

Ренийсодержащие катализаторы в реакциях органических соединений

М.А.Ряшенцева

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

Рассмотрены проблемы использования соединений рения и нанесенных моно-, би- и полиметаллических ренийсодержащих катализаторов для осуществления реакций метатезиса олефинов и непредельных функциональных соединений, гидрирования и дегидрирования углеводородов, превращения углеводородов и их промышленных смесей, гидрирования фракций карбоновых кислот и продуктов гидроформилирования эфиров синтетических жирных кислот. Описаны особенности поведения алюмоплатинорениевых катализаторов в условиях риформинга. Отмечена специфичность действия гептасульфида рения в реакциях гидрирования конденсированных N-содержащих ароматических соединений и восстановительного C-алкилирования спиртами индолоизохинолина. Библиография — 251 ссылка.

Оглавление

I. Введение	175
II. Каталитические свойства алюморенийоксидных систем	176
III. Каталитические свойства других соединений рения	180
IV. Каталитические свойства рения и его соединений на носителях	183
V. Смешанные ренийсодержащие катализаторы	188
VI. Заключение	193

I. Введение

В семействе редких элементов особое место занимает рений, открытый в 1925 г.^{1,2} В составе различных соединений рений может проявлять степень окисления от -1 до $+7$. Наиболее распространенная степень окисления $+7$ характерна для таких соединений, как рениевая кислота, ее соли и гептаоксид рения.

Большое практическое значение в гетерогенном катализе имеют нанесенные металлические и металлоксидные катализаторы. Одним из требований к нанесенному металлу является его неподверженность рекристаллизации в процессе катализа. Поэтому целесообразно вводить в катализатор металл с высокой температурой плавления, который способствует повышению устойчивости катализатора к старению. Таким металлом может быть рений, температура плавления которого равна 3170°C . Следует также отметить, что высокая растворимость перрената аммония, гептаоксида и пентакарбонила рения в воде облегчает приготовление рениевых катализаторов методом пропитки.

Вскоре после открытия рения появился ряд патентов, авторы которых описывали способность рения катализировать разнообразные химические реакции.³ В монографии⁴

приведены соответствующие данные, опубликованные до 1984 г.

В начале 30-х годов были изучены реакции гидрирования этилена в этан и получения метана из CO и водорода на медных катализаторах, содержащих рений.^{5,6} Введение рения значительно увеличивало их активность.

В 1935 г. было показано, что рениевые катализаторы проявляют более высокую активность в дегидрогенизации спиртов, чем платина, никель, цинк и медь.⁷ В 50-х годах было проведено обширное исследование каталитических свойств рения и его соединений с кислородом, серой и селеном в условиях жидкофазного гидрирования более 100 органических соединений при повышенном давлении в статической системе.^{8,9} Оксиды рения, в отличие от обычных катализаторов, способны восстанавливать карбоновые кислоты в соответствующие спирты (от этилового до ундецилового) и амиды карбоновых кислот в амины. Сульфиды рения превосходят по своей активности известные катализаторы дегидрогенизации спиртов в альдегиды и кетоны, такие как платина, никель, цинк или медь.

В 1958 г. была осуществлена гидрогенизация углеводородов на нанесенных ренийугольных катализаторах.^{10,11} Высокую активность проявили катализаторы $\text{Re}/\text{Al}_2\text{O}_3$ в превращениях углеводородов C_5 – C_7 в процессе риформинга при повышенных температурах и давлениях водорода.¹² Вместе с тем при атмосферном давлении катализаторы $\text{Re}/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Re}/\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ оказались значительно менее активными, чем алюмоплатиновые катализаторы.¹³

В 1962 г. было обнаружено промотирующее действие рения, введенного в алюмопалладиевый катализатор.¹⁴ Биметаллические (1% Re, 1% Pd) катализаторы, нанесенные на Al_2O_3 и $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, обладали высокой активностью в превращениях углеводородов C_6 и в процессе риформинга

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 катализ реакций гетероциклических серо- и азотсодержащих соединений.

Дата поступления 23 июня 1997 г.

бензиновых фракций,^{14,15} обеспечивающего повышение их октанового числа в результате увеличения содержания ароматических и изопарафиновых углеводородов.

В 1964 г. была открыта реакция диспропорционирования олефинов (метатезис), позволяющая селективно превращать индивидуальный алкен в два других, один из которых обладает большей, а другой меньшей молекулярной массой, чем исходный углеводород.¹⁶ Так, из пропилена на $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ при 25–100°C были получены этилен и бутены. В этой реакции рений ведет себя подобно таким переходным металлам, как вольфрам и молибден. С 1966 г. реакцию диспропорционирования начали применять в промышленности (процесс «триолефин»). Сведения о развитии этого процесса содержатся в публикации¹⁷.

В 1968 г. в США был запатентован катализатор, содержащий 0.01–3.0% Pt и 0.01–5.0% Re на оксиде алюминия, активный в реакции дегидрогенизации циклогексана в бензол и риформинге бензиновой фракции.¹⁸ В мае 1968 г. начал работать первый завод, на котором использовался эффективный и стабильный биметаллический катализатор R-16, содержащий платину и рений на оксидном носителе.¹⁹ Биметаллические катализаторы R-16, R-19, R-22, E-500 и E-501 были внедрены в промышленность американскими фирмами «Universal Oil Products», «Chevron Research Co», «Engelhard Minerals and Chemicals Co», а сам процесс получил название «рениформинг».

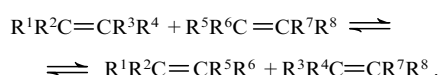
В нашей стране в НПО «Леннефтехим» были разработаны полиметаллические ренийсодержащие катализаторы серии КР для процесса риформинга.^{20,21} Первая промышленная партия катализатора КР-104 (содержание Pt 0.36%, Re 0.20%) изготовлена в 1976 г. Усовершенствованные композиции катализаторов КР-108 и КР-110 по своим свойствам не уступают лучшим мировым образцам.

Около 75–80% добываемого рения ранее применяли для производства различных сплавов, широко используемых в электротехнике, электронной, авиационной, ракетной и космической технике. В 1969 г. крупными потребителями рения стали нефтеперерабатывающие предприятия, начавшие применять его в сочетании с платиной в качестве катализатора процесса рениформинга.⁴ Уже в 1978 г. в США 92% рения расходилось на производство биметаллических Pt-Re-катализаторов для переработки бензиновых фракций в высокооктановые бензины. Важность использования рения в качестве катализатора риформинга отмечалась на пленарном заседании Международного симпозиума по рению и рениевым сплавам в Орландо (США),²² посвященного 70-летию открытия этого элемента.

В настоящем обзоре проанализировано развитие исследований ренийсодержащих катализаторов, применяемых в процессах нефтепереработки, основного органического и тонкого химического синтеза за последние годы.

II. Каталитические свойства алюморенийоксидных систем

Реакция метатезиса олефинов сводится к обмену алкилиде-новыми фрагментами между молекулами олефина:



При метатезисе алкенов с функциональными группами образуются ценные соединения, которые могут быть использованы в парфюмерии, сельском хозяйстве и других отраслях.^{23–26}

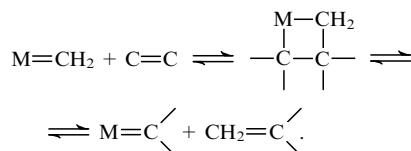
Наиболее активными в метатезисе олефинов являются катализаторы, которые содержат рений, молибден и вольфрам ($\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$). Алюморениевый катализатор заслуживает особого внимания, потому что он проявляет высокую активность и селектив-

ность уже при комнатной температуре и атмосферном давлении. Метатезис пропилена в присутствии $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ протекает при 50°C, тогда как на $\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ — при 207 и 402°C соответственно.²⁷ В этой реакции активны также катализаторы, содержащие рений более низкой валентности, например $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

В настоящее время основное внимание исследователей направлено на совершенствование алюморениевых катализаторов. Их активность в реакциях метатезиса функциональных олефинов удается повысить введением малых количеств промотирующих добавок, например аллиллова,^{25,26,28} известного как сокатализатор гомогенных каталитических систем. Такие добавки повышают эффективность и гетерогенных систем, инициируя образование металлокарбена по схеме



Одна из стадий широко известного цепного карбенового механизма метатезиса²⁹ включает образование металлоциклобутана:

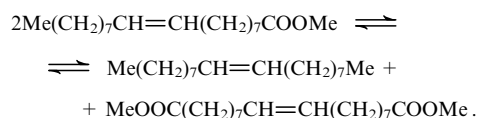


Алюморениевые катализаторы с содержанием $\text{Re}_2\text{O}_7 < 5\%$ проявляют незначительную активность в метатезисе алкенов.^{30,31} Необходимым этапом реакции на таких катализаторах является восстановление образующегося карбена. Пропилен и высшие алкены способны восстанавливать Re_2O_7 на оксиде алюминия даже при комнатной температуре.³²

