с высоким октановым числом (>85) входят соединения состава $C_5 - C_{10}$, а более тяжелые углеводороды после гидрирования превращаются в дизельное топливо с высоким цетановым числом (~ 56) [219]. Одной из важнейших особенностей процесса MOGD является большой экзотермический эффект реакции олигомеризации олефинов — 1550 кДж/кг [220]. Для отвода тепла и поддержания изотермического режима в реакторе применяют вне реакторное охлаждение и рециркуляцию бензина. В результате рециркуляции возрастает выход средних дистиллятов. Варьируя условия рециркуляции, можно регулировать соотношение бензиновой и дизельной фракций от 100:0 до 10:90 [219, 221]. Испытания катализаторов на реальном сырье $C_3 - C_4$, содержащем 62% непредельных углеводородов, показали, что продукты реакции на 94% состоят из олефинов [219].

Разработаны активные и стабильные катализаторы на основе пентасилов типа H-ЦВМ и H-ЦВК для получения высокооктанового бензина из факельных газов производства полиэтилена (97% этилена, 2,5% пропана) [221, 226]. В ходе пилотных испытаний в течение 120 ч конверсия этилена сохранялась на уровне 72–77%, а выход бензиновой фракции 49–57%.

Технологическая схема процесса MOGD включает четыре реактора с неподвижным слоем катализатора [219]. К существенным преимуществам процесса MOGD следует отнести гибкость технологии, которая обеспечивает возможность получения из газообразных олефинов либо бензина, либо дизельного топлива. Процесс может найти широкое применение в нефтепереработке, нефтехимии и производстве синтетических топлив. В последнем случае MOGD можно использовать в комбинации с процессами Фишера — Тропша [24, 27] или конверсии метанола в олефины [26, 27] для получения высококачественного дизельного топлива.

Процесс «M2-форминг» проводят на декатионированных цеолитах типа H-ZSM-5 при $T > 500^\circ C$ и давлении 1–20 атм [23, 227]. В этом процессе использована способность водородных форм пентасилов превращать алифатические соединения в ароматические углеводороды. Сырьем служит широкая фракция олефинов и парафинов $C_2 - C_8$, содержащая до 15% наftenов [227]. В отличие от процесса MOGD все углеводороды, кроме этана, в условиях M2-форминга вступают в реакцию ароматизации. Основную часть ароматических продуктов составляет фракция БТК. Выход ароматических продуктов превращения пентана и гексана при $540 - 580^\circ C$ достигает 31–32%. Процесс включает реакции крекинга и перераспределения водорода, вклад которых увеличивается с ростом температуры.

Общей чертой процессов M2-форминга и MOGD является малая чувствительность состава продуктов реакции к соотношению компонентов в исходном сырье [23]. С другой стороны, температура процесса определяется составом сырья. Если исходные смеси обогащены олефинами, диолефинами и наftenами, то ароматические углеводороды образуются при сравнительно низких температурах. Так, ароматизация бензиновой фракции продуктов термического крекинга малосернистого мазута (12% ароматических углеводородов, 41% непредельных углеводородов, 47% парафино-наftenовых углеводородов), выкипающей в пределах 35–

180°С, начиналась уже при 300°С [228]. В этих условиях содержание ароматических углеводородов в бензине увеличивалось по сравнению с исходным примерно в 2 раза. Отметим, что содержание ароматических углеводородов в продуктах М2-форминга может быть весьма значительным, что создает возможность прямого выделения фракции БТК без дополнительной стадии экстракции [227]. Так, например, при 425°С был получен бензин следующего состава [228]: ароматические углеводороды — 78%, непредельные углеводороды — 2%, парафины и нафтены — 20%. Эти данные свидетельствуют о достаточно высокой эффективности катализаторов на основе пентасилов в реакциях ароматизации низкокачественных бензинов, получаемых в результате термодеструктивных процессов.

Помимо низкооктановых бензинов, М2-формингу можно подвергать нефти, обогащенные парафинами, а также отходящие газы нефтехимических производств, в частности, газы каталитического крекинга. Согласно прогнозам [227], процесс М2-форминга наряду с MOGD может стать одним из основных способов получения высокооктановых компонентов моторного топлива из олефинсодержащих газов.

Как сообщалось выше, высокоэффективными катализаторами ароматизации низкомолекулярных углеводородов являются модифицированные пентасилы. Судя по патентным данным [142—149], для этой цели часто применяют бинарные каталитические системы. Так, для стабилизации цинка, введенного в пентасилы, используют добавки меди, рения, платины, палладия, галлия [144, 229—235]. Технология переработки легких парафинов в ароматические углеводороды и водород разработана фирмами «Бритиш петролеум» и ЮОП в 1984 г. Этот процесс получил название «Сайклер» [31—33].

