

Дегидрирующие свойства нанесенных низкопроцентных палладийсодержащих катализаторов

М.А.Ряшенцева

*Институт органической химии им. Н.Д.Зелинского Российской академии наук
117913 Москва, Ленинский просп., 47, факс (095) 135 – 5328*

Рассмотрены каталитические и некоторые физико-химические свойства низкопроцентных палладиевых, биметаллических (Pd–Re, Pd–Co и Pd–оксиды редкоземельных элементов) нанесенных катализаторов в реакциях дегидрирования цикланов, цикленов, циклогексадиенов, их функциональных производных и гетероциклических соединений, а также в процессе ароматизации бензиновых фракций при повышенных температурах и давлениях водорода от атмосферного и выше. Обсуждено влияние термодинамических факторов на реакции дегидрирования и рассмотрен механизм этой реакции.

Библиография — 160 ссылок.

Оглавление

I. Введение	1032
II. Термодинамика реакций дегидрирования нафтен	1033
III. Механизм дегидрирования цикланов и цикленов	1033
IV. Палладийсодержащие нанесенные катализаторы в реакциях дегидрирования цикланов и их функциональных производных	1035
V. Палладиевые катализаторы в реакциях дегидрирования гетероциклических соединений	1037
VI. Палладиевые катализаторы ароматизации бензиновых фракций	1040
VII. Биметаллические нанесенные катализаторы дегидрирования цикланов и ароматизации бензиновых фракций	1041
VIII. Некоторые особенности каталитических и физических свойств нанесенных палладийсодержащих катализаторов	1044

I. Введение

В 1950–60-е годы и в нашей стране, и за рубежом проводились интенсивные исследования каталитических превращений углеводородов C_6 – C_8 с целью получения ароматических углеводородов. Модельной для подбора активных металлоксидных катализаторов служила, в частности, реакция дегидрирования цикланов. Эта реакция представляет также и практический интерес, так как ароматизация цикланов позволяет повысить октановое число бензинов, получаемых в процессе каталитического риформинга.

В обширной патентной литературе тех лет, посвященной каталитической ароматизации в присутствии металлов VIII группы, в основном упоминается платина. Интенсивные исследования в этой области проводились в США.^{1,2} В некоторых патентах наряду с платиновыми упоминаются палладиевые катализаторы на различных носителях.^{3–9} Однако в этих патентах отсутствуют сведения о методах приготовления катализаторов, их активации, стабильности и т.п.

В Институте органической химии им. Н.Д.Зелинского начиная с 1950-х годов под руководством Н.И.Шуйкина и Х.М.Миначева проводились исследования по подбору эффективных низкопроцентных нанесенных металлоксидных катализаторов, в том числе содержащих палладий, для дегидрирования цикланов и ароматизации бензиновых фракций в условиях риформинга при повышенных температурах и давлениях водорода.¹⁰

В последние годы широко обсуждаются фундаментальные и прикладные аспекты применения палладийсодержащих катализаторов на углеродном носителе сибуните (высокопористый графитоподобный материал) в обратной реакции гидрирования, а также в реакциях окисления, карбонилирования и др.^{11–15} Палладий-углеродные катализаторы проявляют также активность в реакции дегидрирования цикланов.¹⁶ Однако если в реакции гидрирования палладиевые катализаторы широко применяются, в реакции дегидрирования они не нашли пока массового использования. Между тем проблема замены в нанесенных катализаторах платины, активной в дегидрогенизации цикланов и ароматизации бензиновых и других фракций нефтепереработки, на менее дефицитный палладий является актуальной задачей.

Нанесенные палладиевые катализаторы используются также в тонком органическом синтезе, что открывает новые, более простые пути получения ценных продуктов. Гетероциклические ядра являются структурной основой большого числа лекарственных веществ как природного происхождения, так и синтетических. Молекулы этих соединений содержат также различные алифатические и ароматические заместители. Большой класс практически важных лекарственных гетероциклических соединений составляют производные пяти- и шестичленных гетероциклов и их конден-

М.А.Ряшенцева. Доктор химических наук, профессор, ведущий научный сотрудник лаборатории катализа на редких и рассеянных элементах ИОХ РАН. Телефон (095) 137 – 6518. Область научных интересов: органический катализ, в том числе подбор эффективных катализаторов для реакций дегидрогенизации нафтен, гетероциклических соединений, ароматизации бензиновых фракций и др.

Дата поступления 29 мая 1995 г.

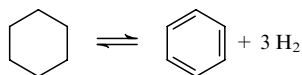
сированных систем.¹⁷ Для получения некоторых из них применяют реакции дегидрирования в присутствии нанесенных палладиевых катализаторов.

В настоящем обзоре будут рассмотрены исследования, нацеленные на разработку эффективных дегидрирующих нанесенных палладиевых катализаторов (моно- и биметаллических) превращения цикланов, цикленов, циклогексанидов, их производных, ароматизации бензиновых фракций и синтеза индола, кумарина, папаверина и их производных.

II. Термодинамика реакций дегидрирования нафтенов

1. Влияние давления

При дегидрогенизации шестичленных нафтеновых углеводородов происходит значительное увеличение объема и, следовательно, повышение давления препятствует ее протеканию.



Расчетным путем показано,¹⁸ что влияние давления особенно резко сказывается при температурах ниже 500°C. Увеличение температуры от 400 до 600°C при неизменном давлении значительно сдвигает равновесие в сторону образования ароматических углеводородов. Рост давления от 14 до 56 атм при 510°C отрицательно влияет на образование ароматических углеводородов, в частности на превращение в бензол циклогексана и метилциклопентана после изомеризации последнего в циклогексан. В этой реакции влияние давления сказывается в большей степени, чем при превращении метилциклогексана в толуол.¹⁹ Повышение давления от 21 до 42 атм при 444°C приводит к падению выхода бензола из циклогексана с 70 до 33%.²⁰ В присутствии катализатора Pd/Al₂O₃ при 460°C, объемной скорости (v) равной 1.0 ч⁻¹ и отношении H₂:HC = 5:1 (HC — углеводород) повышение давления от 35 до 65 атм вызывает снижение выхода ароматических углеводородов из этилциклогексана с 57.7 до 44.7%.²¹

2. Влияние температуры

В присутствии нанесенных катализаторов, содержащих металлы VIII группы, повышение температуры от 440°C до 510°C ($P_{\text{H}_2} = 21$ атм, $v = 3.0$ ч⁻¹, H₂:HC = 4:1) способствует увеличению выхода ароматических углеводородов из циклогексана, метилциклогексана и метилциклопентана с 70 до 93, с 83 до 92 и с 56 до 72% соответственно.²⁰ В реакциях с участием циклогексана и метилциклогексана содержание ароматических углеводородов в катализате достигает равновесного значения.²² Повышение температуры от 426 до 540°C способствует также протеканию дегидроциклизации *n*-гептана; выход ароматических углеводородов увеличивается с 2 до 25%.²⁰

Таким образом, в соответствии с положениями термодинамики, повышение давления вызывает торможение реакции дегидрогенизации шестичленных цикланов, однако при более высокой температуре это влияние становится менее значительным. Так, например, при температуре 510°C выход бензола из циклогексана практически не зависит от давления.²⁰ Повышение давления от 10.5 до 35 атм при 496°C также незначительно влияет на реакцию дегидрогенизации метилциклогексана.¹⁹

Тем не менее процесс риформинга осуществляют в промышленности под давлением водорода в связи с необходимостью подавления реакций, ведущих к образованию на

катализаторах «углистой пленки»,^{23,24} которая снижает их активность.^{25–28}

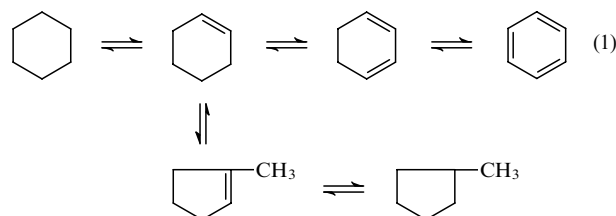
3. Влияние других факторов

На реакцию ароматизации, помимо температуры и давления, влияют также объемная скорость подачи исходного продукта и отношение к нему водорода.^{19,29,30} Увеличение объемной скорости, как правило, приводит к уменьшению выхода ароматических углеводородов. Изменение молярного отношения между циркулирующим водородом и исходным веществом в пределах (4–11):1 мало сказывается на выходе продуктов ароматизации.²⁹ Однако в условиях платформинга, когда отходящий газ состоит в основном из водорода, рециркулирующий газ препятствует образованию «углистой пленки» на катализаторе,²⁴ увеличивает продолжительность его жизни и тем самым устраняет необходимость частой регенерации.

III. Механизм дегидрирования цикланов и цикленов

В свое время в литературе широко обсуждались секстетный^{31–41} и дублетный^{32,37,42–44} механизмы дегидрогенизации, а также механизм, предполагающий первоначальное образование циклогексена с последующим диспропорционированием его в циклогексан и бензол.^{45–47}

На металлоксидных катализаторах, работающих при повышенном давлении, наряду с дегидрогенизацией шестичленных цикланов^{48,49} в значительной степени протекает их изомеризация с образованием пятичленных цикланов. Рядом авторов^{50–52} рассматривалась следующая схема (1) превращения циклогексана на металлоксидных катализаторах:

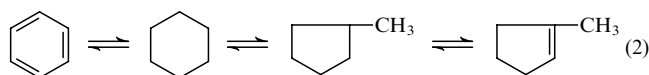


Реакция изомеризации протекает по карбоний-ионному механизму.^{53,54}

На катализаторе 1% Pd–HF–Al₂O₃ в условиях риформинга ($T = 480^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 21$ атм, $v = 1 \div 2.5$ ч⁻¹, H₂:HC = 5:1) были изучены превращения радиоактивного циклогексана.⁵⁵ В присутствии указанного катализатора циклогексан превращается в бензол (59–63%) и метилциклопентан (19–23%), циклогексен также подвергается дегидрированию и изомеризации. Однако циклогексен, обладающий большей реакционной способностью, чем циклогексан, реагирует практически нацело. Удельная радиоактивность исходного циклогексена была равна нулю, и можно было ожидать, что с увеличением степени превращения она будет возрастать. Однако, как показали результаты анализа продуктов реакции, циклогексен практически не радиоактивен, в то время как бензол и метилциклопентан радиоактивны. Отсюда следует, что циклогексан не подвергается превращению в циклогексен. Таким образом, полученные данные не подтверждают предположения о том, что циклогексен является промежуточным продуктом в реакции дегидрогенизации циклогексана в бензол и изомеризации его в метилциклопентан. По-видимому, на бифункциональном катализаторе бензол и метилциклопентан могут получаться из циклогексана без промежуточного образования циклогексена или, по крайней мере, без его десорбции с поверхности катализатора.⁵⁵

В связи с приведенными выше результатами исследована роль метилциклопентана при расширении цикла метилциклопентана в тех же условиях ($T = 480^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 20$ атм, $\nu = 2.5 \text{ ч}^{-1}$, $\text{H}_2:\text{HC} = 5$).^{56,57} Были изучены превращения смеси 6-¹⁴C-метилциклопентена-1 и метилциклопентана на катализаторе 1% Pd/Al₂O₃. Показано, что удельные радиоактивности циклогексана и бензола, а также метилциклопентана в продуктах реакции близки и лежат в пределах 2.0–3.6% от удельной радиоактивности исходного 6-¹⁴C-метилциклопентена-1, в то время как удельная радиоактивность последнего в катализате намного больше (12.1–36.8%). Отсюда следует, что циклогексан и бензол получаются из метилциклопентана без промежуточного образования метилциклопентена-1.

Поэтому взаимопревращения цикланов точнее, чем схема (1), характеризует схема (2):



Вместе с тем необходимо учитывать и возможность превращения метилциклопентена-1 в циклогексан и бензол также по схеме (1), так как удельные радиоактивности циклогексана и бензола несколько превышают удельную радиоактивность метилциклопентана, что было бы невозможным в случае строго консеквативного механизма.

Итак, циклогексен не является необходимым промежуточным продуктом при образовании бензола и метилциклопентана из циклогексана,^{55,57} так же как метилциклопентен не является обязательным промежуточным продуктом при образовании бензола из метилциклопентана.^{56,58} Это подтверждают экспериментальные данные о превращениях циклогексана и циклогексена в условиях риформинга ($T = 450^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 21$ атм, $\nu = 10 \text{ ч}^{-1}$, $\text{H}_2:\text{HC} = 5$) при отравлении катализатора 0.5% Pt–0.3% F–Al₂O₃ тиюфеном.⁵⁹ При пропускании смесей циклогексана или циклогексена с тиюфеном наблюдалось резкое снижение дегидрирующей способности катализатора, и содержание бензола в катализатах уменьшалось соответственно с 74.2 и 90.7% до 15.4 и 46.6%. Таким образом, добавка тиюфена к циклогексану уменьшает выход бензола почти в 5 раз, а к циклогексену — только в 2 раза.

Предположение⁶⁰ о том, что тиюфен действует преимущественно на центры дегидрогенизации циклогексена, противоречит приведенным выше результатам, и, следовательно, данные работы⁶⁰ не согласуются со схемой (1). Отношение концентраций циклогексана и метилциклопентана в катализатах, полученных из циклогексана, гораздо ближе к равновесному, чем в катализатах, полученных из циклогексена. Эти данные также указывают на то, что циклогексен нельзя рассматривать как обязательный промежуточный продукт при изомеризации циклогексана в метилциклопентан в условиях риформинга.

Для проверки схемы (1) и данных⁶⁰ были изучены превращения циклогексана и циклогексена на катализаторах 1% Pd/Al₂O₃ и 1% Pd/Al₂O₃·HF. Дегидрирующие функции этих катализаторов отравляли тиюфеном, после чего их восстанавливали углеводородом. В отличие от условий опытов в работе⁵⁹, для того чтобы в продуктах катализа помимо бензола и метилциклопентана содержался также метилциклопентен, была выбрана в 2 раза меньшая скорость подачи углеводородов — 5.5 ч^{-1} — при 460°C , $P_{\text{H}_2} = 20$ атм и $\text{H}_2:\text{HC} = 5$. Для сравнения также изучали превращения в тех же условиях циклогексана и циклогексена на промышленном алюмоплатиновом катализаторе АП-56. На палладиевых катализаторах выход метилциклопентена оказался выше на 2–5%, а в бензоле — ниже на 12–16%, чем на платиновых катализаторах. Это свидетельствует о том, что палладиевые катализаторы менее активны в дегидрировании и более

активны в изомеризации. После пропускания смеси циклогексана с 1% тиюфена дегидрирующая активность алюмопалладиевых катализаторов, в отличие от алюмоплатинового катализатора, резко падала (почти в 12 раз), в то время как его изомеризующая активность оставалась почти неизменной. Дегидрирующая активность алюмопалладиевого катализатора восстанавливалась на 55%, а фторированного катализатора — на 50% от первоначальной после соответственно 6.5 и 8 ч регенерации циклогексаном. В то же время платиновый катализатор восстанавливал свою активность на 94% после 4 ч пропускания циклогексана. Отсюда следует, что дегидрирующие центры алюмопалладиевых катализаторов более чувствительны к тиюфену, чем соответствующие центры алюмоплатинового катализатора. В отличие от платиновых, палладиевые катализаторы превращают циклогексен на 12–27% в метилциклопентены, что свидетельствует об их более высокой изомеризующей активности.^{61,62} Дегидрирующая активность алюмопалладиевого катализатора при пропускании циклогексана ($T = 460^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 20$ атм, $\nu = 5.5 \text{ ч}^{-1}$, $\text{H}_2:\text{HC} = 5$) за 3 ч работы снижалась с 13.7 до 6.9%, а активность такого же фторированного катализатора — с 21.7 до 13.9%. Одновременно их изомеризующая активность возрастала: выход метилциклопентенов увеличивался с 18 до 44% и с 10 до 17.5% соответственно. В катализатах обнаружено до 0.5% циклогексадиена. В тех же условиях изомеризующая и дегидрирующая активность алюмоплатиновых катализаторов оставалась без изменений.