1. Реакции метатезиса олефинов и непредельных функциональных соединений

На примере модельной реакции диспропорционирования пропилена в этилен и бутен-2 в проточной микрокаталитической системе были изучены при комнатной температуре свойства катализатора $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ с содержанием Re_2O_7 3 мас.%.³³ Его активность, превышающая активность $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$, дополнительно увеличивалась при введении тетраметил- и тетраэтилолова благодаря участию в процессе брэнстедовских кислотных центров носителя. Удаление поверхностных OH-групп снижало активность катализатора. Вероятно, SnR_4 стабилизирует активный комплекс, что имеет особенно большое значение при метатезисе функциональных олефинов.³⁴ В качестве катализатора в этом процессе используют $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$, промотированный SnR_4 , который более активен по сравнению с катализаторами, содержащими оксиды других металлов, например MoO_3 , WO_3 или V_2O_5 .³⁵

Новая каталитическая система $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ была испытана на примере модельной реакции метатезиса метил-олеата — типичного функционального алкена³⁶



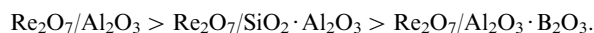
Катализаторы готовили пропиткой и подсушиванием при 110°C. Количество вводимого B_2O_3 составляло 5, 10, 15 и 20%. Наиболее высокую активность проявлял катализатор, содержащий 3 мас.% Re_2O_7 , нанесенного на Al_2O_3 , с добавкой 15 мас.% B_2O_3 . Оптимальная температура активации катализатора составляла 477°C. При времени реакции

свыше 1.5 ч на этом катализаторе достигалась более высокая конверсия, чем на 18% $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$. Добавляемый B_2O_3 взаимодействует с кислотными центрами Al_2O_3 и способствует ослаблению связи частиц рения с оксидом алюминия. При содержании нанесенного B_2O_3 сверх оптимального количество восстановленного рения на поверхности уменьшается, что снижает активность катализатора. Высокую активность и селективность низкопроцентных катализаторов $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ при комнатной температуре объясняют наличием на поверхности сильных брэнстедовских кислотных центров.

Каталитическую активность можно изменять, используя различные сокатализаторы. Промотирующий эффект уменьшается в ряду ³⁶



Наиболее активные катализаторы метатезиса — $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{B}_2\text{O}_3$ и $\text{M}_x\text{O}_y \cdot \text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{M}_x\text{O}_y = \text{MoO}_3$, WO_3 или V_2O_5) — были исследованы методами температурно-программированного восстановления и термического анализа.³⁷ Рениевые частицы в образцах $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ и $\text{M}_x\text{O}_y \cdot \text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ проявляют разные окислительно-восстановительные свойства. Присутствие V_2O_5 , WO_3 или MoO_3 уменьшает термическую стабильность рениевых частиц в катализаторах $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ в следующем порядке:



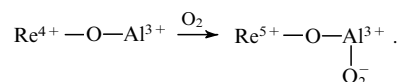
Неодинаковую активность этих катализаторов в реакциях метатезиса алкенов и функциональных алкенов невозможно объяснить ни разной способностью частиц рения к восстановлению, ни возможными стерическими препятствиями при образовании ренийциклобутанового комплекса, ни изменением термической стабильности поверхностных рениевых частиц.³⁶

Активность катализаторов метатезиса пропилена $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ возрастает, если повысить температуру прокаливания при их приготовлении.³⁸ Оптимальная температура прокаливания зависит от содержания Re_2O_7 и лежит в интервале 827–927°C. При малом содержании Re_2O_7 требуется наивысшая температура прокаливания. Значительно более высокую активность катализатора, содержащего 3 мас.% Re_2O_7 , связывают с перераспределением групп ReO_4 на поверхности Al_2O_3 , что подтверждается спектроскопическими данными. Катализатор, прокаленный при высокой температуре, после дезактивации может быть регенерирован прокаливанием при обычной температуре 550°C без заметной потери первоначальной активности.

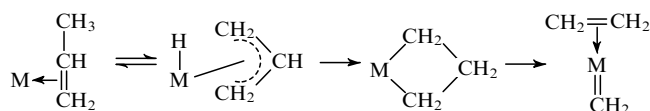
Сила брэнстедовских и льюисовских кислотных центров возрастает с увеличением количества Re_2O_7 , наносимого на Al_2O_3 .³⁹ Пропитка катализатора с низким содержанием рения (6 мас.% Re_2O_7) соляной кислотой способствует проявлению брэнстедовской кислотности. С ростом содержания Re_2O_7 брэнстедовская кислотность алюмосиликата постепенно повышается, тогда как льюисовская кислотность проходит через максимум. Активность катализаторов метатезиса алкенов $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{M}_x\text{O}_y \cdot \text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ ($\text{M}_x\text{O}_y = \text{V}_2\text{O}_5$, MoO_3 или WO_3) и $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ прямо коррелирует с их брэнстедовской кислотностью, в отличие от льюисовской кислотности. Таким образом, чтобы увеличить активность низкопроцентных рениевых катализаторов в реакциях метатезиса алкенов, необходимо повысить их брэнстедовскую кислотность посредством введения различных модификаторов.³⁹

На поверхности катализаторов $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ после прокаливания образуется монослой,⁴⁰ содержащий ионы Re^{7+} . При низком содержании рения последний входит в основном в мономерные тетраэдрически координированные ионы ReO_4^+ , а при высоком содержании — образуются связи $\text{Re}-\text{O}-\text{Re}$. После взаимодействия с реагентами происхо-

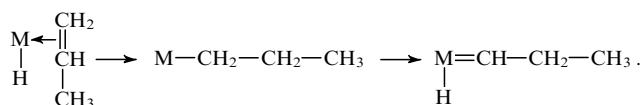
дит восстановление рения и образование карбеновых комплексов, активных в метатезисе. Доля активных ионов рения составляет менее 1%. В отсутствие сокатализаторов $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ вообще не проявляет активности в реакциях метатезиса алкенов с полярными функциональными группами. Модификация носителя, например введение SiO_2 в Al_2O_3 , повышает активность катализатора. Добавление третьего оксида металла, например MoO_3 , WO_3 или V_2O_5 , увеличивает число оборотов реакции при низком содержании нанесенного рения. Добавление тетраалкилолова не только повышает активность катализатора в метатезисе алкенов, но и позволяет осуществить метатезис алкенов, содержащих функциональные группы. Методами температурно-программированного восстановления, РФЭС, лазерной раман-спектроскопии и ЭПР был исследован эффект повышения активности низкопроцентных катализаторов после предварительной обработки их водородом при 500°C с последующей хемосорбцией кислорода при 77°C.⁴⁰ После такой обработки в спектрах был обнаружен сигнал адсорбированных ионов O_2^- . Активные центры образуются по схеме



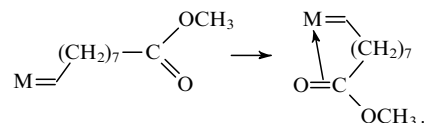
Предполагается, что при метатезисе карбеновый комплекс возникает вследствие генерации кислотных вакансий, за которыми следуют реакции типа



или



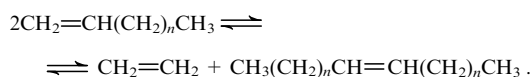
Катализаторы, подобные $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$, обладают высокой полярностью и поэтому реагируют с полярными соединениями, например алкенами, а также с водой, которая может присутствовать в реагентах и является каталитическим ядом. Молекулы с полярными группами способны блокировать свободные центры, необходимые для метатезиса, например



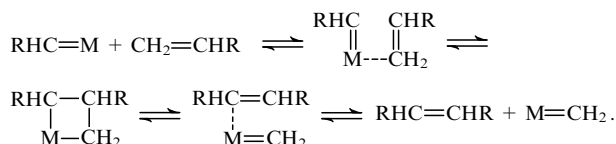
Обсуждаются и другие возможные причины дезактивации.⁴⁰

Была изучена возможность регенерации катализаторов 12% $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$, промотированного тетрабутилолом при отношениях $\text{Sn}:\text{Re} = 1:4$, $2:4$ и $3:4$, а также 3% $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ с тетраэтилолом, на которых проводился метатезис пропилен в микрокаталитическом проточном реакторе при температурах 20 и 80°C и давлении 1.5 атм.⁴¹ Активность дезактивированного катализатора удавалось частично восстановить, увеличивая содержание промотора, а также осуществляя регенерацию в токе кислорода с последующим повторным добавлением промотора. Тем не менее после каждого цикла регенерации происходила частичная потеря активности. Изучение поверхности катализатора методами сканирующей электронной микроскопии и дифракции рентгеновских лучей после температурно-программированного восстановления показало, что потеря активности связана с образованием на поверхности оксида SnO_2 , который взаимодействует с Re_2O_7 .