В процессе «Сайклер» активный и селективный катализаторы на основе модифицированных пентасилов подвергают постоянной регенерации, что обеспечивается их непрерывной циркуляцией. В результате сырье всегда поступает на регенерированный катализатор и вследствие этого в течение длительного времени поддерживается высокий уровень активности и селективности.

В технологической схеме процесса «Сайклер» были использованы разработки, применявшиеся ранее фирмой ЮОП для процесса платформинга [31]. Среди них конструкция с расположением реакторов друг над другом и радиальный поток сырья, применение промежуточных подогревателей и непрерывная регенерация катализатора. Катализатор процесса «Сайклер», созданный на основе модифицированных пентасилов, удовлетворяет всем основным требованиям, предъявляемым к промышленным контактам. Он устойчив к закоксовыванию, к действию серы, воды и других кислородсодержащих соединений и обладает высокой механической прочностью. В качестве сырья используют либо индивидуальные пропан и бутан, либо пропан-пропиленовые и бутан-бутиленовые фракции, а также смеси углеводородов $C_2 - C_6$. На установке для переработки бутана выход ароматических углеводородов достигает 67,5% (в расчете на превращенное сырье), а выход водорода — 5,5%. Общий выход продуктов ароматизации пропана составляет 63,6%, а выход водорода — 6%. Распределение ароматических продуктов превращения пропана и бутана примерно одинаково. Октановое число фракции ароматических углеводородов равно ~112.

* *

*

Рассмотренные выше результаты свидетельствуют о значительных успехах в создании на основе цеолитов типа пентасила эффективных катализаторов ароматизации низших парафинов, о прогрессе в изучении механизма их каталитического действия и в разработке технологических процессов получения ценных химических продуктов из углеводородных газов. Последние достижения в области синтеза цеолитов и цеолитоподобных материалов должны стать предпосылкой для создания новых, более активных и селективных каталитических систем.