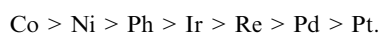
После пропускания циклогексена в смеси с тиюфеном над палладиевыми катализаторами образование бензола снижалось в 2.3 раза. Их изомеризующая активность (выход метилциклопентенов) снижалась в этих условиях весьма незначительно, что не согласуется с предположением⁵⁰ о наличии на поверхности катализатора дегидрирующих участков двух типов, причем на участках первого типа циклогексан превращается в циклогексен, а на участках второго типа из циклогексена образуется бензол. При дальнейшем пропускании циклогексена дегидрирующие функции палладиевого катализатора, в отличие от платиновых катализаторов, не восстанавливаются, и катализатор отравляется необратимо. Выход бензола из циклогексена гораздо меньше, чем из циклогексана. На алюмоплатиновом катализаторе это различие труднее заметить из-за высоких степеней превращения. На алюмопалладиевых катализаторах выход бензола из циклогексана составлял 54–58%, из циклогексена — 18–22%.

Согласно данным работы⁶¹, отравлению должны подвергаться лишь центры дегидрирования циклогексана в бензол. Следовательно, в соответствии со схемой (1) выходы метилциклопентана из циклогексана и циклогексена должны быть близкими. На опыте в условиях превращения циклогексана в смеси с тиюфеном выход бензола составил 3%, что означает подавление центров образования бензола. Выход метилциклопентана оказался равным 4%, т.е. подавлялись и центры гидрирования, что противоречит данным работы⁵⁹. Когда превращению подвергали смесь циклогексана с тиюфеном, выход метилциклопентана не уменьшался.

Из этих данных следует, что процессы изомеризации циклогексана и циклогексена протекают независимо и, вероятно, на различных изомеризующих центрах.⁶² Это подтверждается результатами, полученными на фторированном алюмопалладиевом катализаторе. В присутствии последнего выход метилциклопентана из циклогексана возрастает по сравнению с выходом на алюмопалладиевом катализаторе, с 9.8 до 12.8% за 1 ч работы, в то время как выход метилциклопентенов из циклогексена уменьшается с 27.2 до 12.1%.⁶¹ Содержание метилциклопентана после пропускания смеси циклогексана с тиюфеном над палладиевыми катализаторами в 10 раз больше содержания метилциклопентана. Отсутствие цикленов в катализате реакции с участием циклогексана и наличие в нем метилциклопентана также невозможно объяснить схемой (1).

Все это подтверждает вывод^{55, 59} о том, что циклогексен не является обязательным промежуточным продуктом превращения циклогексана в метилциклопентан и бензол. На алюмопалладиевых катализаторах превращения циклогексана и циклогексена протекают по независимым путям, вероятно, через различные промежуточные соединения.⁶¹ Однако имеются и доводы в пользу протекания превращения циклогексана в бензол на металлах в значительной степени через промежуточное образование циклоолефинов.⁶³ Трудность обнаружения промежуточных циклоолефинов связана с тем, что их реакционная способность сильно возрастает в ряду циклогексан < циклогексен < циклогексадиен, и циклоолефины содержатся в продуктах в ощутимых количествах лишь при очень малых степенях превращения.

Помимо консективного пути дегидрирования циклогексана, который включает десорбцию циклогексена, может существовать и другой путь, когда циклогексан превращается непосредственно в бензол через стадию образования поверхностного циклогексена или, минуя ее. Выбор между этими путями определяется, по-видимому, характером химической связи адсорбированной молекулы углеводорода с поверхностью катализатора.⁶³ По данным работы⁶⁴, вклад маршрута непосредственного дегидрирования циклогексана в бензол возрастает, а дегидрирования через промежуточный циклогексен уменьшается в ряду



IV. Палладийсодержащие нанесенные катализаторы в реакциях дегидрирования цикланов и их функциональных производных

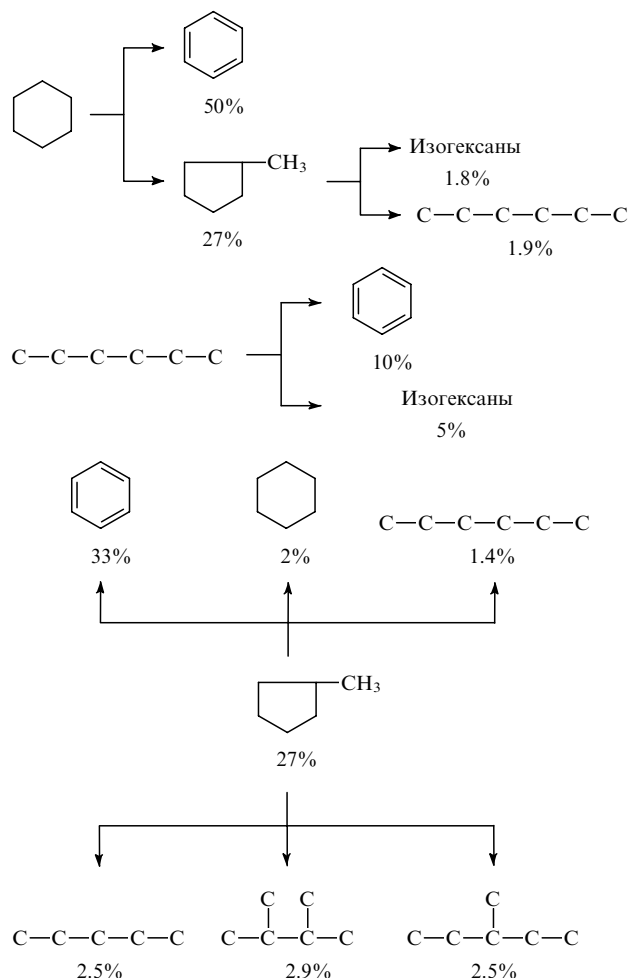
Согласно мультиплетной теории Баландина,⁶⁵ должно существовать структурное соответствие между мультиплетом катализатора и ориентированной на нем частью молекулы реагента, изменяющейся при реакции. Необходимая для гидрирования бензола и обратной реакции дегидрирования циклогексана гексагональная симметрия мультиплета реализуется только на кубических гранецентрированных и гексагональных, но не на кубических объемноцентрированных кристаллических решетках. Хотя платина и палладий оба имеют кубическую гранецентрированную решетку типа *A* с постоянными соответственно 0.27746 и 0.27511 нм, они по своей активности в рассматриваемых реакциях заметно отличаются друг от друга.

Палладий в качестве дегидрирующего и особенно гидрирующего катализатора широко применяется в лабораторной практике.⁶⁶ В ранних работах Н.Д.Зелинского^{66, 67} палладий как катализатор превращений углеводородов применялся в виде черни без носителя. В дальнейших исследованиях для получения катализаторов с максимально развитой поверхностью палладиевую чернь наносили на различные носители (асбест, активированный уголь и др.). Однако концентрация активного металла даже в этих случаях была довольно высокой и колебалась в пределах 30–40%,^{68, 69} а иногда достигала даже 70%.⁷⁰ Такие катализаторы характеризовались высокой активностью при гидрировании бензола и лишь удовлетворительной при дегидрировании циклогексана. Их низкую дегидрирующую активность и малую стабильность объясняли тем, что палладиевая чернь после осаждения на активированный уголь находится в форме гидрида (параметр кристаллической решетки 4.04 Å вместо нормальной величины 3.88 Å).⁷¹ Как было установлено, в процессе длительной работы этот параметр остается практически неизменным. На рентгенограммах, снятых после продолжительной работы катализатора, кроме линий, принадлежащих палладию, были обнаружены посторонние линии, которые не относились ни к палладию, ни к его гидриду. Появление новой фазы мелкодисперсного палладия объясняли малой устойчивостью палладиевых катализа-

торов.⁷² При эксплуатации платиновых катализаторов такая фаза не появлялась.

Высокую дегидрирующую активность проявляют низкопроцентные палладиевые катализаторы, содержащие от 2.0 до 0.05% Pd/C (см.^{73, 74}). Их рентгеноструктурное исследование до и после работы показало, что они содержат только одну кристаллическую фазу палладия, и на рентгенограммах не появляются новые линии после участия катализатора в реакции. По-видимому, низкопроцентные катализаторы более активны и стабильны потому, что решетка палладия в них обладает благоприятными параметрами. Однако даже эти палладиевые катализаторы в условиях длительной работы, особенно с бензиновыми фракциями, содержащими, кроме шестичленных, также пятичленные цикланы, ароматические углеводороды и алканы, сравнительно быстро теряют свою активность.

В результате систематических исследований был разработан катализатор состава 0.5% Pd/Al₂O₃, обработанный фтористоводородной кислотой и сероводородом,¹⁰ который способен работать при повышенном давлении H₂ и высокой температуре. На этом катализаторе при *T* = 480°C, *P*_{H₂} = 20 атм, *v* = 1.0 ч⁻¹, H₂:HC = 5 были изучены превращения циклогексана, *n*-гексана и метилциклопентана,⁴⁸ лежащие в основе риформирования бензиновых фракций.



Было показано, что на этом катализаторе наряду с дегидрогенизацией циклогексана протекает дегидроизомеризация метилциклопентана, скелетная изомеризация и дегидрогенизация *n*-гексана. При использовании в качестве носителя гумбрина (природного алюмосиликата, содержащего 86.89% SiO₂ или 4.14% Al₂O₃ и обладающего удельной поверхностью 260 м²·г⁻¹) на 0.5%-ном палладиевом катализаторе в условиях риформинга (*T* = 475 ÷ 480°C,

$P_{H_2} = 20$ атм, $v = 1.0$ ч⁻¹, $H_2:HC = 5:1$) из циклогексана образуется наряду с бензолом также и метилциклопентан. В этих условиях сам носитель — гумбрин — проявляет выраженные изомеризующие свойства, и на нем из циклогексана образуется 19.2% метилциклопентана при незначительном крекинге.⁷⁵ Обработка катализатора сероводородом усиливает его дегидрирующие и изомеризующие свойства: содержание бензола в катализате возрастает с 28.5 до 40.2%, а метилциклопентана — с 19.2 до 22.7%. Этот бифункциональный катализатор может быть полезен для обогащения низкооктановых бензинов.

Катализаторы состава 0.5% Pd/Al₂O₃ и 0.5% Pd/SiO₂ были изучены в превращении метилциклогексана.⁷⁶ Опыты проводили в следующих условиях: $T = 460^\circ\text{C}$, $P_{H_2} = 20$ атм, $v = 1.1$ ч⁻¹, $H_2:HC = 5:1$. Содержание толуола в продуктах при использовании указанных катализаторов составило соответственно 82 и 93%. В близких условиях этилциклогексан на катализаторе 0.5% Pd/Al₂O₃ подвергается различным превращениям: дегидрогенизации, гидрогенолизу боковой цепи и изомеризации со сжатием цикла и последующим размыканием пятичленного кольца.⁷⁷ Увеличение давления с 35 до 65 атм повышает степень превращения этилциклогексана с 61.4 до 84.8%. Введение в катализатор фтора приводит к снижению его дегидрирующей и повышению изомеризующей активности. Высказано предположение, что фтор в виде PdF₂ частично экранирует активные центры катализатора, уменьшая тем самым его дегидрирующую активность.

На палладийсодержащих нанесенных катализаторах, обработанных фтористоводородной кислотой или сероводородом, была изучена кинетика дегидрогенизации циклогексана.⁷⁸ Рассчитанные по начальной активности кажущиеся энергии активации и предэкспоненциальные множители уравнения Аррениуса для реакций на катализаторах 0.5% Pd/Al₂O₃ и 0.5% Pd/Al₂O₃·HF практически не отличались. После обработки катализатора 0.5% Pd/Al₂O₃·HF сероводородом энергия активации заметно повышалась, а предэкспоненциальный множитель изменялся на несколько порядков.

На наиболее активном катализаторе 0.5% Pd/Al₂O₃·HF, обработанном сероводородом, при атмосферном давлении, $T = 450^\circ\text{C}$, $v = 0.3$ ч⁻¹ циклогексан дегидрируется в бензол на 94%.⁷⁹

Новые палладийсодержащие катализаторы, полученные нанесением металла на коллоидальные системы AlPO₄, AlPO₄·SiO₂, были успешно использованы для восстановления нитробензола.⁸⁰ Подобные модифицированные катализаторы, содержащие 0.5% Pd на носителях SiO₂, AlPO₄, SiO₂·AlPO₄, были изучены в реакциях дегидрирования циклогексана и метилциклогексана в импульсном режиме.⁸¹ По своей дегидрирующей способности Pt-содержащие катализаторы оказались гораздо более активными, чем Pd-содержащие. В табл. 1 приведены результаты опытов по дегидрированию циклогексана на этих катализаторах.

За последние десятилетия бурное развитие получили физические методы, позволяющие исследовать высокодисперсные частицы металлов, распределенные на поверхности носителя. Появились новые подходы к подбору металлосодержащих нанесенных катализаторов.^{82–87} Методом РФЭС изучено состояние палладия на оксиде алюминия и установлено сильное взаимодействие его с носителем.⁸⁸ На взаимодействие металла с носителем влияет лигандное окружение. Например, пропиточные катализаторы, полученные с использованием растворов PdCl₂ или Pd(NO₃)₂, обладают разными свойствами. Состояние палладия изменяется также в ходе восстановления катализатора. Носитель — оксид алюминия — способен удерживать хлор.

Было обнаружено сильное взаимодействие PdCl₂²⁻ с акцепторными участками γ-Al₂O₃ (см.⁸⁹). В то же время в катализаторе Pd/SiO₂ палладий слабо взаимодействует с носителем. Образование Pd(0) происходит уже при 100°C,

Таблица 1. Дегидрирование циклогексана на различных металлосодержащих катализаторах⁸¹ (атмосферное давление, $T = 425^\circ\text{C}$, объем импульса $8.34 \cdot 10^{-5}$ молей)

Металл	Носитель	Выход C ₆ H ₆ , %	Активность ^a
Pd	SiO ₂	13.6	9.00
Pt	SiO ₂	82.3	3.90
Pd	AlPO ₄	5.2	2.87
Pt	AlPO ₄	25.5	1.45
Pd	SiO ₂ ·AlPO ₄	13.8	4.01
Pt	SiO ₂ ·AlPO ₄	72.0	3.73

^a Число молей циклогексана, конвертируемых на 1 м² металла, умноженное на 10³.

однако металл восстанавливается не полностью, и с носителем взаимодействуют наиболее дисперсные частицы Pd(0).

По данным просвечивающей электронной микроскопии средний размер частиц Pd(0) в катализаторе 1% Pd/Al₂O₃ при 300°C составляет 4.5 нм, а в катализаторе 1% Pd/SiO₂ — 8.5 нм.

С учетом современных представлений о взаимодействии металла с носителем⁹⁰ изучены свойства катализаторов 0.5% Pd/γ-Al₂O₃ и 0.5% Pd/сибунит в реакции дегидрирования циклогексана. В первом катализаторе проявляется сильное взаимодействие носителя с металлом, а углеродистый носитель сибунит практически не подвержен такому взаимодействию.⁹¹ Удельная поверхность активного оксида алюминия составляла 225 м²·г⁻¹ при общем объеме пор 0.68 см³·г⁻¹, а удельная поверхность сибунита (гранулированного углерода) — 590 м²·г⁻¹ при размере частиц 2–2.5 мм.⁹¹ Данные о дегидрировании циклогексана на этих катализаторах представлены в табл. 2.

Дегидрирование циклогексана протекает в интервале температур 430–480°C. Обработка катализатора сероводородом приводит к увеличению содержания бензола в катализате почти в 2 раза ($T = 440 \div 450^\circ\text{C}$, $v = 0.75$ ч⁻¹). Высокий выход бензола сохраняется даже при увеличении в 2 раза объемной скорости подачи циклогексана. Катализатор Pd/сибунит в близких условиях также проявляет высокую дегидрирующую активность.