Исследование реакционной способности алкенов-1 в реакции метатезиса в промышленных условиях над катализатором 12% $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ в жидкой фазе⁴² показало, что скорость реакции уменьшается с увеличением длины углеводородной цепи (от гексена-1 до децена-1). Как полагают, это связано с тем, что скорость реакции определяется десорбцией продукта. При метатезисе высших алкенов (октена-1, децена-1) образуются олефины с длинной цепью и симметричным расположением внутренней двойной связи:



Реакция протекает по схеме



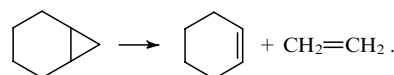
При совместном метатезисе октена-1 и децена-1 образуются четыре продукта — этилен, тетрадецен-7, гексадецен-7 и октадецен-9.⁴²

В основу кинетического описания метатезиса октена-1 на $\text{Re}_2\text{O}_7/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ в жидкой фазе был положен металлокарбеновый механизм.⁴³ Лимитирующей стадией является либо внутренняя конверсия карбенового комплекса, либо десорбция продукта. Сделать окончательный выбор на основании экспериментальных данных не удалось. Предложенная математическая модель позволяет описать дезактивацию катализатора как функцию длительности и температуры реакции. Кажущаяся энергия активации метатезиса составляет 22.5, а дезактивации катализатора — 12.0 кДж·моль⁻¹. Постоянство конверсии в условиях дезактивации катализатора можно поддерживать, постепенно повышая температуру реакции. Расчет в рамках математической модели показал,⁴³ что температурно-программированный режим позволяет конвертировать значительно большее количество октена-1 за каждый каталитический цикл.

Катализатор $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$, модифицированный введением в носитель B_2O_3 , был использован для метатезиса метилолеата.⁴⁴ Спектроскопически определяли концентрацию льюисовских и бренстедовских кислотных центров в ходе реакции, а также в процессе прокалывания носителя и катализаторов. При введении $\leq 5\%$ B_2O_3 в образце одновременно присутствуют фазы Al_2O_3 и B_2O_3 , каждая из которых содержит поверхностные гидроксильные группы. При более высоком содержании B_2O_3 гидроксильные группы оксида алюминия оказываются полностью покрытыми оксидом бора. Количество гидроксильных групп, связанных с бором, уменьшается с ростом содержания B_2O_3 из-за образования борсодержащих линейных полимеров. При нанесении Re_2O_7 на Al_2O_3 , свободный от B_2O_3 , группы ReO_4 реагируют в первую очередь с льюисовскими кислотными центрами. Если содержание B_2O_3 превышает 3%, то поверхностные гидроксильные группы также замещаются на группы ReO_4 , что увеличивает каталитическую активность. Группы ReO_4 , прореагировавшие с льюисовскими кислотными центрами борированной подложки, в процессе прокалывания замещают поверхностные гидроксильные группы оксида алюминия. Гидроксильные группы оксида бора замещаются только после прокалывания в течение ≥ 2 ч при 550°C. При содержании B_2O_3 более 10% реакция гидроксильных групп бора с ReO_4 конкурирует с реакцией конденсации двух соседних гидроксильных групп. Если предположить, что группа ReO_4 , замещенная на OH-группу носителя, является предшественником активного центра, то возрастание активности Re_2O_7 в результате введения B_2O_3 в Al_2O_3 можно объяснить или восстановлением связей сильных кислотных

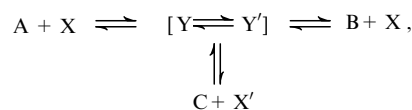
льюисовских центров с ReO_4 , или образованием новых поверхностных гидроксильных групп, служащих кислотными центрами.⁴⁴

На катализаторе 20% $\text{Re}_2\text{O}_7/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, приготовленном пропиткой носителя насыщенным раствором NH_4ReO_4 , содержащим тетрабутилолово, был изучен метатезис циклопропановых углеводородов различного строения (*n*-бутилциклопропана, бицикло[4.1.0]гептана (норкарана) и 1-метил-1-фенилциклопропана) при 20°C.⁴⁵ Реакции проводили в атмосфере аргона, применяя гексан или октан в качестве растворителя. Во всех случаях в газовой фазе присутствовал этилен. В жидкой фазе содержался ~1% циклогексена — продукта элиминирования карбена в реакции метатезиса норкарана:



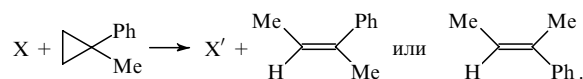
Когда превращению подвергали бицикло[3.1.0]гексан, то среди газообразных продуктов также присутствовал этилен, но в жидких продуктах не было циклопентена. Последнее объясняется большой склонностью циклопентена к полимеризации. Из *n*-бутилциклопропана образовывались моноолефины $\text{C}_6\text{--C}_{12}$, в том числе ундецен-5 (55 мас.%), додецен-6 (35 мас.%), децен-5 (5 мас.%), нонен, октен, гептен и гексен (~1 мас.% каждого). Конверсия 1-метил-1-фенилциклопропана в этилен составляла 40%.

Предложенная в работе⁴⁶ схема объединяет цепной карбеновый механизм метатезиса и механизм с образованием циклопропановых соединений:



где A и B — олефины, C — циклопропановые соединения, X и X' — каталитические центры, Y и Y' — промежуточные комплексы.

Вероятно, в реакции с участием 1-метил-1-фенилциклопропана X представляет собой каталитический центр метатезиса, возникающий при активации алломорениевого катализатора тетрабутилоловом.⁴⁵ Для трансформации X в центр X' необходимо взаимодействие с молекулой субстрата, сопровождающееся изомеризацией исходного углеводорода,



Продуктами изомеризации могут быть *цис*- и *транс*-2-фенилбутены-2, которые, по-видимому, подвергаются полимеризации. На образующемся центре может происходить также элиминирование карбена из исходной молекулы, а продукт элиминирования — α -метилстирол — тоже претерпевает изомеризацию. Таким образом, на алломорениевом катализаторе циклопропановые углеводороды подвергаются изомеризации и элиминируют карбен с выделением этилена, а образующиеся соединения полимеризуются или вступают в метатезис.⁴⁵

Методом РФЭС было установлено, что активность катализаторов $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ обусловлена восстановлением Re^{7+} до промежуточной степени окисления, которое начинается при 200–300°C. Известно, что восстановление рения в $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ протекает труднее, чем в $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{SiO}_2$.^{47,48} Методом РФЭС было также исследовано состояние рения в свежем непротитированном катализаторе метатезиса 15% $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ и в образце, протитированном фенилциклопропаном.⁴⁹ В непротитированном катализаторе рений находится в виде тетраэдров ReO_4 , связанных с носителем одним атомом кислорода. Протитирование катализатора фенилциклопропаном авторы работы⁴⁹ объясняют

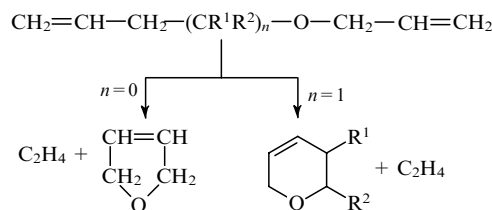
возникновением на поверхности фрагментов со связью рений—углерод, в которых атомное отношение $\text{Re}:\text{C} = 1:1$. Такими фрагментами могут быть карбеновые комплексы, содержащие двойную связь $\text{Re}=\text{C}$. В их состав входит $>90\%$ общего количества атомов рения в катализаторе. Большая концентрация этих комплексов на поверхности образца обеспечивает его высокую каталитическую активность в реакции метатезиса гексена-1, подтвержденную экспериментально.

2. Метатезис функциональных алкенов

Метатезис алкенов, содержащих функциональные группы, был осуществлен на промотированных и непромотированных алюморениевых катализаторах.^{50–57} Опыты проводили при атмосферном давлении в жидкофазной статической системе с перемешиванием, обеспечивающим протекание реакции в кинетической области. На нанесенных на оксид алюминия катализаторах, содержащих 0.5–1.5% Re с 5 или 10% Mo либо 1.5% Re с 5 или 10% V, был осуществлен метатезис хлористого аллила, аллилового эфира аллилкарбинола, аллилбензола и диаллилового эфира⁵⁰ при мольных соотношениях исходных веществ и Re_2O_7 560–3000 и температурах 22 и 55°C. Для промотирования катализаторов применяли тетрабутилолово. Конверсия исходных веществ в соответствующие бифункциональные или циклические непредельные соединения (2,5-дигидрофуран и 2,3-дигидро- α -пиран) составляла 15–20% (за 30 мин) при селективности 93–95%. Оптимальным оказался катализатор, содержащий 0.5–1.5 мас.% Re_2O_7 и 5–10 мас.% MoO_3 или V_2O_5 .