ЛИТЕРАТУРА

1. Исаков Я. И., Миначев Х. М.//Успехи химии. 1982. Т. 51. С. 2069.
2. Миначев Х. М., Исаков Я. И.//Химия твердого топлива. 1982. № 6. С. 7.
3. Миначев Х. М., Кондратьев Д. А.//Успехи химии. 1983. Т. 52. С. 1921.
4. Хант Дж.//Геохимия и геология нефти и газа. М.: Мир, 1982. С. 186.
5. Справочник нефтехимика. Ленинград: Химия, 1978. Т. 1.
6. Стоув Р. А., Мерчисон К. В.//Нефть, газ и нефтехимия за рубежом. 1982. № 1. С. 106.
7. Грин Ч. Р.//Там же. 1982. № 6. С. 108.
8. Химия цеолитов и катализ на цеолитах/Под ред. Дж. Рабо. М.: Мир, 1980. Т. 1 и 2.
9. Якобс П. Карбонийонная активность цеолитов/Под ред. А. А. Слинкина. М.: Химия, 1983.
10. Пигузова Л. И. Новые сверхвысококремнеземные цеолиты и их применение в нефтепереработке. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1977.
11. Пат. 3702886 США//РЖХим. 1973, 16Л1175.
12. Пат. 3709979 США//РЖХим. 1973, 23Л1222.
13. Пат. 3832449 США//РЖХим. 1975. 12Л180.
14. Flanigen E. M., Bennet J. M., Grose R. W. et al.//Nature. 1978. V. 271. P. 512.
15. Мирский Я. В., Косолапова А. П., Леонтьева А. С. и др.//Химия твердого топлива. 1982. № 6. С. 62.
16. Csicsery S. M.//Zeolites. 1984. V. 4. P. 202.
17. Dwyer J.//Chemistry and Industry. 1984. № 2. P. 258.
18. Tielen M., Geelen M., Jacobs P. A.//Proc. Intern. Symp. on Zeolite Catal. Siófok, 1985. P. 1.
19. Inui T., Miamoto A., Matsuda H. et al.//Proc. VII Intern. Zeolite Conf. Tokyo, 1986. P. 859.
20. Ионе К. Г., Вострикова Л. А.//Успехи химии. 1987. Т. 56. С. 393.
21. Kaeding W. W., Barile G. C., Wu M. M.//Catal. Rev. Sci. Eng. 1984. V. 26. P. 597.
22. Guisnet M., Gner N. S.//Zeolite: Science and Technology/Eds F. Ribeiro et al. NATO Nykoff Publishers, 1984. P. 571.
23. Chen N. Y., Garwood W. E.//Cat. Rev. Sci. Eng. 1986. V. 28. P. 185.
24. Hölderich W., Hesse M., Näumann F.//Angew. Chem. 1988. B. 27(2). S. 226.
25. Пигузова Л. И. Новые цеолитные катализаторы для получения высокооктанового бензина из метанола. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1978.
26. Капустин М. А., Нефедов Б. К. Технологические процессы получения высокооктанового бензина из метанола. М.: ЦНИИТЭнефтехим. 1982.
27. Chang C. D.//Catal. Rev. Sci. Eng. 1983. V. 25. P. 1.
28. Бразин О. В., Нефедов Б. К., Васина Т. В. и др.//Докл. АН СССР. 1980. Т. 255. С. 103.
29. Миначев Х. М., Кондратьев Д. А., Нефедов Б. К. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1979. С. 2646.
30. Бразин О. В., Нефедов Б. К., Васина Т. В. и др.//Там же. 1979. С. 2639.
31. Mowry J. R., Martindale D. C., Hall A. H. P.//Arabian J. Sci. Eng. 1985. V. 10. P. 367.
32. Johnson J. A., Mowry J. R., Anderson R. F.//AIChE Spring Meeting «Aromatic Technology and Marketing Session». Houston, Texas, 1985. P. 33.
33. Хаимова Т. Г., Мхитарова Д. А., Тренина Н. М.//Нефтепереработка и нефтехимия. 1986. Т. 7. С. 18.
34. Inui T., Makino Y., Okazumi F. et al.//Ind. Eng. Chem. Res. 1987. V. 26(4). P. 647.
35. Dwyer F. G., Schwartz A. B.//Catal. Supports. Supported Catal./Eds A. B. Stiles. Butterworth, Boston, Mass., 1987. P. 233.
36. Maxwell I. E.//Catal. Today. 1987. V. 1(4). P. 385.
37. Брек Д. Цеолитовые молекулярные сита. М.: Мир, 1976.
38. Баррер Р. Гидротермальная химия цеолитов. М.: Мир, 1985.
39. Уорд Дж.//Химия цеолитов и катализ на цеолитах/Под ред. Дж. Рабо. М.: Мир, 1980. Т. 1. С. 147.
40. Vadrine J. C., Auroux A., Bolis V. et al.//J. Catal. 1979. V. 59. P. 248.
41. Michel D., Germaus A., Pfeifer H.//J. Chem. Soc. Faraday I. 1982. V. 78. P. 237.
42. Паукигис Е. А., Юрченко Э. Н.//Успехи химии. 1983. Т. 52. С. 426.
43. Qin G., Zheng L., Gwu J.-X.//J. Catal. 1985. V. 95. P. 609.
44. Rosenthal D. J., White M. G., Parks G. D.//AIChE Journ. 1987. V. 33. P. 336.
45. Kazansky V. B., Kustov L. M., Borovkov V. Yu.//Proc. 6th Japan-Soviet Seminar on Catalysis. Osaka, 1981. P. 188.
46. Kustov L. M., Borovkov V. Yu., Kazansky V. B.//J. Catal. 1981. V. 71. P. 149.
47. Казанский В. Б.//Кинетика и катализ. 1982. Т. 23. С. 1334.
48. Кустов Л. М. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИОХ АН СССР, 1982.
49. Kazansky V. B., Kustov L. M., Borovkov V. Yu.//Zeolites. 1983. V. 3. P. 77.
50. Kazansky V. B., Borovkov V. Yu., Kustov L. M.//Proc. VIII Intern. Congr. Catal. Amsterdam: Elsevier, 1984. V. III. P. 3.
51. Kustov L. M., Borovkov V. Yu., Kazansky V. B.//Studies Surf. Sci. Catal. Amsterdam: Elsevier, 1984. V. 18. P. 241.
52. Kustov L. M., Kazansky V. B., Beran S. et al.//J. Phys. Chem. 1987. V. 91. P. 5247.
53. Медин А. С., Боровков В. Ю., Казанский В. Б.//Кинетика и катализ. 1988. Т. 29. С. 1518.