По-видимому, в этой реакции больше, чем взаимодействие металл–носитель, на дегидрирующую активность влияют такие факторы как пористость носителя, размер зерен катализатора, способы активации катализатора,

Таблица 2. Дегидрирование циклогексана (атмосферное давление, $t = 1$ ч, ток H₂)¹⁶

Катализатор	Условия реакции		Выход катализатора, мас. %	Содержание C ₆ H ₆ , %
	$T, ^\circ\text{C}$	$v, \text{ч}^{-1}$		
0.5% Pd/γ-Al ₂ O ₃	425	0.75	51.0	87
	450	0.75	89.4	47
	480	0.75	63.7	98
0.5% Pd/γ-Al ₂ O ₃ (обработанный H ₂ S)	440	1.5	83.6	81
	440	0.7	81.2	85
	450	1.5	91.8	85
	455	0.6	95.2	90
	460	0.5	56.6	95
	470	0.5	66.7	100
0.5% Pd/сибунит	430	1.2	75.3	83
	440	1.2	80.0	89

Таблица 3. Дегидрирование этилциклогексана в жидкой фазе (0.02 ммоль на 100 мл катализатора) в присутствии нанесенных катализаторов, содержащих 0.5% металла⁹²

Катализатор	H ₂ , ммоль	Выход этилбензола, ммоль
Pd/C	9.22	3.18
Pd/Al ₂ O ₃	3.67	1.25
Pt/C	23.93	7.75
Pt/Al ₂ O ₃	13.04	4.15

состав реакционной смеси и другие, которые и определяют скорость реакции.

Дегидрогенизацию этилциклогексана проводили в жидкой фазе в атмосфере азота при 132°C на суспендированных катализаторах Pd/C и Pd/Al₂O₃ (см.⁹²). Активность катализатора определяли по количеству выделяемого водорода. Полученные данные представлены в табл. 3.

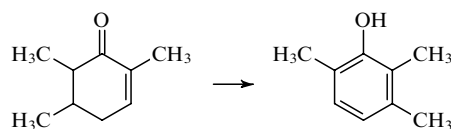
Катализатор Pd/C обладает в 3 раза большей дегидрирующей активностью, чем Pd/Al₂O₃. Однако, как видно из табл. 3, оба эти катализатора значительно уступают нанесенным платиновым катализаторам. Pd/C и Pd/Al₂O₃ в условиях жидкофазного дегидрирования с обратной конденсацией продуктов кипения проявляют более высокую активность в реакции получения циклооктена из циклооктана, чем нанесенные Rh- и Ru-катализаторы.⁹³ Активность определяли по десорбции водорода.

Применение катализатора Pd/C открывает новые возможности получения кремнийсодержащих соединений путем гидросилилирования циклогексана с последующей дегидрогенизацией. Таким способом фенилсиликоны могут быть синтезированы в одну стадию, в которой жидкий гидрид кремния и циклогексаниен реагируют при кипячении в присутствии катализатора Pd/C и C₆H₅NO₂ в качестве акцептора.⁹⁴

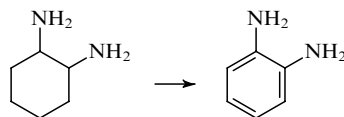
Имеются сведения об использовании нанесенных палладиевых катализаторов в реакциях дегидрогенизации и других органических соединений.^{95–97} Описано получение 8-гидроксицимента дегидрогенизацией 8-гидроксициментена в присутствии палладийсодержащего катализатора.⁹⁵

Над катализатором 0.2% Pd/Al₂O₃, предварительно обработанным раствором NaOH, подсушенным и восстановленным, пропускали смесь, содержащую 78% α-терпинола и 10% γ-терпинола, при 190–200°C со скоростью 0.4 кг·ч⁻¹ в течение 588 ч (см.⁹⁵). Было получено 231.3 кг продукта, в котором содержалось 154.78 кг 8-гидроксицимента, 49.40 кг изомеров дигидротерпинолов, 11.98 кг *n*-цимола и 10.2 кг исходного терпинола. Степень превращения составила 98.2%. За время испытаний катализатор не терял активности.

Производные фенола можно получить дегидрированием циклического кетона в газовой фазе в присутствии катализатора Pd/Al₂O₃ (см.⁹⁶). Так, например, 2,3,6-триметилфенол был получен со 100%-ным выходом при пропускании 2,5,6-триметилциклогексен-2-она-1 в токе водорода при 300°C со скоростью 0.25 л на 1 л катализатора 0.5% Pd/Al₂O₃ (удельная поверхность носителя 4 м²·г⁻¹). Катализатор готовили пропиткой носителя водным раствором PdCl₂, затем подсушивали и восстанавливали водородом при 300°C. Конверсия составляла 82.6%. Селективность катализатора снижалась при увеличении удельной поверхности Al₂O₃. При удельной поверхности 170 м²·г⁻¹ селективность равнялась нулю.



Дегидрогенизацией 1,2-циклогександиамина в газовой фазе при 175–225°C, давлении 0.1–10 атм и скорости подачи 0.25 мл·мин⁻¹ над катализатором 5% Pd/Al₂O₃, содержащим 0.61% LiOH в атмосфере азота был получен *o*-фенилендиамин, выход которого при 200°C составил 69%.⁹⁷

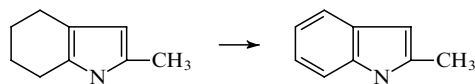


V. Палладиевые катализаторы в реакциях дегидрирования гетероциклических соединений

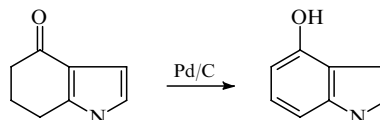
1. Дегидрирование тетрагидроиндола и его производных

Подбор катализатора дегидрирования гетероциклических соединений с пиррольным циклом осложнен тем, что они оказывают отравляющее действие на катализаторы, содержащие благородные металлы. Синтез индола и его производных проводили в присутствии нанесенных палладийсодержащих катализаторов как в жидкой, так и в газовой фазах. Индол и его гомологи представляют собой важные промежуточные продукты тонкого органического синтеза. Их применяют в синтезе стимуляторов роста растений, в частности, β-индолилуксусной кислоты (гетероауксина) и γ-индолил-3-масляной кислоты.⁹⁸ На базе производных индола получены многие лекарственные препараты, применяемые в нейрофизиологии и психофармакологии.⁹⁹ Основным источником индола служит каменноугольная смола, содержащая всего 2–3% этого вещества.¹⁰⁰

Тетрагидроиндол и его производные являются перспективным источником получения чистого индола путем дегидрогенизации. В присутствии катализатора 10% Pd/C в жидкой фазе ксилола в токе азота при кипячении в течение 18 ч из 1-метил-4,5,6,7-тетрагидроиндола был получен 1-метилиндол с выходом 67%.^{101, 102}

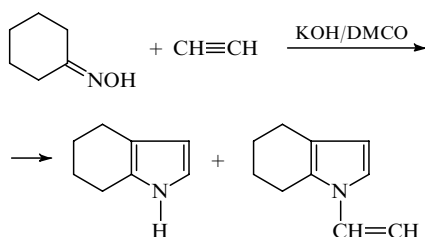


4-Гидроксииндол с выходом 94% можно получить посредством жидкофазной дегидрогенизации 4-оксо-4,5,6,7-тетрагидроиндола в 2-этилгексилacetate в присутствии катализатора Pd/C при 192°C.¹⁰³ Реакцию проводят в течение 7 ч при кипячении с обратным холодильником.



Показана возможность дегидрирования циклогексенового фрагмента молекулы 1-винил-4,5,6,7-тетрагидроиндола (ВТГИ) и его смеси с 4,5,6,7-тетрагидроиндолом (ТГИ) в условиях гетерогенного катализа на низкопроцентных нанесенных палладийсодержащих катализаторах.¹⁰⁴ Соеди-

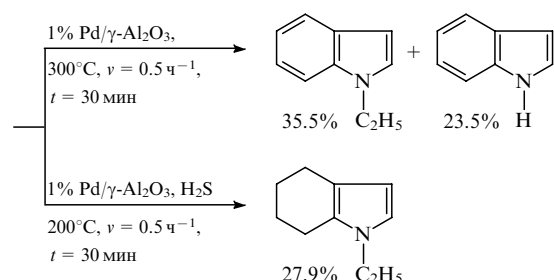
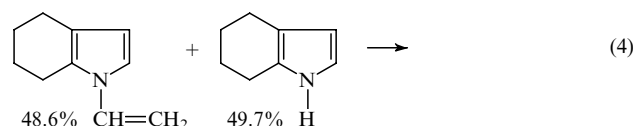
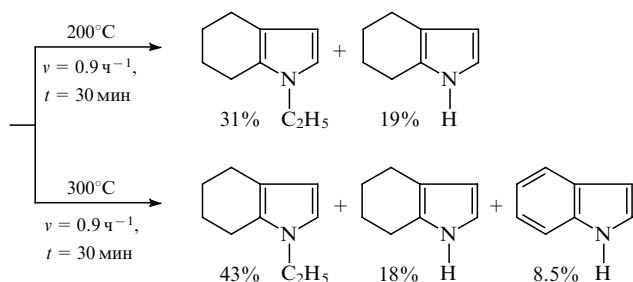
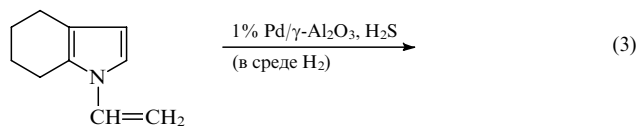
нения ВТГИ и ТГИ стали доступными благодаря разработке простого способа их получения из кетоксимов и ацетилена по реакции Трофимова.¹⁰⁵ В случае циклогексаноноксима процесс протекает по следующей схеме:



В зависимости от среды, в которой проводится реакция, можно получить с высокими выходами (до 83–92%) ТГИ или ВТГИ.¹⁰⁶ Соединения ТГИ и ВТГИ представляют собой перспективные индольные синтоны,^{105–108} применяемые, в частности, для получения труднодоступных α -замещенных индолов.^{101, 102}

Превращения ВТГИ и его смесей с ТГИ в растворителе осуществляли в проточной установке при атмосферном давлении в интервале температур от 100 до 525°C, $\nu = 0.3 \div 1.2$ ч⁻¹ и длительности опыта от 30 мин до 3 ч. Применяли алюмопалладиевые катализаторы с содержанием металла 1 и 1.5%. В качестве носителя использовали промышленные образцы γ -Al₂O₃.

Смесь 48.6% ВТГИ и 49.7% ТГИ (остальное — циклогексаноноксим) была получена на пилотной установке из циклогексаноноксима и ацетилена. Ее использовали без разделения как технически наиболее доступное сырье.¹⁰⁹ Полученные результаты иллюстрируют схемы (3) и (4).



Из ВТГИ на сульфидированном катализаторе 1% Pd/ γ -Al₂O₃ при 200°C и $\nu = 1.0$ ч⁻¹ за 30 мин в токе водорода (3.6 л·ч⁻¹) образуется 31% 1-этилтетрагидроиндола (1-ЭТГИ) и 19% ТГИ (на пропущенный ВТГИ), т.е. протекают реакции гидрирования винильной связи и крекинга ВТГИ, сопровождающегося гидрогенолизом связи N—C. На остальные продукты крекинга приходится от 5 до 20%. С повышением температуры реакции до 300°C выход 1-ЭТГИ повышается до 42.7%. Происходит также дегидрирование шестичленного кольца с образованием индола (выход 8.5%). Повышение концентрации палладия до 1.5% приводит к усилению гидрирующих и снижению крекирующих свойств катализатора. Выход 1-ЭТГИ достигает 37%.

Основными продуктами превращения смеси ВТГИ и ТГИ являются 1-ЭТГИ, индол и 2-этилиндол (2-ЭИ), соотношение между которыми зависит от состава катализатора. На катализаторе 1% Pd/ γ -Al₂O₃ из ВТГИ при 350°C и $\nu = 0.5$ ч⁻¹ образуется индол с выходом 47.2%; при этом содержание 2-ЭИ составляет 23.7%, а 1-ЭИ практически отсутствует. Образование 2-ЭИ, вероятно, связано с кислотными функциями носителя γ -Al₂O₃, способствующими усилению миграции этильной группы в α -положение пиррольного кольца (хорошо известна термическая изомеризация 1-алкилпирролов в 2-алкилпирролы).¹¹⁰ Основным фактором, влияющим на протекание вышеуказанных реакций на алюмопалладиевом катализаторе, является температура, тогда как объемная скорость подачи смеси и время реакции мало сказываются на выходах индола и 2-ЭИ.

Сульфидированный алюмопалладиевый катализатор заметно отличается по своей селективности от исходного алюмопалладиевого катализатора. На сульфидированном катализаторе 1% Pd/ γ -Al₂O₃ из смеси ВТГИ и ТГИ (1:1) образуется только 1-ЭТГИ, т.е. происходит гидрирование винильной группы. При 250°C, $\nu = 0.8$ ч⁻¹ и $\tau = 60$ мин выход 1-ЭТГИ составляет 33.8% в расчете на пропущенную смесь, или 72.9% в расчете на прореагировавший ВТГИ. Повышение температуры до 350°C не приводит к заметному увеличению выхода 1-ЭТГИ, что находится в противоречии с данными, полученными с чистым ВТГИ. Эти результаты свидетельствуют, что присутствующий в исходной смеси ТГИ влияет на протекание реакции. Природа растворителя (толуол или бензол) и разбавление смеси практически не влияют на селективность катализатора на протяжении 3 ч его работы.¹¹¹

Подбирая катализатор, можно из ВТГИ или его смеси с ТГИ получить 1-ЭТГИ, индол или смесь индола с 2-этилиндолом. На сульфидированном катализаторе 1.5% Pd/ γ -Al₂O₃ ($T = 250^\circ\text{C}$, $\nu = 1.0$ ч⁻¹) из ВТГИ образуется 47.9% 1-ЭТГИ, а из смеси ВТГИ и ТГИ (1:1) ($T = 250^\circ\text{C}$, $\nu = 0.5$ ч⁻¹) — 37.6% 1-ЭТГИ. Из этой же смеси на катализаторе 1% Pd/Al₂O₃ ($T = 350^\circ\text{C}$, $\nu = 0.5$ ч⁻¹) образуется 47.2% индола и 23.7% 2-этилindoла. Данные о выходе индола из смеси ВТГИ и ТГИ свидетельствуют о том, что дегидрированию подвергается шестичленное кольцо как ВТГИ, так и ТГИ.

В случае превращения смеси ВТГИ и ТГИ (1:1) на Pd/ γ -Al₂O₃ наряду с вышеуказанными реакциями протекает также дегидрирование шестичленного фрагмента ВТГИ с образованием 1-ЭИ, который изомеризуется в 2-ЭИ. Индол в основном образуется в результате дегидрирования ТГИ, который легче, чем ВТГИ взаимодействует с активными центрами поверхности катализатора. На осеренном катализаторе Pd/ γ -Al₂O₃ селективно восстанавливается винильная C—C-связь и получается 1-ЭТГИ, а в ВТГИ подвергается гидрогенолизу связь C—N с образованием ТГИ.¹⁰⁴ Отсюда можно сделать вывод, что реакции гидрирования и дегидрирования протекают на различных активных центрах Pd/ γ -Al₂O₃ и сульфидированного катализатора.