Строение алкенильного фрагмента в аллилалкенильном простом эфире влияет на селективность и скорость его метатезиса.⁵¹ На алюморениевом катализаторе, промотированном тетрабутилоловом (Re_2O_7 — 15, SnR_4 — 5, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ — 80 мас.%), были изучены превращения аллил-, метилаллил- и фенилаллилкарбинолов и аллиловых эфиров аллил-, метил-, диметил- и фенилкарбинола при температурах от 0 до 80°C и мольных отношениях исходного вещества к Re_2O_7 от 60 до 460. Реакционная способность изученных эфиров зависит от строения алкенильного фрагмента. Наличие заместителей у атома углерода, непосредственно примыкающего к кислороду, замедляет реакцию внутримолекулярного метатезиса. В интервале 20–80°C метатезис характеризовался низкой энергией активации (порядка 10–13 кДж·моль^{–1}).

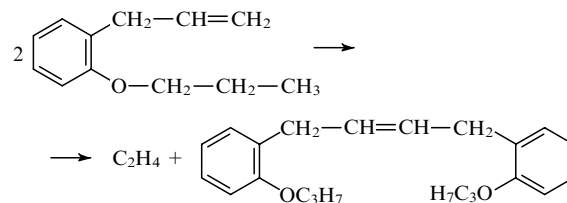
Непредельные циклические эфиры образуются по схеме



$\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}, \text{CH}_3, \text{C}_6\text{H}_5$.

При метатезисе простых эфиров с двумя непредельными связями преобладает внутримолекулярное превращение.⁵¹

Если гидроксильную группу *o*-аллилфенола предварительно превратить в эфирную, то можно с высокой скоростью осуществить метатезис соответствующего соединения. На алюморениевом катализаторе, промотированном тетрабутилоловом, при 22°C в растворителях (гексане или бензоле) был проведен метатезис *o*-(аллил)пропоксibenзола с образованием 1,4-бис(*o*-фенилпропил)бутена-2.⁵² Селективность достигала 94–96%. Полагают, что метатезис протекает по межмолекулярному механизму:

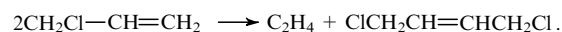
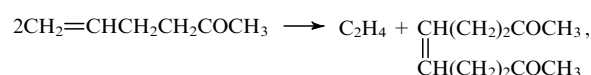


Алкенилароматические соединения по своей реакционной способности в этой реакции располагаются в следующий ряд: аллилбензол > *o*-(аллил)пропоксibenзол > стирол.

На примере метатезиса *n*-гексена-1, хлористого аллила и диаллилового эфира было изучено влияние предварительной обработки носителя на активность катализатора, содержащего Re_2O_7 (15 мас.%), $\text{Sn}(\text{C}_4\text{H}_9)_4$ (5 мас.%) и $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (80 мас.%).⁵³ Обработка водой и 0.1 N водным раствором соляной кислоты повышала скорость метатезиса *n*-гексена-1 и хлористого аллила. Это объясняется увеличением числа активных центров катализатора и повышением кислотности носителя, так как рост кислотности, особенно бренстедовской, способствует протеканию метатезиса непредельных соединений с функциональной группой.³⁵ Обработка носителя гидроксидом аммония, напротив, уменьшала скорость метатезиса.

При обработке носителя катализатора $\text{Re}_2\text{O}_7/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ триалкилборатом, разлагающимся до борного ангидрида, скорость метатезиса *n*-гексена-1 и диаллилового эфира повышалась в 2.5–3 раза по сравнению с исходным необработанным образцом.⁵⁴ Таким способом содержание Re_2O_7 удается понизить с 10–15 до 1–2.5 мас.% без уменьшения активности катализатора. Максимум активности достигается при содержании 2–4 мас.% Re_2O_7 и 1–5.0 мас.% триэтилбората. Строение заместителя в триалкилборате не влияет на скорость метатезиса. Степень превращения *n*-гексена-1 на катализаторе, содержащем 10% $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_3\text{B}$, 5% Re_2O_7 , 1.5% $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{Sn}$ и 83.5% Al_2O_3 , достигала 86.9% за 5 мин, в то время как на необработанном тетрабутилоловом катализаторе — 32.0% за 20 мин. Алюмоборениевый катализатор способен работать в температурном интервале 0–48°C.

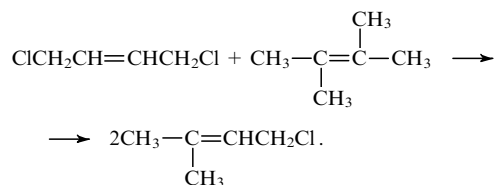
Метатезис хлористого аллила и аллилацетона на аналогичном алюмоборениевом катализаторе, приготовленном при отношении $\text{Re}_2\text{O}_7:(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{Sn} = 3$, протекает по межмолекулярному механизму согласно уравнениям⁵⁵



Продуктами метатезиса являются дещен-5-дион-2,9 и 1,4-дихлорбутен-2. Как и при метатезисе *n*-гексена-1 и диаллилового эфира, содержание Re_2O_7 в катализаторе удается снизить в результате обработки с 15 до 2.5–7.5 мас.% без уменьшения активности и селективности. Однако эти активные и селективные катализаторы метатезиса непредельных соединений с функциональной группой не обладают достаточной стабильностью.^{54, 55} Одной из причин нестабильности является способность функциональной группы конкурировать со связью $\text{C}=\text{C}$ за активные центры катализатора, т.е. дезактивация катализатора реагентом.⁴⁰ Введение в состав алюмоборениевого катализатора металлов переменной валентности Mo или V позволяет активировать его и снизить содержание оксида рения.⁵⁶ При модифицировании алюмоборениевого катализатора, как необработанного, так и обработанного SnBu_4 , металлами постоянной валентности (Na^+ , K^+ , Mg^{2+}) его активность в метатезисе *n*-гексена-1 снижается и степень превращения падает с 10.9 до 2.6%. Добавление Pd^{2+} повышает активность катализатора, содержащего 5 мас.% Re_2O_7 , однако его селективность снижается с 93–98 до 68–76%. Предварительная обработка

алюморениевого катализатора триэтилборатом^{54, 55} увеличивает его активность.

По-видимому, стабилизирующее воздействие оксида алюминия на рений ослабевает с увеличением степени покрытия его бором, что согласуется с данными работы³⁶. Обработка носителя хлористым водородом и триэтилборатом повышает активность алюморениевых катализаторов в реакции совместного метатезиса 1,4-дихлорбутена-2 и 2,3-диметилбутена-2,⁵⁶ так что содержание Re_2O_7 удается снизить вдвое, с 15 до 7.5%. Реакция, продуктом которой является 2-метил-4-хлорбутен-2, протекает по уравнению



Активность алюморениевых катализаторов метатезиса зависит от условий их активации (продолжительности и температуры термообработки, среды и т.д.).⁵⁷

Наибольшая активность катализатора с содержанием 5 мас.% Re_2O_7 достигается после его обработки при 620–640°C: производительность катализатора в реакции метатезиса аллилхлорида увеличивается в 3 раза. После активации алюморениевого катализатора, содержащего 15 мас.% Re_2O_7 , при 580°C степень превращения как *n*-гексена-1, так и аллилхлорида возрастает. Активность и производительность катализатора можно также повысить, увеличив время активации до 13 ч. При этом скорость метатезиса *n*-гексена-1 возрастает в ~1.5 раза, а производительность катализатора в реакции метатезиса аллилхлорида — в 2–3 раза. Дальнейшее увеличение времени активации до 20 ч не приводит к заметному изменению активности. Еще одним способом повышения активности является нанесение перената аммония на оксид алюминия с промежуточным прокаливанием при повышенных температурах.⁵⁷

III. Каталитические свойства других соединений рения

Известно, что металлический рений в большинстве случаев уступает по своей гидрирующей активности металлам VIII группы,⁴ однако некоторые его соединения обладают высокой гидрирующей способностью.

1. Гидрирование органических соединений

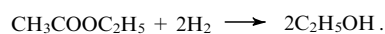
Гидрид рениецена ($\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$)₂ReH проявил высокую активность в реакциях гидрирования циклогексена, бензола, этилацетата и 36%-ной уксусной кислоты.^{58, 59}

При температуре 150°C и давлением водорода $P_{\text{H}_2} = 100$ атм на катализаторе, содержащем 0.8% Re по отношению к массе циклогексена, за 1 ч в автоклаве достигалась 73%-ная конверсия последнего. Повышение температуры до 180°C позволило снизить количество катализатора и время реакции в 2 раза и получить циклогексан с количественным выходом. Гидрид рениецена был значительно более активным, чем Re_2S_7 и даже ReO_3 .⁵⁹ При использовании триоксида рения для достижения той же активности потребовалось увеличить содержание рения в 3 раза, время реакции в 8 раз и повысить давление в 2 раза.