54. Beran S.//J. Molec. Catal. 1984. V. 26. P. 31.
55. Beaumont R., Barthomeuf D.//J. Catal. 1972. V. 26. P. 218.
56. Jacobs P. A., Leeman H. E., Uyterhoeven J. B.//Ibid. 1974. V. 33. P. 17.
57. Lunsford J. H.//J. Phys. Chem. 1968. V. 78. P. 4163.
58. Auroux A., Wierzchowski P., Gravelle P. C.//Termochimica Acta. 1979. V. 32. P. 165.
59. Клячко А. Л., Рухадзе А. Д., Капустин Г. И. и др.//Тез. докл. II Всесоюз. конф. «Применение цеолитов в катализе». М., 1981. С. 11.
60. Бруева Т. Р., Рухадзе А. Д., Дергачев А. А., Глонти Г. О.//Там же. С. 27.
61. Клячко А. Л., Капустин Г. И., Глонти Г. О. и др.//Тез. докл. VI Советско-Французского семинара по катализу. М. 1983. С. 58.
62. Кондратьев Д. А., Клячко А. Л., Бородин А. Ю. и др.//Там же. С. 53.
63. Миначев Х. М., Кондратьев Д. А., Клячко А. Л. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1984. С. 266.
64. Клячко А. Л., Бруева Т. Р., Капустин Г. И.//Тез. докл. конф. «Калориметрия в адсорбции и катализе». Новосибирск, 1984. С. 76.
65. Капустин Г. И., Кустов Л. М., Глонти Г. О. и др.//Кинетика и катализ. 1984. Т. 25. С. 1129.
66. Klyachko A. L., Brueva T. R., Kapustin G. I.//II Indo-Soviet Seminar on Catalysis./Ed. by K. Rao. Hyderabad, 1986. P. 607.
67. Миначев Х. М., Дмитриев Р. В., Бронников О. Д. и др.//Кинетика и катализ. 1972. Т. 13. С. 1095.
68. Миначев Х. М., Дмитриев Р. В., Штейнберг К.-Г. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1972. С. 1891.
69. Миначев Х. М., Детюк А. Н., Дмитриев Р. В.//Там же. 1978. С. 2678.
70. Dmitriev R. V., Steinberg K.-H., Detjuk A. N., Minachev Kh. M.//J. Catal. 1980. V. 65. P. 105.
71. Дергачев А. А., Кондратьев Д. А., Бородин А. Ю. и др.//Тез. докл. III Всесоюз. конф. «Применение цеолитов в катализе». М. 1985. С. 26.
72. Nayak V. S., Choudhary V. R.//J. Catal. 1983. V. 81. P. 26.
73. Babu G. P., Hegde S. G., Kulkarni S. B., Ratnasamy P.//Ibid. 1983. V. 81. P. 471.
74. Слинкин А. А., Кучеров А. В.//Успехи химии. 1985. Т. 54. С. 61.
75. Shih S.//J. Catal. 1983. V. 79. P. 390.
76. Csicsery S. M.//Ibid. 1970. V. 17. P. 207.
77. Csicsery S. M.//Ibid. 1970. V. 17. P. 216.
78. Csicsery S. M.//Ibid. 1970. V. 17. P. 315.
79. Брагин О. В., Преображенский А. В., Либерман А. Л.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1974. С. 1670.
80. Scurr M. S.//Appl. Catal. 1987. V. 32. P. 1.
81. Васина Т. В., Преображенский А. В., Энгельс Э. и др.//Нанесенные металлические катализаторы превращения углеводородов. Новосибирск, 1978. С. 291.
82. Bragin O. V., Vasina T. V., Preobrazhenskij A. V. et al.//Z. Anorg. Allg. Chem. 1981. V. 472. S. 173.
83. Брагин О. В., Васина Т. В., Преображенский А. В.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1982. С. 2296.
84. Усов Ю. Н., Болотов И. М., Кувшинова Н. И., Китаев В. И.//Нефтехимия. 1975. Т. 15. С. 242.
85. Усов Ю. Н., Кувшинова Н. И., Болотов И. М.//Изв. вузов. Сер. Нефть и газ. 1975. № 2. С. 59.
86. Csicsery S. M.//J. Catal. 1970. V. 18. P. 30.
87. Csicsery S. M.//Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1979. V. 18. P. 191.
88. Брагин О. В.//Успехи химии. 1981. Т. 50. С. 1994.
89. Паал З., Чичери З. Каталитические реакции циклизации углеводородов. М.: Мир, 1988. 266 с.
90. Брагин О. В., Васина Т. В., Исаков Я. И. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1982. С. 954.
91. Палишкина Н. В. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИОХ АН СССР, 1987.
92. Брагин О. В., Васина Т. В., Исаков Я. И. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1983. С. 2002.
93. Брагин О. В., Васина Т. В., Преображенский А. В.//Там же. 1984. С. 66.
94. Bragin O. V., Vasina T. V., Isakov Ya. I. et al.//Studies Surf. Sci. Catal. Amsterdam: Elsevier, 1984. V. 18. P. 273.
95. Bragin O. V., Vasina T. V., Nefedov B. K. et al.// The XI World Petroleum Congress. London, 1983. Preprint PD9(4).
96. Shpiro E. S., Bragin O. V., Preobrazhenskij A. V. et al.//Intern. Symp. on Zeolite Catal. Siófok, 1985. P. 231.
97. Bragin O. V., Shpiro E. S., Preobrazhenskij A. V. et al.//Appl. Catal. 1986. V. 27. P. 219.
98. Брагин О. В., Васина Т. В., Исаев С. А. и др.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. С. 32.
99. Дорогоочинский А. З., Проскурнин А. Л., Амежнова Г. Н., Овчаров С. Н.//Тез. докл. Всесоюз. конф. «Перспективы переработки нефтехимического сырья для производства топлива и высокомолекулярных полимерных материалов». Тобольск, 1984. С. 26.
100. Овчаров С. Н. Дис. ... канд. хим. наук. Грозный: Гроз. нефт. ин-т, 1987. 168 с.
101. Mole T., Anderson J. R., Greer G.//Appl. Catal. 1985. V. 17. P. 141.
102. Миначев Х. М., Кондратьев Д. А., Бондаренко Т. Н., Боровинская Т. Б.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. С. 512.