Была изучена дегидрогенизация ТГИ на сульфидированных алюмопалладиевых катализаторах, в которых содержание палладия составляло 0.15, 0.2 и 0.25%, на катализаторах

Таблица 4. Дегидрирование 4,5,6,7-тетрагидроиндола на различных палладиевых катализаторах (атмосферное давление, толуол, скорость пропускания H_2 0.6 л · ч⁻¹)¹¹¹

Катализатор	Содержание ТГИ, %	Условия опыта			Выход, %		
		<i>T</i> , °C	<i>v</i> , ч ⁻¹	<i>t</i> , мин	Катализат	ТГИ	Индол
0.5% Pd/γ-Al ₂ O ₃ (H ₂ S)	19.5	300	1.1	30	100.0	69.3	30.6
	19.5	340	1.1	25 ^a	96.9	25.9	74.1
	20.5	370	1.2	30	96.2	—	100
	20.5	400	1.2	25 ^a	97.7	—	100
0.5% Pd/γ-Al ₂ O ₃ (H ₂ S) ^b	18.1	400	0.98	30	87.0	—	100
0.25% Pd/γ-Al ₂ O ₃ (H ₂ S)	17.7	300	0.6	30	100.0	—	100
	17.7	350	0.6	23	100.0	—	100
	14.5	350	0.5	30	97.5	—	100
	14.5	370	0.5	21	100.0	—	100
	20.8	370	0.75	30	100.0	—	100
	20.8	400	0.75	18	96.2	—	100
0.2% Pd/γ-Al ₂ O ₃ (H ₂ S)	14.3	350	0.42	35	96.2	—	100
	17.1	353	0.48	41	100.0	—	100
	17.3	353	0.6	65 ^c	96.0	—	100
0.15% Pd/γ-Al ₂ O ₃ (H ₂ S)	15.6	300	0.52	30	100.0	14.2	85.8
	15.6	355	0.57	19	100.0	1.7	98.3
	19.6	355	0.6	40	99.0	—	100
	13.4	356	0.8	33	100.0	3.1	96.9
	13.3	360	0.47	38	100.0	—	100
	14.8	360	0.48	37	100.0	—	100
	14.9	361	0.48	46 ^d	95.7	—	100
(0.1% Pd, 0.1% Re)/γ-Al ₂ O ₃ (H ₂ S)	18.0	353	0.49	36	100.0	1.5	98.5
	14.8	362	0.44	42	98.8	6.3	93.7
	15.3	355	0.36	48	95.2	—	100
	15.5	355	0.45	36	97.2	3.0	97
	15.5	354	0.44	42	95.4	4.5	95.5
	15.3	355	0.53	66	92.9	11.9	88.1
0.5% Pd/сибунит	18.2	364	0.70	35	95.9	—	100
	18.0	367	0.70	48	93.0	1.9	98.1
	16.8	369	0.57	27 ^e	95.0	—	100
0.5% Pd/сибунит ^f	18.0	400	0.85	30	98.0	—	100
0.15% Pd/сибунит	17.0	365	0.32	40	91.5	—	100
	17.3	366	0.34	33	95.0	—	100
	15.4	366	0.31	28	89.5	19.7	80.3

^a На той же порции катализатора.^b Обработан водородом при 650–700°C в течение 15 мин.^c После 6 ч периодической работы одной и той же порции катализатора.^d После 7 ч периодической работы одной и той же порции катализатора.^e После 3.5 ч периодической работы одной и той же порции катализатора.^f Образец после опытов по дегидрированию циклогексана в течение 9 ч при 350–450°C.

0.15% Pd/сибунит и 0.5% Pd/сибунит, а также на смешанных катализаторах 0.1% Pd, 0.1% Re/γ-Al₂O₃ (см.¹¹¹). Полученные данные представлены в табл. 4.

Обработанный сероводородом катализатор 0.5% Pd/γ-Al₂O₃ при 300°C, $v = 1.1$ ч⁻¹ работал в течение 30 мин, проявляя значительную дегидрирующую активность (в катализате содержится 31% индола). С повышением температуры до 370 и 400°C при прочих равных условиях происходит полное превращение ТГИ в индол. Обработка такого катализатора водородом при высокой температуре (650–700°C) приводит к усилению его крекирующих свойств, о чем свидетельствует понижение выхода катализата с 98 до 87%. На сульфидированном катализаторе 0.25% Pd/γ-Al₂O₃ при уменьшении объемной скорости вдвое по сравнению с указанной выше уже при 300°C образуется индол с выходом 100% на пропущенный ТГИ. На протяжении 48–50 мин работы этого катализатора его высокая активность не изме-

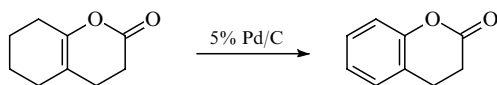
нялась при варьировании температуры от 300 до 400°C, v от 0.5 до 0.75 ч⁻¹ и содержании ТГИ в толуоле от 14.5 до 20.8%. При 350–360°C, $v = 0.33 \div 0.57$ ч⁻¹ на катализаторах (0.15–0.2%) Pd/γ-Al₂O₃ (H₂S) выход катализата составлял 96–100%. При использовании в качестве растворителя бензола выход немного снижается. На катализаторе 0.15% Pd/γ-Al₂O₃ (H₂S) дегидрогенизация шестичленного фрагмента ТГИ протекает нацело, однако температура реакции по сравнению с катализатором, содержащим 0.2% Pd, несколько выше. На смешанном катализаторе (0.1% Pd, 0.1% Re)/γ-Al₂O₃ (H₂S) эта реакция идет лишь при малой скорости подачи $v = 0.3 \div 0.35$ ч⁻¹. При этом в катализате за первые 48 мин накапливается только индол, а после 115–126 мин работы остается до 5% непрореагировавшего ТГИ. На катализаторе 0.5% Pd/сибунит при 364–370°C и $v = 0.7$ ч⁻¹ за 60 мин дегидрогенизация шестичленного фрагмента ТГИ протекает нацело; после этого катализатор несколько сни-

жает активность. Так, после 186 мин работы в катализате остается 6.5% непрореагировавшего ТГИ. На катализаторе 0.5% Pd/сибунит при 400°C и $\nu = 0.85 \text{ ч}^{-1}$ с количественным выходом был также получен индол. Снижение концентрации палладия в катализаторе Pd/сибунит с 0.5 до 0.15% также позволило получать на нем в течение первых 73 мин работы при 365°C и $\nu = 0.3 \text{ ч}^{-1}$ индол с количественным выходом. Однако в дальнейшем его дегидрирующая активность снижается. Образец, содержащий 0.15% палладия на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и обработанный сероводородом, после 100 мин работы превосходит по дегидрирующей активности аналогичный катализатор на сибуните.

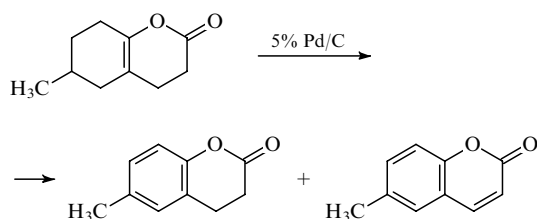
Таким образом, разработанные низкопроцентные катализаторы, содержащие 0.15–0.2% Pd, обеспечивают селективную дегидрогенизацию шестичленного фрагмента ТГИ. При 355–365°C и $\nu = 0.3 \div 0.6 \text{ ч}^{-1}$ образуется индол с количественным выходом.¹¹¹ Дегидрогенизация шестичленного фрагмента ТГИ на катализаторе 0.5% Pd/ $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ при $\nu = 0.75 \div 1.2 \text{ ч}^{-1}$ протекает при температурах на 100° ниже, чем дегидрогенизация циклогексана, что позволяет использовать катализаторы с низким содержанием палладия (0.15–0.2%). Перспективным является и палладиевый катализатор на сибуните.

2. Дегидрирование дигидрокумаринов

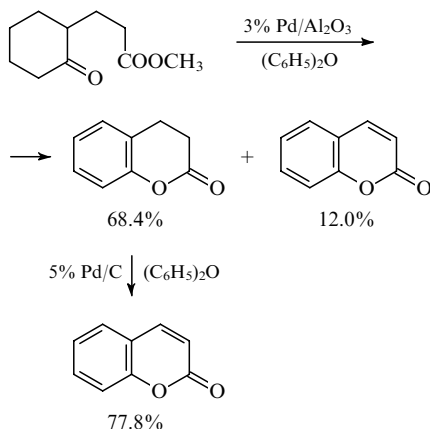
В патенте¹¹² описан способ получения кумарина и алкилкумаринов вместе с соответствующими дигидрокумаринами путем жидкофазного дегидрирования в присутствии Pd/C при 260°C.



При 100%-ной конверсии 3,4,5,6,7,8-гексагидрокумарина выход 3,4-дигидрокумарина составлял 70%. При конверсии 98.5% из 6-метил-3,4,5,6,7,8-гексагидрокумарина была получена смесь 6-метилкумарина и 6-метил-3,4-дигидрокумарина с выходом 66.9%.



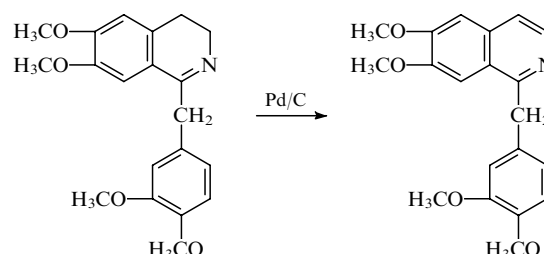
Дегидрогенизацией оксоциклогексанпропионовой кислоты (ОЦПК) над Pd/Al₂O₃ в жидкой фазе был получен кумарин.¹¹³



Для этого раствор ОЦПК в (C₆H₅)₂O в присутствии 3% Pd/Al₂O₃ нагревали при 250–260°C. Получали смесь дигидрокумарина (выход 68.4 мол. %) и кумарина (12 мол. %). Дигидрокумарин в (C₆H₅)₂O подвергали дегидрогенизации в присутствии 5% Pd/C в течение 14 ч и в результате получали смесь 77.8% кумарина и 22.1% непрореагировавшего дигидрокумарина. При замене носителя (5% Pd/Al₂O₃) содержание кумарина понижалось до 50.8%, а непрореагировавшего дигидрокумарина повышалось до 49.1%.

3. Дегидрирование дигидропапаверина

Синтетический 6,7,3',4'-тетраметокси-1-бензилизохинолин полностью идентичен природному алкалоиду папаверину, который относится к опийным алкалоидам и широко применяется в качестве лекарственного препарата. Одной из последних стадий получения синтетического папаверина является дегидрирование дигидропапаверина при 200–250°C в растворе тетралина в присутствии Pd/C в токе инертного газа (N₂, CO₂).¹⁷



Дегидрирование дигидропапаверина осуществляли на катализаторе, содержащем 5% Pd, нанесенного на графитовый нетканый материал (ГНМ) с объемной массой 9.11 г·см⁻³ и коэффициентом фильтрации $5.3 \cdot 10^{-2} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ (см.¹¹⁴). Активность катализатора, определяемая по выделению водорода, возрастала при введении СН₂O (1:1). Катализатор 5% Pd/ГНМ обладал такой же активностью, что и промышленный катализатор Pd/BaSO₄ (объемная масса 1.21 г·см⁻³, коэффициент фильтрации $3.5 \cdot 10^{-5} \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$), но недостатком последнего является высокое гидродинамическое сопротивление. Папаверин можно получать на катализаторе 5% Pd/ГНМ как в периодическом, так и в непрерывном режиме.¹¹⁴

VI. Палладиевые катализаторы ароматизации бензиновых фракций

Ароматизация бензиновых фракций, осуществляемая при каталитическом риформинге, обеспечивает повышение октанового числа, в том числе и за счет дегидрогенизации нафтен. Ароматизации в условиях платформинга способствуют высокая температура и низкое давление водорода. Однако при слишком низком давлении происходит быстрое падение активности катализатора из-за отложения углеродистых остатков на его поверхности. Селективность реакции на нанесенных металлических контактах является сложной функцией состава катализатора, давления, температуры, состава газовой фазы и др.

Катализаторы риформинга обладают бифункциональным действием, поскольку наряду с основной реакцией дегидрирования шестичленных цикланов протекают реакции изомеризации пятичленных цикланов в шестичленные с последующим дегидрированием, дегидроциклизацией, изомеризации алканов и крекинг. Поэтому необходимо наличие на поверхности катализатора как металла, так и кислотных центров. Процессы платформинга осуществляют на платине, нанесенной на оксид алюминия, обладающий кислотными функциями.^{115–117}

Палладий, который имеет одинаковое с платиной строение кристаллической решетки, значительно уступает ей по активности в превращениях как индивидуальных углеводородов, так и их смесей.

Катализатор состава 0.5% Pd/ γ -Al₂O₃·HF, обработанный сероводородом, проявил значительную активность в процессе дегидрирования циклогексана в ароматические углеводороды и сохранял стабильность на протяжении 262 ч работы в условиях риформирования бензиновой фракции с температурой кипения 96–114°C Ильско-Хадыженского месторождения ($n_D^{20} = 1.4155$, $d_4^{20} = 0.7493$, содержание ароматических углеводородов 7.5%, содержание серы 0.0025%) при 450–460°C, $P_{H_2} = 20$ атм, $v = 1$ ч⁻¹ и H₂:HC = 5:1 (см.^{74, 79}). В результате дегидрогенизации содержание ароматических углеводородов возрастало до 36–40%. Несмотря на высокую температуру реакции, катализатор практически не вызывал расщепления углеводородов до C₁–C₄, отходящий газ на 98–99% состоял из водорода.⁷⁹

Влияние фтористоводородной кислоты и обработки сероводородом катализатора 0.5% Pd/ γ -Al₂O₃ было изучено в условиях риформирования бензиновой фракции 89.5–125°C, содержащей 0.017% сернистых соединений (в пересчете на серу).^{118, 119} Данные о составе фракции до и после риформирования представлены в табл. 5.

В присутствии катализатора 0.5% Pd/ γ -Al₂O₃, обработанного фтористоводородной кислотой, в отличие от исходного катализатора 0.5% Pd/ γ -Al₂O₃, ароматические углеводороды образуются не только из шестичленных цикланов, но и из пятичленных цикланов и алкенов. Все образцы обладают и обессеривающим действием — содержание серы снижается с 0.017 до 0.001%. При этом осерненный образец более устойчив к действию сернистых соединений. Однако стабильность катализатора в случае использования бензинов, содержащих сернистые соединения, снижается со временем, и его ароматизирующая способность падает после 60 ч непрерывной работы.¹¹⁹ Выход ароматических углеводородов уменьшается до 12–12.5% на катализаторе 0.5% Pd/ γ -Al₂O₃ после 27, на катализаторе 0.5% Pd/ γ -Al₂O₃·HF после 46 и на сульфидированном образце 0.5% Pd/ γ -Al₂O₃·HF после 13 ч риформирования бензиновой фракции. Уместно отметить, что содержание серы в риформатах во всех случаях оказалось одинаковым. Весьма вероятно, что снижение ароматизирующей способности наиболее активного катализатора 0.5%

Pd/ γ -Al₂O₃·HF (H₂S) связано с удалением из него части хемосорбированной серы, т.е. с разрушением PdS при высокой температуре и давлении водорода 20 атм. Удельная поверхность осерненного палладиевого катализатора в 1.5 раза меньше, а температурный коэффициент скорости дегидрогенизации циклогексана в бензол значительно больше, чем на двух других катализаторах.⁷⁸ Возможно, этим объясняется наибольшая активность сульфидированного образца в условиях риформирования бензиновой фракции.

Таким образом, введение в алюмопалладиевый катализатор фтористоводородной кислоты усиливает его изомерирующую способность, а обработка сероводородом повышает устойчивость к сернистым соединениям, содержащимся в бензиновой фракции.