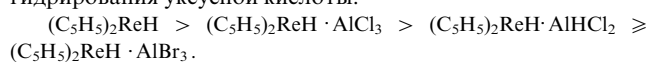
Полное гидрирование бензола на гидриде рениецена протекало при 180°C, $P_{\text{H}_2} = 100$ атм, времени реакции $\tau = 30$ мин и содержании рения 1.0% по отношению к массе бензола. И в этой реакции данный катализатор был значительно более активным, чем ReO_3 .

Конверсия этилацетата (ЭА) в процессе гидрирования при 200°C, $P_{\text{H}_2} = 100$ атм и $\tau = 3$ ч достигала 60%, при этом

в катализате накапливалось ~49% EtOH. На Re_2O_7 в сравнимых условиях общая конверсия ЭА в EtOH была в 2 раза меньше. Следует отметить, что сульфиды платины и палладия не обладают гидрирующей активностью. В работе⁶⁰ наблюдалась высокая активность Re_2O_7 в реакции восстановления ЭА: выход EtOH достигал 82% при 175°C, $P_{\text{H}_2} = 210$ атм и $\tau = 5$ ч. Однако в этих условиях образовывалось до 6% AcOH. Реакция протекает по уравнению



Значительная активность гидрида рениецена и достаточно высокая селективность реакции были отмечены при гидрировании 36%-ной уксусной кислоты.⁵⁹ При 230°C, $P_{\text{H}_2} = 120$ атм, $\tau = 3$ ч, содержании Re 1% и общей конверсии ~86% выход EtOH составил ~52%. Наряду с EtOH образовывался также ЭА. В указанных условиях гидрид рениецена распадался. Образующаяся металлическая фаза проявляла повышенную активность, так как она обладала более высокой дисперсностью, чем массивный рений. Установлен следующий ряд активности гетерометаллических комплексов на основе гидрида рениецена в реакции гидрирования уксусной кислоты:



Пентакарбонил рения, $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$, также обладает высокой гидрирующей активностью.^{61–63} Циклогексен полностью гидрировался на этом катализаторе за 15 мин при 230°C, $P_{\text{H}_2} = 50$ атм и содержании Re 1% от массы субстрата. Гидрирование бензола требовало более высокого давления водорода (100 атм). По активности в реакциях гидрирования циклогексена и бензола $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ превосходит оксиды рения⁶⁰ и незначительно уступает гидриду рениецена.⁵⁹ Однако в указанных выше условиях он подвергается распаду с образованием металлической фазы, обладающей более высокой активностью, чем компактный рений. Меньшая активность пентакарбонила рения по сравнению с гидридом рениецена объясняется тем, что часть металла остается связанной в виде карбонила. ИК-Спектроскопическое исследование показало, что в условиях гидрирования как циклогексена, так и бензола карбонил рения взаимодействует с компонентами реакционной смеси. Поэтому не исключено, что каталитически активным является не сам карбонил рения, а его неустойчивый комплекс, отличающийся от четырех известных карбонилгидридов рения — мономерного $\text{HRe}(\text{CO})_5$ и кластерных $\text{H}_3\text{Re}_3(\text{CO})_{12}$, $\text{H}_4\text{Re}_4(\text{CO})_{12}$ и $\text{HRe}_3(\text{CO})_{14}$. Из анализа ИК-спектров также следует, что в случае гидрирования бензола образуется не тот металлокарбонильный комплекс, что при гидрировании циклогексена.⁶²

Гидрирующими свойствами обладают также оксиды рения со структурой перовскита общей формулы $\text{Ba}_2\text{B}_{1/3}\square_{2/3}\text{Re}^{\text{VII}}\text{O}_6$, где B^{III} — Y и Sm, или $\text{Ba}_3\text{LaZnRe}^{\text{VII}}\text{W}\square\text{O}_{12}$ (символ $\square$ обозначает вакансию в катионной решетке).⁶⁴ Катализаторы были синтезированы в условиях твердофазной реакции по методикам, описанным в работах^{65, 66}, и идентифицированы методом рентгенофазового анализа. Гидрирование на них этилацетата проводили в статической системе (автоклав) при 280°C, $P_{\text{H}_2} = 100$ атм и $\tau = 3$ ч. Наибольшей активностью обладал катализатор $\text{Ba}_2\text{Y}_{1/3}\square_{2/3}\text{ReO}_6$: общая конверсия этилацетата составляла 35% при селективности образования этанола 83.4%. По истечении 3 ч работы катализатора продукты реакции были удалены и загружена свежая порция этилацетата. После этого конверсия этилацетата в этанол за 3 ч реакции возросла с 29.2 до 43.2%. Еще одно повторение такой же процедуры приводило к дальнейшему увеличению конверсии с 43.2 до 47.9% (селективность 86%). Рост активности, возможно, связан с разработкой образца в течение опыта благодаря восстановлению $\text{Re}(\text{VII})$. О переходе рения в низшие степени окисления в ходе реакции свидетельство-

Таблица 1. Гидрирование бензола и этилацетата на оксидах рения со структурой перовскита⁶⁷ и некоторых других рениевых катализаторах.

Катализатор	Выход C ₆ H ₁₂ из бензола, ^a %	Гидрирование этилацетата ^b					
		состав катализата, %			конверсия, %		селективность, %
		H ₂ O	EtOH	этилацетат	в EtOH	общая	
Ba _{3,6} Sr _{0,4} CoRe ₂ □O ₁₂	18						
Ba _{3,2} Sr _{0,8} CoRe ₂ □O ₁₂	20						
Ba _{2,8} Sr _{1,2} CoRe ₂ □O ₁₂	20						
Ba _{2,0} Sr _{2,0} CoRe ₂ □O ₁₂	22	3.9	6.9	89.1	6.6	10.6	60.6
Ba _{1,6} Sr _{2,4} CoRe ₂ □O ₁₂	50						
Ba _{1,2} Sr _{2,8} CoRe ₂ □O ₁₂	52	5.7	13.3	81.0	12.7	19.0	67.0
Ba _{0,4} Sr _{3,6} CoRe ₂ □O ₁₂	78						
Sr _{4,0} NiRe ₂ □O ₁₂	90	8.2	10.6	81.2	10.2	18.8	54.0
Sr _{4,0} CoRe ₂ □O ₁₂	90						
Sr _{4,0} CaRe ₂ □O ₁₂	0						
Re ₂ S ₇	3	4.0	20.9	75.1	20.0	24.9	80.3
ReO ₃	100 ^c						
Ba(ReO ₄) ₂	0						
Ba ₂ Y _{1/3} □ _{2/3} ReO ₆ ^d		4.5	30.5	65.0	29.2	35.0	83.4

Условия реакции: ^a $T = 200^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 100$ атм, $\tau = 2$ ч, 1% Re; ^b $T = 280^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 100$ атм, $\tau = 3$ ч, 2% Re; ^c $T = 240^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 100$ атм, $\tau = 4$ ч, 3% Re (данные работы⁶⁰). ^d Данные работы⁶⁴.

вало изменение окраски образца от желтой или желто-зеленой до черной. Восстановление этилацетата на Re₂O₇ протекает уже при 230°C, тогда как на описанных оксидах для этого требуется 280°C при прочих равных условиях. Возможно, гидрирующая активность обусловлена присутствием в катализаторе не только рения, но и других катионов. Можно предположить, что гидрирующая активность отчасти объясняется также образованием в условиях эксперимента восстановленного рения в высокодисперсном состоянии.

Гидрирование бензола и этилацетата было осуществлено также на оксидах рения со структурой перовскита общей формулы A₄BRe₂□O₁₂, где A = Ba или Sr, B = Co или Ni.⁶⁷ Полученные данные приведены в табл. 1.

При содержании рения 1% от бензола выход циклогексана по мере уменьшения содержания бария увеличивается с 18 до 78%.⁶⁴ Очевидно, присутствие в структуре катализатора крупных ионов бария (ионный радиус 1.36 Å) затрудняет гидрирование бензола. Из барийсодержащих катализаторов наибольшей активностью в условиях реакции (200°C, $P_{\text{H}_2} = 90$ –100 атм, содержание Re 1%) обладал образец Ba_{0,4}Sr_{3,6}CoRe₂□O₁₂, причем выход циклогексана, составляющий 78%, оставался неизменным на протяжении 6 ч. В течение последующих 16 ч выход циклогексана уменьшился до 35%. Самыми активными в реакции гидрирования бензола оказались катализаторы Sr_{4,0}CoRe₂□O₁₂ и Sr_{4,0}NiRe₂□O₁₂. При $T = 200$ –300°C, $P_{\text{H}_2} = 100$ –120 атм и $\tau = 2$ –3 ч на этих катализаторах, содержащих 1% рения, бензол гидрировался практически нацело. Каталитическая активность возрастала с увеличением потенциала ионизации катионов A (Ba < Sr) и B (Ca < Ni < Co).