103. *Shibata M., Kitagawa H., Sendoda Y., Ono Y.*//Proc. VII Intern. Zeolite Conf. Tokyo, 1986. P. 717.
104. *Kitagawa H., Sendoda Y., Ono Y.*//J. Catal. 1986. V. 101. P. 12.
105. *Tan Ch., Cheng Ch., Zhou L., Peng Sh.*//Proc. 9th Intern. Congress on Catalysis/Eds M. J. Phillips and M. Ternan. Kalgari, 1988. P. 445.
106. *Овчаров С. Н., Дорогоочинский А. З., Проскурнин А. Л., Мегедь Н. Ф.*//Изв. вузов. Сер. Нефть и газ. 1985. № 8. С. 41.
107. *Дорогоочинский А. З., Мегедь Н. Ф., Крупина Н. Н. и др.*//Тез. докл. V нефтехим. симп. соц. стран. Бургас, 1986. С. 113.
108. *Миначев Х. М., Дергачев А. А., Харсон М. С., Бондаренко Т. Н.*//Докл. АН СССР. 1988. Т. 300. С. 155.
109. *Миначев Х. М., Бондаренко Т. Н., Дергачев А. А. и др.*//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1988. С. 2667.
110. *Миначев Х. М., Бондаренко Т. Н., Дергачев А. А., Харсон М. С.*//Тез. докл. VI нефтехим. симп. соц. стран. Козубник, 1988. С. 88.
111. *Миначев Х. М., Бондаренко Т. Н., Дергачев А. А., Харсон М. С.*//Тез. докл. X Всесоюз. школы-семинара «Применение оптической спектроскопии в адсорбции и катализе». Л., 1988. С. 170.
112. *Sirokman G., Sendoda Y., Ono Y.*//Zeolites. 1986. V. 6. P. 299.
113. *Миначев Х. М., Дергачев А. А., Бондаренко Т. Н. и др.*//Тез. докл. III Советско-Индийского семинара по катализу. Баку, 1988. С. 88.
114. *Кондратьев Д. А., Дергачев А. А., Бондаренко Т. Н. и др.*//Тез. докл. III нефтехим. симп. соц. стран. Марианске Лазни, 1982. С. 62.
115. *Кондратьев Д. А., Бондаренко Т. Н., Дергачев А. А. и др.*//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1981. С. 1300.
116. *Васина Т. В., Брагин О. В., Нефедов Б. К. и др.*//Труды XII Менделеевского съезда. Баку, 1981. С. 34.
117. *Миначев Х. М., Кондратьев Д. А., Дергачев А. А. и др.*//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1981. С. 1304.
118. *Миначев Х. М., Кондратьев Д. А., Дергачев А. А. и др.*//Там же. 1981. С. 1833.
119. *Minachev Kh. M., Kondratyev D. A., Dergachev A. A. et al.*//Proc. VIII Japan-Soviet Seminar on Catalysis. Tokyo, 1986. P. 235.
120. *van den Berg G. P., Claque A. D. H., Hays G. R., van Hoof J. H. C.*//J. Catal. 1983. V. 80. P. 130.
121. *van den Berg J. P., Wolthuizen J. P., van Hoof J. H. C.*//Ibid. 1983. V. 80. P. 139.
122. *Kuchero A. V., Slinkin A. A., Kondratyev D. A. et al.*//J. Molec. Catal. 1986. V. 35. P. 97.
123. *Kuchero A. V., Slinkin A. A., Kondratyev D. A. et al.*//Ibid. 1986. V. 37. P. 107.
124. *Slinkin A. A., Kuchero A. V., Kondratyev D. A. et al.*//Proc. VII Intern. Zeolite Conf. Tokyo, 1986. P. 819.
125. *Weisz P. B.*//Proc. VII Intern. Congress on Catalysis Preprint of Plenary Lecture. Tokyo, 1980. P. 1.
126. Пат. 4120910 США//С. А. 1979. V. 90, 54635.
127. *Брагин О. В., Шпиро Е. С., Преображенский А. В. и др.*//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. С. 17.
128. *Bragin O. V., Vasina T. V., Preobrazhenskij A. V. et al.*//VII Colloque Franco-Sovietique de Catalyse. Strasbourg, 1986. P. 164.
129. *Minachev Kh. M., Shpiro E. S.*//React. Kinet. Catal. Lett. 1987. V. 35. P. 195.
130. *Шпиро Е. С.* Дис. ... докт. хим. наук. М.: ИОХ АН СССР. 1987.
131. *Engelen C. W. R., Wolthuizen J. P., van Hoof J. H. C.*//Appl. Catal. 1985. V. 19. P. 153.
132. *Шпиро Е. С., Тулецова Г. Ж., Зайковский В. И. и др.*//Кинетика и катализ. 1989. Т. 30. С. 939.
133. *Миначев Х. М., Дмитриев Р. В., Рассамахина И. Г., Дергачев А. А.*//Там же. 1988. Т. 29. С. 174.
134. *Engelen C. W. R., Wolthuizen J. P., van Hoof J. H. C., Zandbergen H. W.*//Proc. VII Intern. Zeolite Conf. Tokyo, 1986. P. 709.
135. *Gnep N. S., Doyemet J. Y., Seco A. M. et al.*//Appl. Catal. 1987. V. 35. P. 93.
136. *Wang X. K., Bi S. Q., Sun X. J., Peng Sh. J.*//Proc. III China-Japan-USA Symposium on Catal. Xiamen (China). 1987. P. 12.
137. *Миначев Х. М., Антошин Г. В., Шпиро Е. С.*//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1974. С. 1012.
138. *Gallezot P.*//Catal. Rev. Sci. Eng. 1979. V. 20. P. 121.
139. *Tauster S. J., Fung S. C., Garten R. L.*//J. Amer. Chem. Soc. 1978. V. 100. P. 170.
140. *Inui T., Okazumi F.*//J. Catal. 1984. V. 90. P. 366.
141. *Inui T., Makino Y., Tamaya Sh., Miyamoto A.*//Chem. Express. 1986. V. 1. P. 451.
142. Пат. 4128504 США//С. А. 1978. V. 90, 54635.
143. Пат. 4392989 США//РЖХим. 1984, 5П1167П.
144. Пат. 4629818 США//С. А. 1987. V. 106, 105264.
145. Пат. 8303705 Бразилия//С. А. 1985. V. 103, 43492.
146. Пат. 14711 Европа//С. А. 1985. V. 104, 90932 v.
147. Пат. 6245539 Япония//С. А. 1987. V. 104, 151253 в.
148. Пат. 4605805 США//С. А. 1986. V. 105, 228918 с.
149. Пат. 4605804 США//С. А. 1986. V. 105, 228919.
150. *Бондаренко Т. Н., Горбаткина И. Е., Дергачев А. А. и др.*//Нефтехимия. 1989. Т. 29. № 5. С. 665.
151. Пат. 202000 Европа//С. А. 1986. V. 106, 86677.