Риформирование бензиновой фракции с температурой кипения 89.5–126°C, содержащей 0.017% серы, было изучено также на палладийалюмосиликатных катализаторах (содержание SiO₂ 85.35, Al₂O₃ — 11.91%) с разной удельной поверхностью ($S = 263, 240, 204, 180$ и 93 м²·г⁻¹).¹²⁰ Как известно, алюмосиликатные катализаторы, применяемые в широких масштабах в нефтеперерабатывающей промышленности для осуществления крекинга, обладают кислотными свойствами и вследствие этого проявляют не только крекирующее, но и весьма высокое изомерирующее действие. Нанесение на алюмосиликат мелкодисперсного палладия, обладающего дегидрирующими и гидрирующими свойствами, позволило создать активные катализаторы ароматизации. На этих катализаторах наблюдался значительно больший прирост содержания ароматических углеводородов (24–33% вместо 17–22%), чем на катализаторе 0.5% Pd/ γ -Al₂O₃. Алюмосиликатные катализаторы, содержащие 0.5% палладия, обеспечивают также и обессеривание фракции: содержание серы снижается с 0.017 до 0.001%.¹²¹ Эти катализаторы в первые часы работы проявляют значительное крекирующее действие и поэтому их выгоднее использовать при риформировании более высококипящих нефтяных фракций. На палладийалюмосиликатных катализаторах, в отличие от катализаторов, нанесенных на оксид алюминия, в процессе ароматизации помимо шестичленных цикланов вовлекаются также пятичленные цикланы и *n*-алканы.

VII. Биметаллические нанесенные катализаторы дегидрирования цикланов и ароматизации бензиновых фракций

Впервые нанесенные низкопроцентные биметаллические катализаторы, содержащие палладий и рений, были разработаны в Институте органической химии АН СССР в 60-е годы, на несколько лет ранее, чем Pt–Re-катализаторы рениформинга (см. ниже). Было широко изучено поведение Pd–Re-катализаторов в процессах превращения углеводородов C₆, в том числе в реакциях дегидрирования циклогексана и метилциклогексана при повышенных температурах и давлениях водорода.^{121–123}

В табл. 6 представлены данные о превращениях циклогексана и метилциклогексана на катализаторах, содержащих 1% Pd и 1% Re, нанесенных на γ -Al₂O₃ и Al₂O₃·SiO₂ (см.^{122, 123}).

Наряду с бензолом образуется также и метилциклопентан. Из табл. 6 видно, что наибольшей дегидрирующей активностью обладает катализатор (Pd, Re)/Al₂O₃·HF, обработанный сероводородом. При его использовании содержание бензола в катализате возрастает с 67 до 87%, а из метилциклогексана образуется толуол с выходом 90%. Применение в качестве носителя алюмосиликата вместо фторированного оксида алюминия приводит к снижению дегидрирующей активности катализатора.¹²³ Уменьшение удельной поверхности алюмосиликата от 350 до 108 м²·г⁻¹ также ослабляет дегидрирующую функцию катализатора. Введение фтористоводородной кислоты (0.5 или 1.5%) усиливает

Таблица 5. Групповой состав фракции бензина с т.кип. 89.5–126°C (условия риформинга: $T = 470 \div 480^\circ\text{C}$, $P_{H_2} = 20$ атм, $v = 1.0$ ч⁻¹, H₂:HC = 12.5)^{118, 119}

Углеводороды	Содержание, мас. %			
	до риформинга	После риформинга на катализаторах, содержащих 0.5% Pd на		
		γ -Al ₂ O ₃	γ -Al ₂ O ₃ ·HF	γ -Al ₂ O ₃ ·HF (H ₂ S)
Алканы:	52.7	60.2	62.3	61.8
нормальные	29.3	29.7	25.7	26.9
с третичным атомом углерода	22.5	28.1	34.6	29.3
с четвертичным атомом углерода	0.9	2.4	2.0	5.6
Циклопентаны	14.6	10.8	4.4	5.4
Циклогексаны	18.5	1.0	0.8	1.0
Ароматические углеводороды	5.6	20.3	26.4	24.8

Таблица 6. Превращения циклогексана на нанесенных Pd-катализаторах ($T = 480^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 10$ атм, $v = 1.0 \text{ ч}^{-1}$, $\text{H}_2:\text{HC} = 5$)^{122, 123}

Состав катализатора	(1% Pd, 1% Re)/Al ₂ O ₃ · HF	(1% Pd, 1% Re)/Al ₂ O ₃ · HF (H ₂ S)	(1% Pd, 1% Re)/Al ₂ O ₃ · SiO ₂ · HF (H ₂ S)		
			A	Б	В ^a
Пропан-пентаны	1.3	сл (1.1)	1.7	0.2	1.5
2,2-Диметилбутан	сл	— (—)	1.2	0.8	—
2-Метилпентан	1.3	0.5 (—)	0.6	0.2	0.4
3-Метилпентан и циклопентан	1.2	0.4 (—)	0.4	0.1	—
<i>n</i> -Гексан	1.2	0.5 (—)	0.6	0.4	0.4
Метилциклопентан	12.0	5.3 (—)	17.3	14.6	14.2
Циклогексан	16.0	2.2 (—)	19.1	48.2	61.3
Метилциклогексан	—	— (3.5)	—	—	—
Бензол	67.0	87.0 (5.4)	59.1	35.5	22.6
Толуол	—	4.0 (90.0)	—	—	—
Общий выход катализатора, %	95	95 (93)	92	96	99

Примечание. Цифры в скобках показывают превращение метилциклогексана.

^a Удельная поверхность катализатора 350 (А), 160 (Б) и 108 м² · г^{−1} (В).

кислотные функции катализатора и увеличивает вклад реакций гидрокрекинга *n*-гексана, гидрогенолиза и дегидроизомеризации метилциклопентана. При использовании алюмосиликатного носителя наибольшей дегидрирующей активностью обладал катализатор состава (1% Pd, 1% Re)/Al₂O₃ · SiO₂ · 0.5% HF, обработанный сероводородом. Было также изучено применение активных биметаллических катализаторов для риформирования бензиновых фракций (см. ниже).

На катализаторе состава (1% Pd, 1% Re)/Al₂O₃, содержащем 0.3% фтора и обработанном сероводородом, изучали дегидрирование циклогексана в интервале температур от 370 до 420°C при мольном отношении водород:циклогексан = 3:1, скоростях подачи циклогексана от 0.012 до 0.04 моль · г^{−1} · ч^{−1} и давлении водорода 10 атм (см.¹²⁴). При 370, 400 и 425°C равновесные выходы бензола, получаемого по реакции дегидрирования циклогексана, составляют соответственно 65, 83.3 и 95.2%. Кинетику дегидрирования изучали в установке проточного типа. Величины, полученные путем расчета по выведенному кинетическому уравнению, совпадали с экспериментальными данными. Кажущаяся энергия активации дегидрирования циклогексана оказалась равной 74.5 кДж · моль^{−1}. В реакции изомеризации циклогексана и в обратной реакции (изомеризации метилциклопентана) кажущаяся энергия активации в области температур 370–390°C составила 72.0 и 48.5 кДж · моль^{−1} соответственно.

Свойства 0.5%-ных палладиевых сульфидированных нанесенных на оксид алюминия и биметаллических, содержащих 0.5% палладия и 0.5% рения катализаторов сравнивали в реакции дегидрирования циклогексана при атмосферном давлении (450°C, $v = 1.4 \div 1.5 \text{ ч}^{-1}$).¹⁶

Введение рения увеличивало выход жидкого катализата с 91.8 до 94.2% и содержание бензола с 85 до 91%, а также позволило снизить температуру реакции до 400°C. При этой температуре содержание бензола составило 81% при выходе жидкого катализата 92.4%. Отсюда следует, что палладий-рениевый биметаллический катализатор обладает большей активностью, чем чисто палладиевый.

Природа промотирующего действия рения как в алюмопалладиевых, так и в алюмоплатиновых катализаторах^{125–128} до конца не ясна. Было показано,¹²⁹ что рений без

второго металла, нанесенный на Al₂O₃, восстанавливается до металлического состояния практически нацело при концентрации 4–5% и труднее при концентрации 0.5%. Это можно объяснить тем, что на низкопроцентных катализаторах рений и его оксиды находятся в высокодисперсном состоянии и сильно взаимодействуют с акцепторными участками поверхности носителя, что препятствует восстановлению. Добавление рения не влияет на механизм действия бифункционального катализатора, но значительно снижает скорость его дезактивации.¹²¹ Возможно, рений, в отличие от палладия, способствует удалению продуктов коксообразования с поверхности катализатора.

Хорошо известная способность рения повышать стабильность катализатора объясняется тем, что оксиды рения гидрируют продукты, предшествующие образованию кокса в процессе каталитического риформинга.^{116, 117}

Была предпринята попытка выявить взаимосвязь между адсорбцией водорода на промотированных палладийсодержащих катализаторах, с одной стороны, и состоянием в них металлов и их активностью в дегидрировании циклогексана, с другой.¹³⁰ Для этого было подробно исследовано общее содержание водорода на поверхности катализатора, число форм хемосорбции, температура, при которой достигается максимальная скорость десорбции, рассчитаны энергия активации десорбции и кинетический порядок этого процесса. С применением ряда физико-химических методов (термопрограммированной десорбции, спектроскопии, диффузного отражения, рентгенофазового анализа) было изучено состояние активной фазы как в однокомпонентных, так и в модифицированных палладиевых катализаторах. Палладиевые катализаторы, нанесенные на оксид алюминия, содержали 0.02–0.35 мас. % металла и были промотированы 0.1–6.3 мас. % Co, Se или In. Показано, что катализатор дегидрогенизации циклогексана в бензол должен быть способным активировать водород как в слабо-, так и в прочносвязанной форме. Поскольку центры хемосорбции водорода в слабосвязанных формах свободны в процессе реакции, они могут служить местами образования промежуточного адсорбционного комплекса при дегидрировании циклогексана. Адсорбция водорода в слабосвязанной форме характерна для модифицированных благородными металлами палладиевых катализаторов, которые содержат наибо-

Таблица 7. Превращения циклогексана на катализаторах (1% Pd, Nd₂O₃)/Al₂O₃ (атмосферное давление, $T = 480^\circ\text{C}$, $v = 1.0 \text{ ч}^{-1}$)¹³¹

Катализатор	$s, \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	рН ^а катализатора	Состав катализата, мас. %			
			цикло-гексан	бензол	метилциклопентан	алканы C ₄ –C ₆
Pd/Al ₂ O ₃	112	4.7	92.1	6.0	0.9	—
Pd/Al ₂ O ₃ ^б	112	4.7	74.7	22.3	—	3.0
Pd/Al ₂ O ₃ ^с	112	4.7	51.7	34.8	12.7	0.8
(Pd, 4.5% Nd ₂ O ₃)/Al ₂ O ₃	157	4.0	44.4	52.7	0.5	2.4
(Pd, 4.5% Nd ₂ O ₃)/Al ₂ O ₃ ^б	157	4.0	6.9	91.8	1.0	0.3
(Pd, 10% Nd ₂ O ₃)/Al ₂ O ₃	127	4.3	39.1	60.9	—	—
(Pd, 10% Nd ₂ O ₃)/Al ₂ O ₃ ^с	127	4.3	5.6	93.3	1.1	сл
(Pd, 15% Nd ₂ O ₃)/Al ₂ O ₃	125	4.3	45.3	54.7	—	—
(Pd, 20% Nd ₂ O ₃)/Al ₂ O ₃	134	4.3	59.7	40.3	—	—

^а рН — водная вытяжка катализатора в стандартных условиях.^б $v = 0.4 \text{ ч}^{-1}$.^с $P_{\text{H}_2} = 10 \text{ атм.}$

лее восстановленные формы как палладия, так и промотирующих добавок Се, Со, а также включают смешанные центры, образующиеся в результате их взаимодействия.

Введение в алюмопалладиевый катализатор оксида неодима приводит к значительному повышению его дегидрирующей активности.¹³¹ Дегидрирующая активность таких катализаторов была изучена при атмосферном и повышенном давлении водорода. Полученные результаты представлены в табл. 7.

Из приведенных данных следует, что максимальной дегидрирующей активностью обладает катализатор 1% Pd/Al₂O₃, содержащий 10% Nd₂O₃. Повышение давления приводит к увеличению выхода продуктов на алюмопалладиевых катализаторах, содержащих 4.5 и 10% Nd₂O₃. Была испытана стабильность этих образцов. За 18 ч работы на первом из них содержание бензола уменьшилось с 91.8 до 48%. На катализаторе состава (1% Pd, 10% Nd₂O₃)/Al₂O₃ такое же снижение активности достигалось за 40 ч.

В табл. 8 приведены данные по влиянию других оксидов редкоземельных элементов (РЗЭ) цериевой и иттриевой подгрупп на дегидрирующую активность алюмопалладиевых катализаторов.¹³²

Как видно, оксиды РЗЭ значительно увеличивают дегидрирующую способность алюмопалладиевого катализатора. Введение 10% оксида РЗЭ приводит к незначительному снижению удельной поверхности оксида алюминия (в пределах 15–25 м²·г^{–1}). Приготовленные катализаторы характеризовались близкими значениями рН, исключение составлял лишь катализатор, содержащий оксид неодима. Введение оксида РЗЭ незначительно уменьшало кислотность алюмопалладиевого катализатора практически вне зависимости от природы оксида РЗЭ. Все девять оксидов РЗЭ почти одинаково влияют на активность катализатора, поэтому для приготовления таких каталитических систем можно использовать наиболее доступные и дешевые РЗЭ и их смеси.

Таблица 8. Превращения циклогексана на катализаторах, содержащих 1% Pd, 10% оксида редкоземельного элемента и 89% Al₂O₃ ($T = 480^\circ\text{C}$, $v = 1.0 \text{ ч}^{-1}$, $P_{\text{H}_2} = 10 \text{ атм}$)¹³²

Катализатор	$s, \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	рН ^а катализатора	Состав катализата, мас. %				Выход бензола, при $P_{\text{H}_2} = 1 \text{ атм}$ ^а
			C ₃ –C ₅	метилциклопентан	циклогексан	бензол	
Pd	147	5.3	3.5	2.7	71.4		22.4 ^б
			0.8		51.7	38.4	2.8
Pd, Y ₂ O ₃	129	6.8	4.2	2.1	11.0	82.7	50.0
Pd, Pr ₂ O ₃	122	6.1	1.1	2.0	4.4	92.5	65.9
Pd, Nd ₂ O ₃	151	4.3	следы	1.1	5.6	93.3	60.9
Pd, Sm ₂ O ₃	146	6.8	1.1	1.8	8.6	88.5	55.2
Pd, Tb ₂ O ₃	122	6.0	—	1.6	4.2	94.2	51.2
Pd, Dy ₂ O ₃	120	6.6	1.4	4.4	10.1	84.5	49.8
Pd, Ho ₂ O ₃	126	6.2	следы	1.6	8.0	90.4	59.9
Pd, Er ₂ O ₃	141	6.3	1.3	1.7	10.5	86.5	73.2
Pd, Yb ₂ O ₃	144	6.6	1.3	1.4	9.9	84.7	53.0

^а $v = 0.4 \text{ ч}^{-1}$.^б Остальное циклогексан.

Биметаллические катализаторы, содержащие палладий и рений на оксиде алюминия, были впервые разработаны в нашей стране.¹²¹ В 1962 г. было исследовано применение этих катализаторов в процессе риформирования бензиновых фракций.¹²² Позднее свойства платинорениевых нанесенных катализаторов, предназначенных для риформирования, стали изучать в Германии и США.^{133, 134} В 1965 г. описаны платинорениевые угольные катализаторы,¹³³ а в 1968 г. — (Pt, Re)/Al₂O₃ (см.¹³⁴). Последний катализатор был приготовлен по описанной ранее методике.¹²¹ В 1970 г. в США был пущен процесс облагораживания бензиновых фракций «рениформинг».