Состояние поверхности образцов Sr₄CoRe₂□O₁₂ и Ba₄CaRe₂□O₁₂ до и после катализа было исследовано методом термовакуумных кривых электропроводности (ТВЭ). Образцы проявляли полупроводниковые свойства. После опыта на стронциевом образце, обладающем высокой гидрирующей активностью, наблюдались изменения поверхности, возможно, обусловленные ее восстановлением. Однако образец оставался полупроводником, т.е. восстановления до металлического или псевдометаллического состояния не происходило. Низкая удельная поверхность образца ($1.5 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) и наличие на поверхности после катализа, согласно данным РФЭС, ~12% восстановленного рения от общего его содержания позволяют предположить, что

металлический рений в основном расположен не на поверхности, а в объеме катализатора и находится в высокодисперсной форме. Вероятно, для создания активных катализаторов гидрирования со структурой перовскита необходимо восстановить рений на поверхности. Методом РФЭС показано, что в катализаторах Sr₄CoRe₂□O₁₂ и Sr₄NiRe₂□O₁₂ после реакции имеются Re⁴⁺ и Re⁶⁺, которые, возможно, входят в состав активных центров.

В реакции гидрирования этилацетата ($T = 280^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 100$ атм, $\tau = 3$ ч) перовскиты Ba₂Sr₂CoRe₂□O₁₂ и Ba_{1,2}Sr_{2,8}CoRe₂□O₁₂, содержащие по 2% Re, и Sr₄NiRe₂□O₁₂ оказались менее активными и селективными, чем Re₂S₇ и Ba₂Y_{1/3}□_{2/3}ReO₆ (см. табл. 1). Следовательно, оксиды рения со структурой перовскита проявляют разную активность в реакциях гидрирования бензольного кольца и карбонильной группы. Гидрирование последней требует более жестких условий и более чувствительно к катионному окружению оксидов рения.⁶⁴

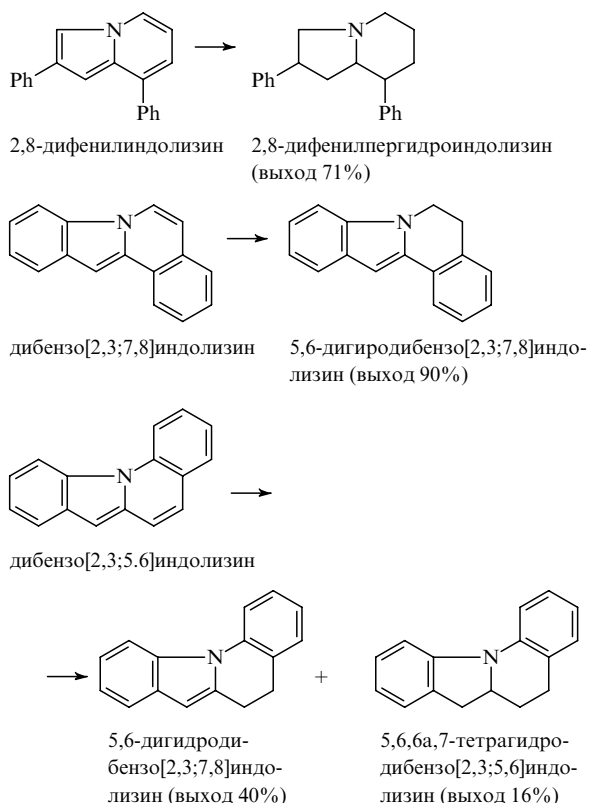
2. Селективное гидрирование N-содержащих конденсированных ароматических соединений

Гептасульфид рения проявляет специфическое действие в реакциях гидрирования и восстановительного N-алкилирования спиртами C₁–C₄ пиридина, пиколина и лутидинов.^{68–71} Он является эффективным катализатором селективного гидрирования арилзамещенных пиридинов, изохинолинов, индено[2,1a]пиридинов, бензо- и дибензоиндолизинов (реакция не затрагивает бензольного кольца), а также дигидросилаантраценов. В присутствии спиртов на Re₂S₇ одновременно с гидрированием протекает N-алкилирование. Полученные результаты обобщены в обзоре⁷².

Гидрированием соединений ряда индолизина⁷³ на Re₂S₇ ($T = 250^{\circ}\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 140$ атм, $\tau = 4$ ч) были получены новые соединения, представляющие интерес с точки зрения их биологической активности. Из 2,8-дифенилindoлизина получен 2,8-дифенилпергидроиндолизин, из бензо[2,3]индолизина — 1,2,3,4-тетрагидробензоиндолизин и 1,2,3,4,4a,5-гексагидробензо[2,3]индолизин, из дибензо[2,3,5,6]индолизина — 5,6-дигидробензо[2,3,5,6]индолизин и 5,6,6a,7-тетрагидродибензо[2,3,5,6]индолизин, из дибензо[2,3,7,8]индолизина — 5,6-дигидродибензо[2,3,7,8]индолизин и 1-бензилиден-1,2-дигидроизохинолин, из 2,3-диметил-6-этил-4-(4-нитрофенил)пиридина — 2,3-диметил-6-этил-4-(4-аминофенил)пири-

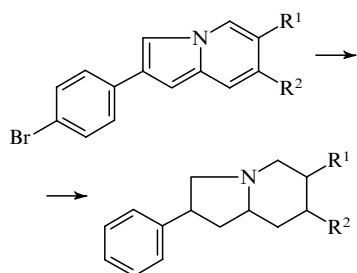
дин и 2,3-диметил-6-этил-4-(4-аминофенил)пиперидин, из 1-бензилизохинолина — 1,2-дигидро-, 1,4-дигидро- и 1,2,3,4-тетрагидроизохинолины.

Особого внимания заслуживают следующие реакции:



Пиридиновое кольцо в бензоиндолизинах гидрируется легче пиррольного. Наличие фенильных заместителей в индолизине не препятствует его полному восстановлению, в то время как алкильные заместители затрудняют гидрирование. Аннелирование пиррольного и пиридинового ядер индолизина уменьшает степень его гидрирования. Нитро-группа восстанавливается в аминогруппу.

Было изучено также гидрирование бромзамещенных 6- и 7-алкил-2-(4'-бромфенил)индолизинов⁷⁴ в присутствии Re_2S_7

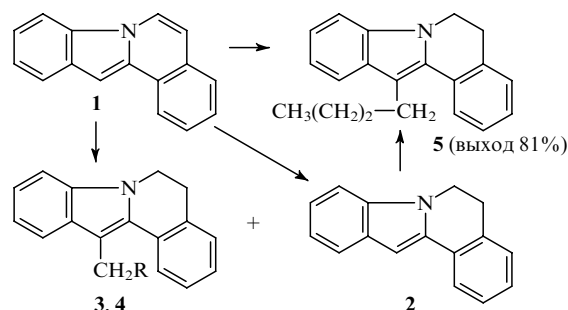


1. $\text{R}^1 = \text{Et}$, $\text{R}^2 = \text{H}$; 2. $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{Me}$; 3. $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{Et}$;
4. $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{Pr}$; 5. $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{C}_5\text{H}_{11}$.

В выбранных условиях ($T = 260^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 140$ атм, $\tau = 4$ ч) образуется смесь *транс*- и *цис*-изомеров по сочленению пирролидинового и пиперидинового колец 6- и 7-алкил-2-фенилиндолозинов, не содержащих брома. Выделенные 6- и 7-алкил-2-фенилиндолозины характеризуются *транс*-сочленением пиридинового цикла в конформации «кресло» и пирролидинового цикла в конформации «конверт». Атом азота располагается вне плоскости, проходящей через четыре атома углерода пирролидинового кольца.

Соотношение *цис*- и *транс*-изомеров в полученных соединениях составляет 1 : 1,4.

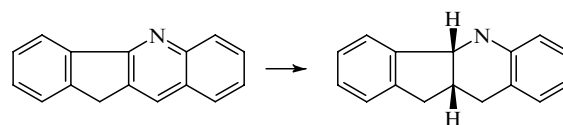
Осуществлено гидрирование в присутствии Re_2S_7 ($T = 250^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 140$ атм, $\tau = 4$ ч) индоло[2,1a]изохинолина (I) в протонных растворителях (спиртах).⁷⁵ Обнаруженное ранее⁷² N-алкилирование исходного соединения исключается из-за наличия в молекуле узлового атома азота. Вместо этого происходит алкилирование по C_{11} .⁷⁵



$\text{R} = \text{H}$ (3), CH_3 (4).