152. Пат. 6245540 Япония//С. А. 1987. V. 107, 10255.
153. Пат. 107876 Европа//С. А. 1984. V. 101, 174393.
154. Пат. 8403879 Великобритания//С. А. 1984. V. 103, 12101.
155. Пат. 161727 Европа//С. А. 1985. V. 104, 109174.
156. Ono Y., Kitagawa H., Sendoda Y.//Sekiyu Gakkaishi. 1987. V. 30(2). P. 77; С. А. 1987. V. 107, 96138.
157. Дорогочинский А. З., Крупина Н. Н., Проскурнин А. Л.//Нефтехимия. 1986. Т. 26. С. 330.
158. Weiss P. B.//CHEMTECH. 1987. V. 17(6). P. 368.
159. Кустов Л. М., Кондратьев Д. А., Красиева Т. Б. и др.//Кинетика и катализ. 1989. Т. 30. С. 169.
160. Chu C. T.-W., Kuehi G. Hh., Lage R. M., Chang C. D.//J. Catal. 1985. V. 93. P. 451.
161. Ratnasamy P., Hegde S. G., Chandwadkar J.//Ibid. 1986. V. 102. P. 467.
162. Ratnasamy P.//React. Kinet. Catal. Lett. 1987. V. 35. P. 219.
163. Пат. 4605804 США//С. А. 1986. V. 105, 228919.
164. Пат. 4590323 США//С. А. 1986. V. 105, 81197.
165. Пат. 4677235 США//С. А. 1987. V. 107, 156981.
166. Миначев Х. М., Дергачев А. А., Харсон М. С. и др.//Тез. докл. V Всесоюз. конф. по механизму каталитических реакций. М., 1990. С. 160.
167. Миначев Х. М., Дергачев А. А., Харсон М. С. и др.//IV Всесоюз. конф. «Применение цеолитов в катализе» М.: Наука, 1989. С. 78.
168. Inui T., Makino Y., Tamaya Sh., Miyamoto A.//Chem. Express. 1986. P. 451.
169. Guo Zh. B.//Proc. VII Intern. Zeolite Conference. Tokyo, 1986. Poster papers 2D-4. P. 257.
170. Миначев Х. М., Казанский В. Б., Дергачев А. А. и др.//Докл. АН СССР. 1988. Т. 303. С. 412.
171. Миначев Х. М., Брагин О. В., Васина Т. В. и др.//Там же. 1989. Т. 304. С. 1391.
172. Кучеров А. В., Слинкин А. А.//Кинетика и катализ. 1986. Т. 27. С. 678.
173. Кучеров А. В., Слинкин А. А.//Там же. 1986. Т. 27. С. 909.
174. Gner N. S., Doyement J. Y., Guisnet M.//J. Molec. Catal. 1988. V. 45. P. 281.
175. Gner N. S., Doyement J. Y., Guisnet M.//Zeolites as catalysts, sorbents and detergent builders. Würzburg, 1988. P. 715.
176. Gner N. S., Doyement J. Y., Seco A. M.//Appl. Catal. 1988. V. 43. P. 115.
177. Бондаренко Т. Н., Кустов Л. М., Дергачев А. А. и др.//Кинетика и катализ. 1990. Т. 31. С. 50.
178. Thomas J. M., Liu X. Sh.//J. Phys. Chem. 1986. V. 90. P. 4843.
179. Inui T., Makino Y., Tamaya Sh., Miyamoto A.//Proc. VIII Japan-USSR Catalysis Seminar. Tokyo, 1986. P. 243.