Внедрение биметаллических катализаторов считается крупнейшим достижением в области нефтепереработки после разработки в 1949 г. алюмоплатинового катализатора платформинга. Преимущества процесса на биметаллических катализаторах подробно рассмотрены в монографии¹³⁵. Отметим некоторые из них. В процессе рениформинга в присутствии биметаллического катализатора (Pt, Re)/Al₂O₃ получают риформат с большим октановым числом, чем при платформинге на Pt/Al₂O₃. Вследствие больших объемных скоростей подачи сырья увеличивается производительность. Возрастает выход риформата, водорода и ароматических углеводородов, увеличивается длительность работы катализатора, сводится к минимуму крекинг алканов и нафтен. Создается возможность использования более низкого давления, что способствует протеканию дегидроциклизации и позволяет снизить молярное отношение циркулирующего водорода к сырью (H₂:HC).¹³⁵ В процессах рениформинга обязательно требуется предварительная очистка бензиновых фракций от сернистых соединений. Введение рения в алюмоплатиновый катализатор увеличивает его пробег по данным американских авторов в 2–4 раза по сравнению с пробегом алюмоплатинового катализатора; регенерация катализатора после 3 месяцев работы обеспечивает полное воспроизведение его высокой первоначальной активности.¹³⁵

Было изучено влияние рения на активность и стабильность алюмопалладиевого катализатора в условиях риформирования бензиновых фракций, содержащих сернистые соединения (0.0123% серы).¹²² В риформате бакинского бензина Б-70 содержание ароматических углеводородов после 25 ч работы возросло с 5.5 до 57%, а концентрация сернистых соединений уменьшилась с 0.0123 до 0.009%, т.е. в 1.4 раза. В начальный период работы катализатора содержание ароматических углеводородов достигало 80%. Введение 1% Re в катализатор 1% Pd/Al₂O₃ · HF (H₂S) увеличило его стабильность почти в 4 раза. Однако после 111 ч непрерывной работы содержание ароматических углеводородов понизилось до 14%.

На наиболее активном катализаторе (1% Pd, 1% Re)/Al₂O₃ · HF (H₂S) в стационарном и псевдоожигенном слоях было исследовано риформирование фракции 71–102°С карадагского бензина.¹³⁶ Результаты представлены в табл. 9.

Как следует из табл. 9, после 25 ч работы катализатора в стационарном и псевдоожигенном слоях содержание ароматических углеводородов в риформатах составляет 36–42%. При этом содержание бензола возрастает почти в 4 раза, а толуола — в 5 раз. Содержание алканов C₅ и C₆ остается почти неизменным. В исходной бензиновой фракции доля изомерных гексанов в общем количестве гексанов составляет ~50%. Ранее¹²¹ примерно такое же соотношение гексанов было достигнуто на этом катализаторе в стационарном слое при изомеризации *n*-гексана. Таким образом, ароматические углеводороды в основном образуются за счет дегидрогенизации шестичленных цикланов и в незначительной степени за счет дегидроизомеризации алкилциклопентанов. Активность стационарного слоя катализатора постепенно уменьшается, и после 40 ч работы содержание ароматических углеводородов в риформатах снижается до 29%, в то время как в псевдоожигенном слое после 100 ч работы содержание

Таблица 9. Характеристики исходной фракции с т.кип. 71–102°С карадагского бензина и риформатов, полученных при проведении процесса в стационарном и псевдоожигенном слоях катализатора ($T = 480^\circ\text{C}$, $v = 0.8 \div 3.5 \text{ ч}^{-1}$, $P_{\text{H}_2} = 10 \text{ атм}$, $\text{H}_2:\text{HC} = 5-20$)¹³⁶

Компонент	Состав фракции, мас. %	Состав риформата, мас. %		
		После работы в стационарном слое в течение 25 ч	После работы в псевдоожигенном слое в течение	
			25 ч	100 ч
Изопентан	1.4	1.2	1.1	0.9
<i>n</i> -Пентан	2.7	2.1	2.5	1.9
2,2-Диметилбутан	0.3	0.4	0.7	0.5
2-Метилпентан-2,3-диметилбутан	5.9	6.3	6.1	5.8
3-Метилпентан	4.8	3.9	4.6	4.5
<i>n</i> -Гексан	12.4	10.9	11.6	10.3
<i>n</i> - и изогептаны + диметилциклопентаны + циклогексан + метилциклопентан	48.9	36.7	30.7	37.4
Метилциклогексан	15.4	1.1	0.8	2.8
Бензол	3.7	15.1	18.7	12.9
Толуол	4.5	21.3	23.2	23.0

ароматических углеводородов уменьшается лишь до ~36%. Отсюда следует, что стабильность катализатора в псевдоожигенном слое в 4 раза выше, чем в стационарном слое. Это, по-видимому, можно объяснить тем, что в псевдоожигенном слое катализатор обладает значительно большей макроповерхностью, чем в неподвижном слое.

После 100 ч работы катализатор регенерировали воздухом в псевдоожигенном слое при атмосферном давлении и 400°С, обрабатывали водородом и снова проводили опыт при давлении 10 атм, объемной скорости 1.5–2.0 ч⁻¹ и H₂:HC = 10. При этом содержание ароматических углеводородов в риформате, как и раньше, увеличивалось в 5 раз. Следовательно, ренийалюмопалладиевый катализатор, обработанный сероводородом, в результате регенерации полностью восстанавливает свою активность.

VIII. Некоторые особенности каталитических и физических свойств нанесенных палладийсодержащих катализаторов

Сведения о физико-химических свойствах нанесенных Pd- и Pd,Re-катализаторов дегидрирования цикланов и риформинга бензиновых фракций весьма ограничены.^{137–139} Рентгеноструктурный анализ катализатора 0.5% Pd/Al₂O₃, такого же катализатора, содержащего 0.5% фтора и фторированного образца, дополнительно обработанного сероводородом, показал, что палладий во всех образцах и оксид алюминия в первых двух образцах находятся в кристаллическом состоянии. Постоянная решетки оксида алюминия в этих двух случаях практически одинакова и составляет 7.91 и 7.90 Å соответственно. Размеры кристаллов лежат в преде-

лах 50–100 Å. Для рентгенограмм сульфидированного образца характерно отсутствие отражений Al_2O_3 , не совпадающих с отражениями палладия ($d = 2.349$ и 1.384). Поэтому нельзя считать строго доказанным, что оксид алюминия в этом образце находится в кристаллическом состоянии (постоянная решетки 7.86 Å).⁷⁸ По-видимому, в результате химической обработки фтористоводородной кислотой и сероводородом сильно изменяются размеры и форма кристаллов и происходит диспергирование оксида алюминия. Палладий в сульфидированном образце менее насыщен водородом, чем в первом образце. Скорость превращения циклогексана в бензол сильнее всего (в 4 раза) возрастает с увеличением температуры от 300 до 350°C при атмосферном давлении в проточной системе на сульфидированном Pd-содержащем катализаторе. Результаты, полученные при испытании этих образцов на активность и стабильность в условиях риформирования бензиновых фракций (см. выше), связаны с величинами температурного коэффициента скорости реакции.

Удельная поверхность рассматриваемых образцов практически не изменялась в процессе дегидрирования циклогексана, и, следовательно, различия в активности и стабильности вызваны не структурными особенностями, а химическим составом катализатора. Из данных о фазовом составе⁷⁸ следует, что примеси, которые в силу особенностей метода приготовления обязательно должны присутствовать в образцах, могут существовать только в форме поверхностных соединений (AlF_3 или HAlF_4 , а также PdS) или, что менее вероятно, в виде аморфной фазы. Эти соединения даже в малых концентрациях могут существенно влиять на активность и стабильность катализаторов. Возможно, ее высокая активность и стабильность сульфидированного палладиевого образца обусловлена присутствием на нем PdS. Частичное или полное осернение поверхности палладия, по-видимому, повышает температурный коэффициент скорости дегидрирования. Это представляется вполне вероятным, поскольку, как известно, сульфиды активны при более высоких температурах, чем металлы, входящие в их состав. Например, сульфид никеля гидрирует углерод-углеродную связь при температурах выше 150°C , тогда как металлический никель в активной форме — уже при комнатной температуре.

Заслуживают внимания данные о содержании серы и углерода в Pd-содержащих катализаторах (табл. 10).⁷⁸

Во всех катализаторах, независимо от длительности их работы в условиях риформирования бензина, содержание серы, а также углерода почти одинаково. Если бы накопление углерода лимитировалось закоксовыванием крекирующих центров поверхности, то трудно было бы ожидать одинакового содержания его на различных по свойствам катализаторах. Поэтому данные табл. 10 о содержании углерода скорее говорят о том, что после формирования «углистой пленки» скорость гидрирования этой пленки уравнивается со скоростью ее образования на поверхности

Таблица 10. Содержание серы и углерода в катализаторах после их длительной работы в условиях риформирования бензиновой фракции с т. кип. $89.5 - 124^\circ\text{C}$ (содержание серы во фракции 0.017%)⁷⁸

Катализатор	Время работы катализатора, ч	Содержание, %	
		S	C
0.5% Pd/ Al_2O_3	27	0.040	0.25
0.5% Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{HF}$	46	0.035	0.28
0.5% Pd/ $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{HF}$ (H_2S)	73	0.039 ^a	0.27

^a Исходный восстановленный катализатор содержал 0.125% серы.

катализатора, т.е. наступает определенное равновесие. Поскольку с увеличением продолжительности работы катализатора содержание в нем серы не увеличивается, можно сделать однозначный вывод, что расщепление сернистых соединений бензина с образованием элементарной серы на этих катализаторах не происходит, и она выделяется в виде сероводорода. В исходном осерненном катализаторе содержание серы составляло 0.125%. После перехода этого катализатора в дезактивированное состояние в результате проведения на нем процесса риформинга бензина содержание серы падало до 0.04%. В этих условиях содержание серы могло уменьшиться лишь в результате образования и удаления H_2S .

Уместно отметить, что при падении активности до одинаковой величины содержание серы во всех катализаторах также оказалось одинаковым. Весьма вероятно, что падение активности сульфидированного катализатора связано с удалением из него части хемосорбированной серы (разрушение PdS в условиях высокой температуры и давления водорода).

Известно, что на каталитические свойства нанесенных металлоксидных катализаторов большое влияние оказывает рекристаллизация активной фазы. Удельную поверхность металла в алюмопалладиевых и алюмопалладий-рениевых катализаторах оценивали модифицированным методом газового титрования хемосорбированного водорода этиленом,^{140, 141} а также методом хемосорбции кислорода. Термообработка катализатора Pd/ Al_2O_3 при 640°C приводит к увеличению поверхности палладия со 106 до $446 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ (см.¹³⁷). Большая величина отношения H/Pd (0.95) указывает на то, что палладий находится на носителе практически в атомарном состоянии. Кислородное титрование дает более низкие значения удельной поверхности (величина S возрастает при термообработке с 91 до $360 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ Pd).

На катализаторе (Pd, Re)/ Al_2O_3 поверхность металла ($52 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) менее развита, чем на Pd/ Al_2O_3 . Термообработка этого катализатора увеличивает общую удельную поверхность Pd и Re. Удельная поверхность палладия в биметаллическом образце в 4 раза больше, чем в палладиевом. Таким образом, в воздушной среде рений не ингибирует рекристаллизацию палладия на носителе, однако повышает термостабильность катализатора.

В работе¹³⁸ рассмотрено действие кокса на кристаллизацию палладия и рения на различных носителях. В результате рентгенографического исследования палладий-рениевых катализаторов на оксиде кремния до и после закоксовывания (4–5% кокса) в условиях ароматизации углеводородов при атмосферном давлении и 500°C были идентифицированы только линии, соответствующие палладию. Введение рения в катализатор Pd/ SiO_2 замедляет процесс кристаллизации палладия при закоксовывании.

Была изучена взаимосвязь между активностью биметаллического катализатора (Pd, Co)/ Al_2O_3 в реакции дегидрирования циклогексана и его адсорбционной способностью по водороду.¹³⁹ Дегидрирование осуществляли при $300 - 480^\circ\text{C}$ и атмосферном давлении в импульсном режиме. Образец предварительно обрабатывали в токе водорода при 520°C в течение 15 мин. Адсорбционные свойства катализатора по отношению к водороду (адсорбционная емкость, число хемосорбированных форм водорода, прочность связи водорода с поверхностью металлического катализатора) определяли методом температурно-программированной десорбции. Конверсия циклогексана на катализаторе 0.1% Pd/ Al_2O_3 начиналась при 340°C , максимальный выход бензола, равный 38%, достигался при 480°C . Системы Co/ Al_2O_3 , содержащие 1.66, 3.0 и 4.28% металла, оказались неактивными. Активность биметаллического катализатора (Pd, Co)/ Al_2O_3 в значительной мере определяется концентрацией в нем благородного металла. Дегидрирующая активность палладиевого катализатора резко возрастает при

введении 1 и 1.66% Co: выход бензола при 480°C достигает 83.4 и 68.4% соответственно. При более низких (0.1, 0.5%) и более высоких (3.0, 4.28%) концентрациях кобальта конверсия циклогексана в бензол значительно ниже. На биметаллическом катализаторе, в отличие от Pd/Al₂O₃, образуются углеводороды C₁–C₆ — продукты крекинга циклогексана.

В спектре десорбции водорода с катализатора Pd/Al₂O₃ имеется одна температурная область (600–700°C) с температурой максимальной скорости десорбции 660°C. Кинетические расчеты показывают, что водород десорбируется согласно уравнению второго порядка ($n = 2$) и энергия активации десорбции $E_{\text{дес}} = 480 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$. Это указывает на атомную природу хемосорбированного водорода и высокую прочность связи водород — металл. Адсорбционная емкость палладия в Pd/Al₂O₃ невысока (0.1 мл · г^{–1} катализатора), что отвечает отношению Н:М = 0.54. Получены данные и для катализатора Co/Al₂O₃. При термодесорбции водорода с катализатора (0.1% Pd, 1.66% Co)/Al₂O₃ (наиболее эффективного в дегидрировании циклогексана) обнаружены две формы хемосорбированного водорода (I и II). Водород начинает выделяться при более низкой температуре (300°C), и само выделение происходит в значительно более широком температурном интервале (300–700°C), чем из однокислотных Pd- и Co-катализаторов. Эти результаты свидетельствуют о большей энергетической неоднородности атомного водорода и об ослаблении прочности связи водород — металл в катализаторах (Pd, Co)/Al₂O₃. Прочносвязанный водород (форма II) десорбируется с $E_{\text{дес}} = 280.5$, а слабосвязанный (форма I) с $E_{\text{дес}} = 118.5 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$.

Центры, которые связывают водород более прочно ($T_{\text{дес}} > T_{\text{реакции}}$), покрыты адсорбированным водородом на катализаторах, проявляющих меньшую активность в дегидрировании циклогексана, центры слабой хемосорбции водорода практически отсутствуют, и поверхность их покрыта лишь прочносвязанными формами.

Модифицирующее действие рения в платинорениевых нанесенных катализаторах можно объяснить образованием биметаллических (сплавных частиц) Re–Pt на поверхности катализатора^{125, 126} или локализацией кластеров Pt на низковалентных ионах рения, связанных с поверхностью носителя.¹²⁷ Возможно создание катализаторов, содержащих закрепленные комплексы переходных металлов на поверхности носителя.

Биметаллические катализаторы, содержащие дискретные поверхностные структуры преимущественно одного состава, могут быть получены термическим разложением поверхностных закрепленных комплексов, включающих атомы активного металла и модифицирующего элемента. Органические лиганды легко удаляются при восстановлении катализатора, что позволяет изучить влияние модифицирующего элемента в условиях, исключающих неконтролируемое модифицирование нанесенного металла и поверхности носителя продуктами разложения. В случае Pt-содержащих катализаторов связанные с поверхностью SiO₂ низковалентные элементы 4–7 групп могут служить центрами стабилизации атомов или кластеров восстановленной платины.¹²⁸ Благодаря образованию химической связи с элементом добавки нанесенная платина не спекается в широком интервале температур восстановления.