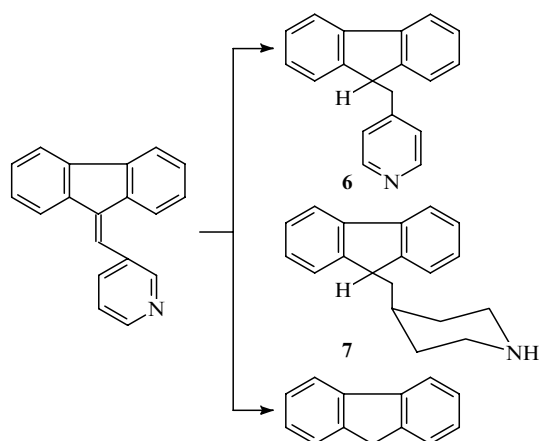
В качестве алкилирующих агентов были использованы метанол, этанол, *n*-бутанол и изопропанол. В первых двух случаях образуется смесь соединений 2, 3 и 4 с высоким общим выходом. Гидрирование в *n*-бутаноле приводит к образованию с выходом 81% только 11-бутилпроизводного 5. Если дигидропроизводное 2 подвергнуть восстановительному алкилированию *n*-бутанолом, то оно превращается с высоким выходом в 11-*n*-бутил-5,6-дигидроиндолизин (5). В присутствии Re_2S_7 в указанных выше условиях первоначально протекает гидрирование изохинолина 1 до дигидроизохинолина 2, который далее алкилируется с образованием 11-алкилпроизводных 5. Алкилирование происходит по механизму электронного замещения, выход продуктов увеличивается по мере снижения кислотности спиртов.

Гидрированием 10*H*-индено[1,2b]хинолина ($T = 250^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 140$ атм, $\tau = 4$ ч) в бензоле в присутствии Re_2S_7 был получен 5,5a,10a,11-тетрагидро-10*H*-индено[1,2b]хинолин, строение которого подтверждено данными масс- и ИК-спектроскопии, электронными спектрами поглощения, спектрами ЯМР ^{13}C и ^1H (см.⁷⁶)



цис-Сочленение инданового и тетрагидрохинолинового фрагментов, а также аксиальная ориентация протона при атоме C(5a) и экваториальная при атоме C(10a) подтверждены методами молекулярной механики с использованием программы PC MODEL.

Возможность гидрирования экзоциклической двойной связи фульвенового типа на Re_2S_7 была изучена на примерах 9-(4-пиридилметил)флуорена, 9-(4-пиридилметил)-4-азафлуорена и 9-бензилиден-4-азафлуорена.⁷⁷ Гидрирование фульвена-1 ($T = 250^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 130$ атм, $\tau = 4$ ч) протекает на 90%. Среди продуктов выделены три соединения — 9-(4-пиридилметил)флуорен (6), 9-(4-пиперидилметил)флуорен (7) и флуорен (продукт гидрогенолиза) — с выходами 33, 16 и 10% соответственно. Гидрирование происходит предпочтительно по экзоциклической двойной связи фульвенового фрагмента с образованием пиридил-9-(аза)флуоренилметанов.



IV. Каталитические свойства рения и его соединений на носителях

1. Гидрирование бензола и этилацетата

Зависимость свойств нанесенных ренийсодержащих катализаторов от природы носителя (α -, θ -, γ - Al_2O_3 , SiO_2 , $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$, MgO), концентрации металла (0.3, 0.4, 2.0, 3.7 мас.%) и природы исходных соединений рения (HReO_4 , NH_4ReO_4 , KReO_4 и $\text{Ba}(\text{ReO}_4)_2$) была исследована в работе⁷⁸. Дисперсность рения, измеренную методом термодесорбции водорода, сопоставляли с активностью нанесенных катализаторов в реакции гидрирования бензола (проточная система, $T = 200^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 27.3$ атм, $P_{\text{C}_6\text{H}_6} = 2.7$ атм). Перед началом опытов катализаторы восстанавливали в токе очищенного водорода (500°C , объемная скорость $v_{\text{об}} = 15000 \text{ ч}^{-1}$, $\tau = 4$ ч). На свежих образцах наблюдалась высокотемпературная обратимая хемосорбция H_2 , общая величина которой зависела от природы носителя, концентрации и природы исходных соединений рения, взятых для приготовления катализаторов. Обратимая хемосорбция происходила только после достижения высоких степеней восстановления рения. Если же он не полностью переходил в металлическое состояние, то водород поглощался при температурах, соответствующих температуре довосстановления. Величина хемосорбции не зависела от удельной поверхности носителя: максимальная хемосорбция наблюдалась на Re/MgO ($S = 94 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$), минимальная — на $\text{Re/Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ ($S = 370 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$). При пропитке носителя рениевой кислотой наибольшая хемосорбция H_2 наблюдалась на силикагеле, наименьшая — на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. На $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ максимальная хемосорбция водорода достигалась при использовании NH_4ReO_4 , а на SiO_2 минимальная хемосорбция наблюдалась на образце, пропитанном KReO_4 . Хемосорбция на катализаторе, полученном пропиткой оксида алюминия раствором соли NH_4ReO_4 , значительно возрастала с повышением концентрации рения от 0.3–0.4 до 2.0–3.7 мас.%, а ее дальнейшее увеличение до 7% сопровождалось менее существенным ростом хемосорбции. Активность восстановленного рения зависела от прочности связей хемосорбированного водорода и не коррелировала с удельной поверхностью металла. Были обнаружены две области термодесорбции водорода: при $70\text{--}400^\circ\text{C}$ (форма I) и при $500\text{--}800^\circ\text{C}$ (форма II). Для оценки дисперсности рения целесообразно использовать величины, характеризующие десорбцию формы I.

Активность катализаторов $\text{Re}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с содержанием рения 10.4 и 1.04 мас.%, предварительно обработанных водородом при $550\text{--}800^\circ\text{C}$ (гидрирование бензола) или $80\text{--}300^\circ\text{C}$ (гидрогенолиз бензола), не изменялась или уменьшалась с понижением температуры.⁷⁹ Низкая концентрация и высокая дисперсность рения невыгодны для обеих реакций,

особенно для гидрирования бензола. Активность низкопроцентного катализатора со средним размером частиц рения $l = 1.7\text{--}2.6$ нм в обеих реакциях была в несколько раз ниже активности высокопроцентного катализатора с $l = 3.4\text{--}4.4$ нм и порошка рения с $l = 166$ нм.⁸⁰ Активность высокопроцентных катализаторов в реакции гидрогенизации не изменялась при увеличении среднего размера частиц от 3.4 до 4.4 нм. Полученные результаты указывают на низкую активность очень мелких металлических частиц и на наличие высокоспецифических активных центров гидрогенолиза бензола. Отрицательное влияние уменьшения размера частиц металла на его активность в реакции гидрогенизации бензола наблюдалось также на палладии,⁸¹ рутении,⁸² родии⁸³ и никеле.^{84,85} Это может быть связано с усилением роли гидрогенолиза углеводородов.⁸⁶

На примере модельной реакции гидрирования этилацетата были исследованы каталитические свойства системы 5% $\text{Re}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$.⁸⁷ Основным продуктом реакции является этанол, в качестве побочных продуктов образуются диэтиловый эфир, углеводороды и вода. Изменение температуры от 190 до 250°C , давления водорода от 5 до 60 атм и мольного отношения $\text{H}_2:\text{ЭА}$ от 5 до 20 в проточной системе после 40 ч работы катализатора не влияло на его стационарную активность. Увеличение температуры с 250 до 270°C не приводило к возрастанию конверсии ЭА. Максимальное превращение ЭА в этанол при 250°C достигало 40.9% при содержании диэтилового эфира 5.3%. Было доказано, что углеводороды являются продуктами гидрогенолиза, а не дегидратации этанола. Диэтиловый эфир образуется из этанола с меньшей скоростью, чем из ЭА. В оптимальных условиях ($T = 230^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 60$ атм, $\text{H}_2:\text{ЭА} = 5$, $v_{\text{мас}} = 0.7 \text{ ч}^{-1}$) конверсия ЭА в этанол составляет 49%, а селективность 83.5%.