180. Inui T., Makino Y., Okazumi F., Miyamoto A.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1986. P. 571.
181. Inui T.//J. Japan Petrol. Inst. 1985. V. 28. № 4. P. 279.
182. Кустов Л. М., Дергачев А. А., Бондаренко Т. Н. и др.//Докл. АН СССР. 1990. Т. 311. С. 133.
183. Simmons D. K., Szostak R., Agrawal P. K., Thomas T. L.//J. Catal. 1987. V. 106. P. 287.
184. Inui T., Matsuda H., Yamase O. et al.//Ibid. 1986. V. 98. P. 491.
185. Inomata M., Imura K., Matsuoka S.//Shokubai. 1985. V. 27. P. 533; С. А. 1986. V. 205, 6228 p.
186. Inui T.//Ibid. 1987. V. 29(2). P. 50; С. А. 1987. V. 107, 42064 q.
187. Inui T.//Kagaku to Kogyo. 1987. V. 40(7). P. 579; С. А. 1988. V. 108, 7830 c.
188. Chu C. T.-W., Chang C. D.//J. Phys. Chem. 1985. V. 89. P. 1569.
189. Inui T., Yamase O., Fukuda K. et al.//Proc. VIII Intern. Congress on Catalysis. Amsterdam Elsevier, 1984. V. III. P. 569.
190. Endoh A., Nishimiya K., Tsutsumi K., Takaishi T.//Zeolites as catalysts, sorbents and detergent builders. Würzburg, 1988. P. 138.
191. Dmitriev R. V., Steinberg K.-H., Detjuk A. N., Minachev Kh. M.//J. Catal. 1980. V. 65. P. 105.
192. Bond J.//Studies Surf. Sci. Catal. Amsterdam: Elsevier, 1983. V. 17. P. 3.
193. Dmitriev R. V., Detjuk A. N., Minachev Kh. M., Steinberg K.-H.//Ibid. P. 17.
194. Миначев Х. М., Дмитриев Р. В., Рассамахина И. Г., Дергачев А. А.//Докл. АН СССР. 1986. Т. 291. С. 390.
195. Миначев Х. М., Дмитриев Р. В., Рассамахина И. Г., Дергачев А. А.//Тез. докл. IV Всесоюз. конф. по механизму каталитических реакций. М., 1986. Ч. 1. С. 304.
196. Inui T., Nagata H., Daito N., Miyamoto A.//Chem. Express. 1986. V. 1. P. 451.
197. Olah G. A., Halpern Y., Shen Y., Mo Y. K.//J. Amer. Soc. 1971. V. 93. P. 1251.
198. Hattori H.//J. Catal. 1981. V. 68. P. 132.
199. Bizreh Y. W., Gates B. C.//Ibid. 1984. V. 88. P. 240.
200. McVicker G. B., Kramer G. M., Ziemlak J. J.//Ibid. 1983. V. 83. P. 286.
201. Кондратьев Д. А., Бондаренко Т. Н., Дергачев А. А., Савостьянов Е. Н.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1976. С. 1068.
202. Кондратьев Д. А., Бондаренко Т. Н., Дергачев А. А., Савостьянов Е. Н.//Там же. 1978. С. 628.
203. Бондаренко Т. Н. Дис. ... канд. хим. наук. М.: ИОХ АН СССР, 1987.
204. Kokes P. S., Dent A. L.//Adv. Catal. 1972. V. 22. P. 1.
205. Пуцма М. Л.//Химия цеолитов и катализ на цеолитах/Под ред. Дж. Рабо. М.: Мир, 1980. Т. 2. С. 5.