Образование нульвалентных композиций¹⁴² на поверхности образца (0.5% Pd, 1.2% Si, 1.2% Cr)/Al₂O₃, полученного по методике,^{127, 128} доказано методом лазерной микроанализ-спектроскопии.

В масс-спектре отсутствуют пики, соответствующие Cr₂O⁺, Cr₂O₃⁺ и SiO⁺, что указывает на отсутствие оксидов Cr и Si. Наличие Si(0) подтверждено данными РФЭС. Присутствие Cr(0) и Si(0) в условиях приготовления образцов благоприятствует образованию на поверхности интерметаллидов типа Pd₃Cr и Pd₂Si, которые должны способствовать повышению селективности и стабильности катализаторов в

реакциях дегидрирования и ароматизации за счет подавления побочных процессов расщепления связей C–C и закоксовывания.¹⁴² На модифицированных соединениями Cr и Si катализаторе Pd/Al₂O₃ можно ароматизировать ненасыщенные бензины крекинга, содержащие алкены и алкадиены, без предварительной гидроочистки сырья.¹⁴²

Образование сплава может улучшить свойства платинорениевого катализатора по сравнению с обычно используемым платиновым катализатором риформинга.¹⁴³ Сплав палладия с рением впервые был изучен в 50-х годах.¹⁴⁴ Граница растворимости рения в палладии соответствует содержанию ~20% рения. Сплавы остаются однофазными вплоть до концентрации рения 7.4 вес. % (12.8 ат. %). При введении в палладий малых количеств рения (0.35 и 2.24 мас. %) увеличивается электрическое сопротивление образца. Как известно, палладий и рений относятся к переходным металлам, имеющим недостроенные *d*-оболочки. Валентность палладия выше валентности рения, так как количество электронов на (*d* + *s*) уровнях у него больше. На диаграмме состояний Pd с Re, как и Pt с Re, относящихся к перитектическому типу, имеются два ограниченных твердых раствора и отсутствуют химические соединения. Основными факторами, определяющими характер взаимодействия элементов, согласно работе¹⁴⁵, являются их положение в Периодической системе, изоморфность кристаллических структур, разница в атомных размерах и в величинах электроотрицательности. По правилу Юма–Розери для образования непрерывного ряда твердых растворов необходимо, чтобы различие в атомных радиусах не превышало 7–8%, а для возникновения ограниченной растворимости требуется, чтобы это различие было не более 15%. Металлы платиновой группы и рений обладают практически одинаковыми атомными радиусами. Размерный фактор не превышает 3%.

Другим условием растворимости является подобие кристаллических решеток. Поэтому палладий, имеющий гранцентрированную кубическую решетку, образует с рением, имеющим гексагональную плотноупакованную решетку, лишь ограниченные твердые растворы. Существенной характеристикой элементов является их электроотрицательность,¹⁴⁶ поскольку она представляет собой функцию атомного радиуса и валентности и может служить мерой энергии связи электронов в атоме. Известно, что при разности электроотрицательностей 0.2 э.е. следует ожидать непрерывной растворимости, а при разности 0.4 э.е. — ограниченной растворимости. Электроотрицательности Re и Pd одинаковы и равны 2.08 э.е.

При взаимодействии металлов существенную роль играет различие температур их плавления. При малой разности температур плавления (до ~20°C) имеет место непрерывная растворимость, при более значительной (до ~50°C) — ограниченная. Существует также зависимость между разницей температур плавления и температурой перитектического превращения. Чем больше различаются температуры плавления Re и Pd, тем ниже температура перитектического превращения и тем больше протяженность двухфазной области. Разность температур плавления рения и палладия составляет 51°C, рения и платины — 44°C, для других металлов платиновой группы эта величина значительно меньше.

Приведенные выше соображения позволяют предположить, что высокая эффективность палладийрениевого катализатора связана с образованием на его поверхности сплава Pd и Re.

Формирование поверхности нанесенных биметаллических катализаторов носит сложный характер и происходит в несколько стадий. Оно зависит как от носителя, так и от условий приготовления катализатора. Кроме того, вследствие специфичности взаимодействия компонентов в малых кластерах состав поверхности катализатора может отличаться от объемного состава сплавов.

Причины промотирующего действия второго металла в биметаллических нанесенных катализаторах выяснены не до конца. Существует возможность взаимодействия носителя с рением, стабилизации каких-то промежуточных окислительных состояний оксидом алюминия, сплавления или образования кластеров металлов. Однако следует полагать, что поскольку процесс отложения кокса идет очень медленно, то он является следствием побочных реакций. Второй металл может более эффективно, чем палладий, катализировать удаление соответствующих интермедиатов.

Предвидение каталитического действия и подбор катализаторов с заданными свойствами до сих пор является одной из актуальных проблем гетерогенного катализа.^{147–153} Исследования, проведенные школой Борескова^{149–151} и другими учеными, показали, что удельная каталитическая активность при неизменном химическом составе катализатора слабо зависит от дисперсности активного компонента, степени его кристалличности и способа приготовления. Под действием реакционной среды устанавливается стационарный состав катализатора, каталитическая активность которого не зависит от его исходного состояния. Для большинства реакций положение о приблизительном постоянстве удельной активности катализатора выполняется. Эти реакции относятся к числу так называемых структурно-нечувствительных реакций. Реакции же, для которых наблюдаются значительные отклонения, относят к структурно-чувствительным.^{154, 155}

Палладий, наряду с никелем, является одним из самых активных катализаторов гидрирования. Преимущество палладия по сравнению с никелем состоит в том, что он легко растворяет водород, который диффундирует сквозь металл.¹⁴⁸ Реакция гидрирования является структурно-нечувствительной.

Анализ приведенных в обзоре данных позволяет предположить, что дегидрирование на нанесенных катализаторах, содержащих палладий, относится к числу структурно-чувствительных реакций, скорость которых зависит от степени доступности и структуры активных центров. Для такой реакции метод приготовления катализатора имеет гораздо большее значение, чем для структурно-нечувствительной обратной реакции гидрирования. В частности, большое внимание необходимо уделять подбору носителя, регулированию его пористости, предварительной обработке, определению глубины пропитки и другим подобным факторам.¹⁵³

Известно, что S- и N-содержащие гетероциклические соединения являются каталитическими ядами для металлов платиновой группы. Отравление катализатора происходит в результате прочной хемосорбции таких соединений на поверхности нанесенного металла. По-видимому, на палладиевых образцах образуются более прочно хемосорбированные интермедиаты сернистых и азотсодержащих соединений, чем на сульфидированных Pd-содержащих катализаторах, и с этим связана большая активность и стабильность последних в процессах ароматизации бензиновых фракций, содержащих сернистые соединения, и дегидрирования гетероциклических молекул. Большая стабильность Pd-содержащих катализаторов, обработанных сероводородом, по сравнению с необработанными катализаторами может быть также связана с образованием на поверхности сульфида палладия, который, как и другие сульфиды металлов, более устойчив к отравляющему действию сернистых и азотистых соединений. Кроме того, сульфиды металлов значительно меньше, чем собственно металлы, подвергаются закоксовыванию, в результате чего, например, в реакции гидрирования углеводородов сульфид никеля может оказаться более активным, чем металлический никель. Сульфидные катализаторы бифункциональны по своей природе. Они обладают как гидрирующе-дегидрирующими, так и кислотными свойствами.¹⁴⁹ Большой интерес к сульфидным катализаторам связан с широким их применением в процессах гидроочистки. При-

рода активного компонента нанесенных металлсульфидных катализаторов, механизм активации связи C—S и молекулы водорода в процессе гидроочистки остаются пока неясными.¹⁵⁶ Вопросам каталитической очистки от N-содержащих соединений также уделяется определенное внимание, но содержание их, например, в нефтях гораздо меньше содержания сернистых соединений, и здесь остается еще больше неясных и нерешенных вопросов.

Модифицирование рением палладиевых нанесенных катализаторов, возможно, вызывает возрастание активности палладия к восстановлению и способствует достижению более высокой дисперсности частиц металла, чем в катализаторе Pd/Al₂O₃ (см.¹³⁵). Рений обеспечивает высокую термостабильность алюмопалладий-рениевых катализаторов, уменьшает коксоотложение и способен более эффективно, чем палладий, удалять S- и N-содержащие интермедиаты с поверхности катализатора.^{137, 157}

Нанесенные сульфидированные Pd- и Pd-биметаллические системы являются активными катализаторами дегидрирования цикланов, цикленов, циклогексиденов и их функциональных производных и могут быть использованы как для получения ароматических углеводородов, так и для облагораживания бензиновых фракций. В настоящее время в некоторых развитых странах стали предъявлять жесткие требования к содержанию в топливе ароматических углеводородов.^{158, 159} Одним из методов снижения концентрации последних может быть использование сульфидированных Pd—Re-нанесенных катализаторов для гидрирования нефтяных фракций.¹⁶⁰ Нанесенные палладийсодержащие катализаторы проявляют высокую активность и селективность в реакциях дегидрирования N- и O-содержащих соединений в процессах получения ценных продуктов тонкого органического синтеза, таких как индол, кумарин, их производные и папаверин. Известно, что гетероциклические ядра указанных выше соединений являются структурной основой большого числа лекарственных соединений, душистых веществ, красителей и др.

Поиск новых путей приготовления нанесенных катализаторов, содержащих металл в высокодисперсном состоянии, модифицирование, синтез новых носителей, выявление связи каталитической активности с адсорбционными свойствами нанесенного металла и его валентным состоянием на носителе и другие подобные исследования будут способствовать развитию научных основ подбора катализаторов с заданными свойствами в определенных реакциях. Дальнейшее продолжение таких исследований с привлечением новейших физико-химических методов является одной из важнейших проблем гетерогенного катализа.

Литература

1. V. Haensel. *Adv. Catal.*, **3**, 179 (1951)
2. G. A. Mills, H. Heinemann, T. H. Milliken, A. Q. Oblad. *Ind. Eng. Chem.*, **45**, 134 (1953)
3. Пат. 2473915 США; *Chem. Abstr.*, **43**, 8664 (1949)
4. Пат. 631258 Англия; *Chem. Abstr.*, **44**, 3708 (1950)
5. Пат. 2550531 США; *Chem. Abstr.*, **46**, 6821 (1952)
6. Пат. 2625504 США; *Chem. Abstr.*, **47**, 3552 (1953)
7. Пат. 2642385 США; *Chem. Abstr.*, **46**, 4782 (1952)
8. Пат. 2662861 США; *Chem. Abstr.*, **48**, 3021 (1954)
9. Пат. 74829 Германия; *Chem. Abstr.*, **49**, 4982 (1955)
10. М. А. Ряшенцева. Дис. канд. хим. наук. ИОХ РАН, Москва, 1958
11. L. Cervený. *Chem. Eng. Commun.*, **83**, 31 (1989)
12. М. Э. Болдырева, Ю. В. Шмидт, В. А. Семиколонов. В сб. *Катализ и каталитические процессы производства химико-фармацевтических препаратов. Тез. докл. 2-й Всесоюз. конф. Ч. I.* ВНИХТИМП, Ташкент, 1989. С. 57
13. С. П. Лавренко, В. И. Зайковский, В. А. Семиколонов. В сб. *Катализ в нефтехимии и нефтепереработке.* Омск, 1990. С. 48
14. М. Э. Болдырева, В. А. Семиколонов, А. Г. Степанов, Ю. В. Шмидт. *Кинетика и катализ*, **32**, 1479 (1991)