206. Ono Y., Kitagawa H., Sendoda Y.//J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1987. V. 83. P. 2913.
207. Бондаренко Т. Н., Кондратьев Д. А., Миначев Х. М.//Изв. АН СССР. Сер. хим. 1986. С. 2647.
208. Nguyen T. T., Sheppard N.//J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1978. P. 868.
209. Fajula F., Gault F. G.//J. Catal. 1981. V. 68. P. 291.
210. Fajula F., Gault F. G.//Ibid. 1981. V. 68. P. 312.
211. Fajula F., Gault F. G.//Ibid. 1981. V. 68. P. 329.
212. Кустов Л. М., Жолобенко В. Л., Кондратьев Д. А., Казанский В. Б.//Докл. АН СССР. 1988. Т. 300. С. 392.
213. Kokes R. J.//Proc. V Intern. Congr. Catalysis. Miami Beach, 1972. V. 1. P. 1.
214. Ходаков А. Ю., Кустов Л. М., Казанский В. Б.//Докл. АН СССР. 1989. Т. 305. С. 917.
215. Chu P., Dwyer F. G.//Intrazeolite Chemistry. ACS Symp. Ser. 1983. V. 218. P. 59.
216. Голубев В. Б., Лунина Е. В., Селивановский А. К.//Успехи химии. 1981. Т. 50. С. 792.
217. Лебедева О. Е., Лунина Е. В.//Тез. докл. III Всесоюз. конф. «Применение цеолитов в катализе». М., 1985. С. 12.
218. Kazansky V. B., Kustov L. M., Khodakov A. Yu.//Proc. VIII Intern. Conf. on Zeolites. Amsterdam, 1989. P. 1173.
219. Tabak S. A., Krambeck F. J., Garwood W. E.//AIChE Journal. 1986. V. 32. P. 1526.
220. Tabak S. A., Krambeck F. J.//Hydrocarbon Processing. 1985. V. 64. № 9. P. 72.
221. Нефедов Б. К., Коновальчиков Л. Д., Ростанин Н. Н.//Катализаторы нефтепереработки и нефтехимии на основе высококремнеземных цеолитов. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1987. С. 22.
222. Garwood W. E.//Intrazeolite Chem. ACS Symp. Ser. 1983. V. 218. P. 383.
223. Occelli M. L., Hsu J. T., Galya L. G.//J. Molec. Catal. 1985. V. 32. P. 377.
224. Wilshier K. G., Smart P., Western R. et al.//Appl. Catal. 1987. V. 31. P. 339.
225. Rabo J. A.//Zeolites as catalysts, sorbents and detergent builders. Würzburg, 1988. P. 17.
226. Коновальчиков Л. Д., Радченко Е. Д., Нефедов Б. К., Ростанин Н. Н.//Нефтепереработка и нефтехимия. 1987. № 2. С. 3.
227. Chen N. Y., Yan T. Y.//Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. 1986. V. 25. P. 151.
228. Такаева М. И., Гайрбеков Т. М., Мановян А. К. и др.//Нефтепереработка и нефтехимия. 1987. № 5. С. 8.
229. Пат. 4451685 США//С. А. 1984. V. 101. 75738.
230. Пат. 8303705 Великобритания//С. А. 1985. V. 103, 43492.
231. Пат. 107876 Европа//С. А. 1984. V. 101, 174393.
232. Пат. 160335 Европа//С. А. 1985. V. 104, 129597.
233. Пат. 61122228 Япония//С. А. 1986. V. 105, 193334.
234. Пат. 119023 Европа//С. А. 1984. V. 101, 178420.
235. Пат. 119027 Европа//С. А. 1984. V. 101, 178419.

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