15. В.А.Семиколенов. *Успехи химии*, **61**, 320 (1992)
16. М.А.Ряшенцева. *Изв. АН. Серия хим.*, 422 (1993)
17. Н.А.Преображенский, Э.И.Генкин. В кн. *Химия органических лекарственных веществ*. Госхимиздат, Москва, 1953. С.255
18. В.Р.Жаркова, А.В.Фрост. *Журн. общ. химии*, **2**, 534 (1932)
19. W.F.Hettinger, C.D.Keith, J.Z.Oring, J.W.Teter. *Ind. Eng. Chem.*, **47**, 719 (1955)
20. H.Heinemann, C.A.Mills, J.B.Hattman, F.W.Kirsch. *Ind. Eng. Chem.*, **45**, 130 (1953)
21. Н.И.Шуйкин, Х.М.Миначев, В.Л.Виноградов, Ю.П.Егоров. *Изв. АН СССР. Отд-ние хим. наук*, 598 (1957)
22. А.А.Введенский. В кн. *Термодинамические расчеты нефтехимических процессов*. Гостоптехиздат, Москва, 1960. С.147
23. А.В.Фрост. *Химия твердого топлива*, 177 (1938)
24. Г.Н.Маслянский, Е.М.Межебовская, В.С.Холявко. *Сб. тр. ЦИАТИМ*. Москва, 98 (1947)
25. Н.Д.Зелинский. *Техн. эконом. вестн.*, 854 (1925)
26. Н.Д.Зелинский, Е.М.Шахназарова. *Изв. АН СССР. Отд-ние хим. наук*, 571 (1936)
27. А.М.Рубинштейн, Х.М.Миначев, Н.И.Шуйкин. *Докл. АН СССР*, **67**, 287 (1949)
28. Х.М.Миначев, Н.И.Шуйкин, И.Д.Рождественская. *Докл. АН СССР*, **72**, 911 (1950)
29. V.Haensel. *Petroleum, Processing*, **5**, 356 (1950)
30. G.H.Donaldson, L.F.Pasik, V.Haensel. *Ind. Eng. Chem.*, **47**, 731 (1955)
31. А.А.Баландин. *Журн. орг. химии*, **61**, 909 (1929)
32. А.А.Баландин, Г.В.Исагулянц. *Докл. АН СССР*, **64**, 207 (1949)
33. H.H.Long, Y.C.W.Frazer, E.Ott. *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 1101 (1934)
34. P.H.Emmett, H.Skau. *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 1029 (1943)
35. А.М.Рубинштейн, Н.И.Шуйкин, Х.М.Миначев. *Докл. АН СССР*, **67**, 287 (1948)
36. W.A.Zazier, A.Vanghen. *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 3080 (1932)
37. А.А.Баландин, И.И.Брусов. *Журн. общ. химии*, **7**, 18 (1937)
38. А.А.Баландин, Е.И.Карпейская, А.А.Толстопятова. *Журн. физ. химии*, **33**, 2471 (1959)
39. Ю.П.Лапин, А.В.Фрост. *Докл. АН СССР*, **53**, 509 (1946)
40. А.А.Баландин, Н.Д.Рождественская. *Изв. АН СССР. Отд-ние хим. наук*, 1961 (1955)
41. H.S.Taylor. *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 627 (1938)
42. А.А.Баландин, Ф.Л.Кузьмин. *Уч. зап. МГУ*, **71**, 210 (1941)
43. E.F.G.Herington, E.K.Rideel. *Proc. R. Soc.*, 289 (1947)
44. V.L.Komarevsky, T.A.Erikson. *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 4082 (1946)
45. М.Я.Каган, Р.М.Флид. *Журн. физ. химии*, **20**, 303 (1946)
46. Н.А.Шеглова, М.Я.Каган. *Журн. физ. химии*, **23**, 1083 (1949)
47. М.Я.Каган. В кн. *Проблемы кинетики и катализа*. Изд-во АН СССР, Москва; Ленинград, 1949. С.232
48. Х.М.Миначев, М.А.Ряшенцева, Н.И.Шуйкин. *Изв. АН СССР. Отд-ние хим. наук*, 1844 (1960)
49. Х.М.Миначев, М.А.Ряшенцева, Б.А.Руденко. *Изв. АН СССР. Отд-ние хим. наук*, 1471 (1960)
50. H.Paines, A.W.Shaw. *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 1474 (1957)
51. F.C.Ciapetta. *Ind. Eng. Chem.*, **45**, 159 (1953)
52. G.A.Mills, H.Heinemann, T.H.Milliken, A.J.Oblad. *Ind. Eng. Chem.*, **45**, 134 (1953)
53. P.Whitmore. *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 3274 (1932)
54. H.S.Bloch, H.Paines, L.Schmerling. *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 153 (1946)
55. Г.В.Исагулянц, М.А.Ряшенцева, Ю.И.Дербенцев, Х.М.Миначев, А.А.Баландин. *Нефтехимия*, **4**, 229 (1964)
56. Г.В.Исагулянц, М.А.Ряшенцева, Ю.И.Дербенцев, Х.М.Миначев, А.А.Баландин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1555 (1964)
57. Г.В.Исагулянц, М.А.Ряшенцева, Ю.И.Дербенцев, Х.М.Миначев, А.А.Баландин, Р.Е.Мардалейшвили. *Нефтехимия*, **5**, 501 (1965)
58. Г.В.Исагулянц, М.А.Ряшенцева, Ю.И.Дербенцев, Х.М.Миначев, А.А.Баландин. *Нефтехимия*, **5**, 507 (1965)
59. Г.В.Исагулянц, М.А.Ряшенцева. *Докл. АН СССР*, **172**, 597 (1976)
60. V.Haensel, G.R.Donaldson, F.Y.Riedl. In *Proceedings of the IIIth International Congress of Catalysis. V.1*. Amsterdam, 1965. P.294
61. М.А.Ряшенцева, Х.М.Миначев, В.И.Аваев. *Нефтехимия*, **11**, 12 (1971)
62. Г.Бремер, К.-П.Вендландт. В кн. *Введение в гетерогенный катализ*. Мир, Москва, 1981. С.148
63. В.К.Скарченко. В кн. *Дегидрирование углеводородов*. Наукова думка, Киев, 1981. С.88
64. P.Tetenyi, Z.Paol, M.Dobrovolsky. *Z. Phys. Chem.*, **102**, 267 (1976)
65. А.А.Баландин. *Мультиплетная теория катализа. Ч.1. Структурные факторы в катализе*. Изд-во МГУ, Москва, 1963
66. Н.Д.Зелинский. *Журн. Российского хим. о-ва*, **43**, 1220 (1911)
67. Н.Д.Зелинский, Н.И.Уклонская. *Журн. Российского хим. о-ва*, **45**, 56 (1913)
68. N.D.Zelinskii, P.P.Borisov. *Ber.*, **57**, 150 (1924)
69. N.D.Zelinskii, M.B.Turova-Pokryak. *Ber.*, **58**, 1298 (1925)
70. А.И.Доладугин, Г.М.Егорова. *Тр. ГрозНИИ*, 175 (1931)
71. С.С.Новиков, А.М.Рубинштейн, Н.И.Шуйкин, З.Я.Мельникова. *Докл. АН СССР*, **68**, 1048 (1949)
72. С.С.Новиков, А.М.Рубинштейн, Н.И.Шуйкин. *Докл. АН СССР*, **62**, 345 (1948)
73. Н.И.Шуйкин, Х.М.Миначев, А.М.Рубинштейн. *Докл. АН СССР*, **79**, 89 (1951)
74. А.М.Рубинштейн, Х.М.Миначев, Н.И.Шуйкин. *Докл. АН СССР*, **67**, 287 (1949)
75. Н.И.Шуйкин, Х.М.Миначев, М.А.Ряшенцева, Ю.А.Афанасьева. *Изв. АН СССР. Отд-ние хим. наук*, 1315 (1961)
76. Н.И.Шуйкин, Х.М.Миначев, Л.М.Феофанова, Е.Г.Трещева, Т.П.Юдкина, А.Е.Аграномов. *Изв. АН СССР. Отд-ние хим. наук*, 501 (1955)
77. Н.И.Шуйкин, Х.М.Миначев, В.Л.Виноградов, Ю.П.Егоров. *Изв. АН СССР. Отд-ние хим. наук*, 598 (1957)
78. Х.М.Миначев, М.А.Ряшенцева, А.М.Рубинштейн. *Изв. АН СССР. Отд-ние хим. наук*, 819 (1959)
79. Н.И.Шуйкин, Х.М.Миначев, М.А.Ряшенцева. *Докл. АН СССР*, **101**, 107 (1955)
80. М.А.Aramendia, V.Borau, C.Jimenez, J.M.Marinis. *React. Kinet. Catal. Lett.*, 335 (1981)
81. М.А.Aramendia, R.Ruiz, V.Borau, C.Jimenez, J.M.Marinis, A.Moreno, F.Urbano. *Europein Cat-I, Abstracts*. Montreallier, France, 1993. P.641
82. В.И.Нефедов. *Применение рентгеноэлектронной спектроскопии в химии. Строение молекулы и химическая связь*. Изд-во ВИНТИ, Москва, 1973
83. E.S.Shpiro, V.I.Avaev, G.V.Antoshin, M.A.Ryashentseva, Kh.M.Minachev. *J. Catal.*, **55**, 402 (1978)
84. C.N.Satterfield. *Heterogeneous Catalysis in Practice*. McGraw-Hill, New York, 1980. P.99; 148
85. Х.М.Миначев, Г.В.Антошин, Е.С.Шпиро. *Фотоэлектронная спектроскопия и ее применение в катализе*. Наука, Москва, 1981
86. К.Зигбан. *Успехи физ. наук*, **138**, 223 (1982)
87. В кн. *Методы исследования катализаторов*. Мир, Москва, 1983. С.62
88. Kh.M.Minachev, E.S.Shpiro. In *Catalyst Surface: Physical Methods of Studying*. Mir, Moscow, 1990
89. F.Bozon-Verdurar, A.Omar, B.Jand, P.Escard. *J. Catal.*, **53**, 126 (1976)
90. Е.С.Шпиро. Дис. д-ра хим. наук. ИОХ АН СССР, Москва, 1987
91. J.C.Bond, R.Burch. In *Catalysis*. Royal Society of Chemistry, London, 1983. P.27
92. K.Yukawa, T.Fujii, Y.Saito. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1548 (1991)
93. T.Fujii, K.Yukawa, Y.Saito. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 938 (1991); *Chem. Abstr.*, **114**, 206347r (1991)
94. J.Stein, K.X.Lettko, J.A.King, R.E.Calborn. *J. Appl. Polym. Sci.*, **51**, 815 (1994)
95. Пат. 565159 Европа; *Chem. Abstr.*, **120**, 16451j (1994)
96. Пат. 619847 Япония; *РЖХим.*, 23Н68П (1988)
97. Пат. 5072044 США; *Chem. Abstr.*, **116**, 105819g (1992)
98. Н.Н.Мельников. *Химия пестицидов*. Химия, Москва, 1968
99. Н.Н.Суворов. *Журн. Всесоюз. хим. о-ва им. Д.И.Менделеева*, 144 (1976)
100. М.И.Зарецкий, В.Б.Голуб, Э.М.Чертов, С.З.Тайц. *Кокс и химия*, **2**, 30 (1968)
101. J.φ.Madsen, S.C.Lawesson. *Bull. Soc. Chem. Belg.*, 819 (1976)

102. J.Ø.Madsen, M.Medal, S.Mortensen, B.Olsson. *Acta Chem. Scand.*, **35**, 77 (1981)
103. Пат. 92208262 Япония; *Chem. Abstr.*, **117**, 251237m (1992)
104. М.А.Ряшенцева, Ю.Б.Волькенштейн, В.М.Полосин, А.И.Михалева, Р.Н.Нестеренко. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1417 (1991)
105. Б.А.Трофимов, А.И.Михалева. В кн. *N-Винилпирролы*. Наука, Новосибирск, 1984. С.84
106. А.И.Михалева, Б.А.Трофимов, А.В.Васильев, П.М.Алхименков, Н.С.Жихарева, Л.И.Синева, Н.П.Васильев. *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук*, 150 (1981)
107. А.И.Михалева, Б.А.Трофимов, А.Н.Васильев. *Химия гетероцикл. соедин.*, 197 (1979)
108. Б.А.Трофимов. *Успехи химии*, **58**, 1703 (1989)
109. Б.А.Трофимов, А.И.Михалева, С.Е.Коростова, А.Н.Васильев, Л.И.Балабанова. *Химия гетероцикл. соедин.*, 213 (1977)
110. R.A.Jones, G.P.Bean. *The Chemistry of Pyrroles*. Acad. Press, London, 1947
111. М.А.Ряшенцева. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1832 (1993)
112. Пат. 180215 Нидерланды; *РЖХим.*, 19Н136П (1987)
113. Пат. 91197478 Япония; *Chem. Abstr.*, **116**, 6415z (1992)
114. В.В.Андосов, В.Н.Панкратов, Г.А.Вавилов, В.В.Захаров, Е.В.Лейзерова, В.И.Хмелевский. *Хим.-фармацевт. журн.*, **22**, 461 (1988)
115. Б.Гейс, Дж.Кетцер, Г.Шуйт. *Химия каталитических процессов*. Мир, Москва, 1981
116. Г.Н.Маслянский, Р.Н.Шапиро. *Каталитический риформинг бензинов*. Химия, Ленинград, 1985
117. Г.М.Менько, Н.С.Козлов. *Промышленные катализаторы риформинга*. Наука и техника, Минск, 1986
118. Х.М.Миначев, Н.И.Шуйкин, М.А.Ряшенцева, Н.Ф.Кононов, И.Н.Курдюмова. *Изв. АН СССР. Отд-ние хим. наук*, 428 (1958)
119. Х.М.Миначев, Н.И.Шуйкин, М.А.Ряшенцева, Н.Ф.Кононов. *Изв. АН СССР. Отд-ние хим. наук*, 719 (1958)
120. Х.М.Миначев, М.А.Ряшенцева, Н.И.Шуйкин. *Изв. АН СССР. Отд-ние хим. наук*, 1813 (1959)
121. Х.М.Миначев, М.А.Ряшенцева, Ю.А.Афанасьева. *Нефтехимия*, **1**, 482 (1961)
122. М.А.Ряшенцева, Х.М.Миначев, Ю.А.Афанасьева. *Нефтехимия*, **2**, 37 (1962)
123. М.А.Ряшенцева, Ю.А.Афанасьева, Х.М.Миначев. *Нефтехимия*, **3**, 55 (1963)
124. М.А.Ряшенцева, Х.М.Миначев, И.М.Колесников, Г.М.Панченков. *Кинетика и катализ*, **8**, 917 (1967)
125. J.H.Sinfelt. *J. Catal.*, **29**, 308 (1973)
126. C.Bolivar, H.Charosset, R.Frety, M.Primet, L.Taurnagan. *J. Catal.*, **39**, 249 (1975)
127. Ю.И.Ермаков, Б.Н.Кузнецов, А.Н.Старцев. *Кинетика и катализ*, **18**, 808 (1977)
128. Ю.И.Ермаков. В кн. *Теоретические проблемы катализа*. Наука, Новосибирск, 1977. С.147
129. Р.В.Дмитриев, В.И.Аваев, М.А.Ряшенцева, Х.М.Миначев. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2448 (1977)
130. Л.В.Бабенкова, И.Н.Найдина. В кн. *Развитие работ в области катализа в Казахстане*. Наука, Алма-Ата, 1990. С.183
131. М.А.Ряшенцева, Х.М.Миначев, Ю.А.Афанасьева. *Нефтехимия*, **2**, 41 (1962)
132. М.А.Ряшенцева, Ю.А.Афанасьева, Х.М.Миначев. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 518 (1968)
133. H.Müller, K.H.Schnabell. *Ztschr. Chem. Helf.*, **5**, 313 (1965)
134. Пат. 3415737 США; *РЖХим.*, 2П151П (1970)
135. М.А.Ряшенцева, Х.М.Миначев. *Рений и его соединения в гетерогенном катализе*. Наука, Москва, 1983
136. Х.М.Миначев, М.А.Ряшенцева, В.И.Гаранин, Ю.А.Афанасьева. *Нефтехимия*, **5**, 498 (1965)
137. К.Д.Ерохина, М.А.Ряшенцева, Р.И.Измайлов, Х.М.Миначев. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1953 (1981)
138. К.Н.Бурсиан, С.Б.Коган, Г.И.Семенов, Э.А.Левицкий. *Кинетика и катализ*, **15**, 1608 (1974)
139. Л.В.Бабанкова, И.Н.Благовещенская, Н.М.Попова, Н.К.Надилов, Л.Ф.Лыкова, Н.И.Кондраткова. *Химия и технол. топлив и масел*, 20 (1985)
140. Р.И.Измайлов, Г.И.Федоров, К.Д.Ерохина, Р.Г.Муратова. *Кинетика и катализ*, **17**, 520 (1976)
141. Р.И.Измайлов, Г.И.Федоров, Р.З.Хайруллина, В.В.Борисова, Р.Г.Давлесупова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 369 (1970)
142. В.Д.Сыщенко, О.В.Коваленко, А.Я.Розовский. *Кинетика и катализ*, **32**, 163 (1991)
143. Пат. 3415737 США; *РЖХим.*, 2П151П (1970)
144. Т.А.Видусова. *Изв. АН СССР. Сектор платина*, 251 (1954)
145. М.А.Тыпкина, И.А.Цыганова, Е.М.Савицкий. *Журн. неорг. химии*, **7**, 1917 (1962)
146. K.Gsheneidner, E.Teatum, J.Waber. *Compilation of Calculated Data Useful in Predicting Metallurgical Behavior of the Elements in Binary Alloys System*. Los-Alamos, Scientific Laboratory, New Mexico, 1960
147. Б.Гейтс, Дж.Кетцер, Г.Шуйт. В кн. *Химия каталитических процессов*. Мир, Москва, 1981. С.551
148. Ч.Сеттерфильд. В кн. *Практический курс гетерогенного катализа*. Мир, Москва, 1984. С.520
149. Ю.И.Ермаков. *Успехи химии*, **55**, 499 (1986)
150. Г.К.Боресков. *Гетерогенный катализ*. (Под ред. К.И.Замараева). Наука, Москва, 1986
151. Г.К.Боресков. В кн. *Катализ. Вопросы теории и практики*. Наука, Новосибирск, 1987. С.536
152. В кн. *Катализ. Фундаментальные и прикладные исследования*. (Под ред. О.А.Петрия, В.В.Лунина). Изд-во МГУ, Москва, 1987. С.285
153. Э.Б.Стайлз. В кн. *Носители и нанесенные катализаторы. Теория и практика*. Химия, Москва, 1991. С.85
154. M.Boudart, A.W.Aldag, J.E.Bernson. *J. Catal.*, **92** (1966)
155. M.Boudart, A.W.Aldag, L.D.Ptak, J.E.Benson. *J. Catal.*, **35** (1968)
156. А.Н.Старцев. *Успехи химии*, **61**, 332 (1992)
157. М.А.Ряшенцева. Дис. д-ра хим. наук. ИОХ АН СССР, Москва, 1974
158. *Нефть, газ и нефтепереработка за рубежом*, 30 (1993)
159. О.В.Крылов. *Кинетика и катализ*, **35**, 472 (1994)
160. Г.В.Сабирова, А.Д.Мартынюк, А.И.Валеева, А.С.Журба, Х.М.Миначев, М.А.Ряшенцева. *Нефтехимия*, **17**, 678 (1977)

DEHYDROGENATIVE PROPERTIES OF LOW PERCENTAGE SUPPORTED PALLADIUM-CONTAINING CATALYSTS

M.A.Ryashentseva

N.D.Zelinskii Institute of Organic Chemistry Russian Academy of Sciences

47, Leninskii Prosp., 117913 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)135-5328

The catalytic and some physicochemical properties of low percentage supported Pd and Pd-bimetallic(Re,Co) and Pd-Rare earths oxides catalysts are examined in dehydrogenation reactions of cycloalkanes, cycloalkenes and cyclohexadienes, their functional derivatives, heterocyclic compounds, as well as in aromatization of petroleum fractions at increased temperatures and pressures of hydrogen higher than atmospheric. The thermodynamic factors effect on the dehydrogenation reactions and mechanism of these reactions are considered.

Bibliography — 160 references.

Received 29th May 1995