Природа носителя (θ -, δ -, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ или SiO_2) и условия восстановления (реакционной смесью $\text{H}_2 + \text{ЭА}$ при 230°C или водородом при 500°C) влияют на гидрирующие свойства нанесенного рениевого катализатора в реакции превращения ЭА в этанол⁸⁸ при 230°C , $P_{\text{H}_2} = 30$ атм, $\text{H}_2:\text{ЭА} = 5$ и $v_{\text{мас}} = 0.7 \text{ ч}^{-1}$. Получен следующий ряд активности: $\text{Re}/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{Re}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{Re}/\delta\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{Re}/\text{SiO}_2 \approx \text{Re}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Первый катализатор из этого ряда в 3 раза более активен, чем последний. Независимо от способа восстановления максимальная селективность гидрирования ЭА в этанол достигается на образце $\text{Re}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Диэтиловый эфир в измеряемых количествах образуется только на катализаторах $\text{Re}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Re}/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Его формированию значительно способствует обработка водородом. На $\text{Re}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ выход диэтилового эфира в 1.5 раза выше выхода этанола. После предварительной обработки смесью $\text{H}_2 + \text{ЭА}$ при 230°C углеводороды $\text{C}_1\text{--C}_4$ образуются на всех катализаторах (максимальный выход — на $\text{Re}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, минимальный — на $\text{Re}/\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$). Предварительная обработка водородом при 500°C вызывает резкое уменьшение конверсии ЭА в углеводороды на катализаторах $\text{Re}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\text{Re}/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$, на остальных образцах выход углеводородов, как и селективность их образования, меняется незначительно. Рений(VII), нанесенный на SiO_2 и $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (но не на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$), полностью восстанавливается водородом при 500°C . Дисперсность металла уменьшается в ряду $\text{Re}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{Re}/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{Re}/\text{SiO}_2$. В той же последовательности снижается температура максимума десорбции водорода ($200\text{--}300^\circ\text{C}$), способного принимать участие в гидрировании.⁷⁸ Максимальную активность катализатора $\text{Re}/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ можно объяснить более высокой дисперсностью в нем рения по сравнению с Re/SiO_2 и большей степенью восстановления металла по сравнению с $\text{Re}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Активность катализаторов после предварительной обработки реакционной смесью, как правило, выше, чем после обработки водородом. Особенно заметно это проявляется в случае катализатора $\text{Re}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, в котором рений сильно взаимодействует с носителем и соответственно труд-

нее восстанавливается.⁴⁷ Вероятно, смесь $H_2 + ЭА$ при 230°C более эффективно восстанавливает нанесенный $Re(VII)$, чем чистый водород при 500°C.⁸⁷ Полученные кинетические данные позволяют предположить возможность образования диэтилового эфира непосредственно из этилацетата.

Диэтиловый эфир формируется с участием кислотных центров поверхности $\gamma-Al_2O_3$, на которых, возможно, частично образуются углеводороды C_2 . Отсутствие кислотных центров на поверхности носителей катализаторов Re/SiO_2 и $Re/\alpha-Al_2O_3$ способствует тому, что они проявляют более высокую селективность, но меньшую гидрирующую активность, чем $Re/\theta-Al_2O_3$.^{88,89}

Для выявления взаимосвязи каталитических свойств и состояния рения в образцах, содержащих 0.5% Re на γ -, θ - и $\alpha-Al_2O_3$, было проведено сопоставление кинетических данных для реакции гидрирования этилацетата ($T = 230^\circ C$, $P_{H_2} = 30$ атм, $H_2:ЭА = 5$) с результатами исследования хемосорбции монооксида углерода ИК-спектроскопическим методом.⁹⁰ Сравнение данных, полученных до и после проведения реакции, позволило сделать предположение о существовании на поверхности катализатора металлического рения в двух основных состояниях — Re_x^0 и Re_y^0 , отличающихся по дисперсности, характеру взаимодействия с носителем и способности к зауглероживанию. На Re_x^0 этилацетат превращается в этанол и углеводороды, а на Re_y^0 — в этанол и диэтиловый эфир. В образцах на основе $\gamma-Al_2O_3$ присутствует также ионная форма Re^{n+} , на которой ЭА гидрируется только до диэтилового эфира. Количественное соотношение между различными состояниями рения определяет их активность и селективность в процессах превращения ЭА. Изложенные представления о природе действия алюморениевых катализаторов гидрирования ЭА являются в известной мере упрощенными. Однако найденные закономерности могут оказаться полезными для разработки более селективных рениевых катализаторов гидрирования сложных эфиров карбоновых кислот.

Добавки оксидов основной природы — лития или РЗЭ — влияют на свойства катализатора 2% $Re/\gamma-Al_2O_3$ в реакции гидрирования ЭА.⁹¹ Известно, что такие добавки снижают кислотные функции носителя в катализаторах дегидрирования алканов и циклоалканов $Pt/\gamma-Al_2O_3$ и $Pd/\gamma-Al_2O_3$.^{92,93} Добавка 1% лития к алюморениевому катализатору приводит к подавлению льюисовских центров носителя $\gamma-Al_2O_3$, в результате чего селективность гидрирования ЭА возрастает до 78–81% и диэтиловый эфир практически не образуется. Однако одновременно снижаются гидрирующая активность катализатора и его стабильность (табл. 2).

Введение от 5 до 7% РЗЭ сопровождается незначительным уменьшением гидрирующей активности алюморениевого катализатора, тогда как выход диэтилового эфира падает с 10.4 до 1.7 и 0.6% соответственно. При этом повышается селективность образования этанола. Наиболь-

шую гидрирующую активность и селективность проявил катализатор состава $Re - 2, РЗЭ - 7, \gamma-Al_2O_3 - 91$ мас. %: при общей конверсии 31.2% селективность образования этанола составила 81.4%, диэтилового эфира — 0.6% и углеводородов — 16%. По-видимому, образование углеводородов не имеет отношения к кислотным центрам $\gamma-Al_2O_3$.

2. Гидрирование галогенсодержащих соединений

В последнее время рениевые катализаторы стали применять для гидрирования галогенсодержащих соединений. В патентной литературе в качестве катализаторов этих процессов упоминается большое число различных элементов: благородные металлы платиновой группы, элементы VII и VIII групп, в том числе рений, некоторые элементы II, IV и V групп, нанесенные на уголь. Из четыреххлористого углерода в проточной системе можно получить $CHCl_3$ и CH_2Cl_2 , причем общая конверсия CCl_4 составляет 80%.^{94,95} Для гидрирования галогенсодержащих углеводородов применяют катализатор, содержащий $\geq 15\%$ Cr на TiO_2 и пропитанный $\geq 1\%$ Pt , Pd , Rh , Ru и Os , Re или Ir .⁹⁶ В присутствии металлических катализаторов — Re , Co , Ni , Ru , Pd , Os , Ir или Pt на угле — гидрируют фторуглеводороды.⁹⁷ В частности, из CF_3CCl_2F получают CF_3CHClF и CF_3CH_2F с селективностью 11 и 87% соответственно при общей степени превращения 52.9%. Имеются сведения об использовании рения для синтеза 4-алкил-2-фторциклогексанолов.⁹⁸

3. Гидрирование смесей кислородсодержащих соединений

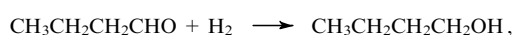
Как известно, высшие спирты находят широкое применение в производстве смазочных масел, высококачественных моющих средств, пластификаторов и т.д. В связи с этим особый интерес представляет процесс прямого гидрирования фракции $C_{10}-C_{16}$ синтетических жирных кислот в соответствующие спирты при $T = 325-375^\circ C$ и $P_{H_2} = 300-500$ атм на меднохромовых и цинкхромовых катализаторах. Однако алюморенийсульфидный катализатор с содержанием рения 1.5% обладает более высокой гидрирующей активностью, чем промышленные оксидные катализаторы.⁹⁹ При 250°C $P_{H_2} = 250$ атм и $v = 0.13$ ч⁻¹ степень превращения фракции $C_{10}-C_{16}$ синтетических жирных кислот в соответствующие высшие спирты даже после 750 ч работы рениевого катализатора составляла $\sim 80\%$. Гидрирующая способность оксидного катализатора снижается до этого уровня уже после 60 ч работы. Алюморенийсульфидные катализаторы, содержащие 5–8% рения, не только более стабильны, но и обладают большей производительностью, чем оксидные катализаторы.

Таблица 2. Влияние добавок лития и РЗЭ на свойства катализаторов 2% $Re/\gamma-Al_2O_3$ в реакции гидрирования этилацетата ($T = 230^\circ C$, $P_{H_2} = 30$ атм, $v_{\text{мас}} = 0.72$ ч⁻¹, $H_2:ЭА = 5$, $\tau = 4$ ч).⁹¹

Добавка	Концентрация добавки		Выход продукта, мас. %					Селективность, мас. %	
	мас. %	мг-экв · г ⁻¹	C_2H_5OH	$(C_2H_5)_2O$	C_1-C_4	кокс + потери	всего	C_2H_5OH	C_1-C_4
Нет ^a	—	—	34.6	6.0	8.7	0.4	49.7	69.8	17.5
	—	—	29.1	10.4	6.8	0.2	46.5	62.6	14.6
Li	0.5	0.72	23.1	1.6	4.7	0.3	29.7	77.8	15.6
	1.0	1.44	21.4	Следы	4.5	0.4	26.3	81.4	17.1
	2.0	2.88	15.1	»	3.3	0.8	19.1	78.6	17.2
РЗЭ ^b	5.0	0.69	24.2	1.7	5.4	0.8	32.5	75.7	16.6
	7.0	0.99	25.4	0.6	5.0	0.2	31.2	81.4	16.0
	14.0	1.95	15.9	Следы	2.9	—	18.8	84.6	15.4

^a Содержание Re в катализаторе 5 мас. %. ^b Состав, мас. %: $La_2O_3 - 28$, $CeO_2 - 49$, $Na_2O_3 - 18$, $Pr_2O_3 - 5$.

Заслуживают внимания результаты, полученные при использовании нанесенных рениевых катализаторов в реакциях гидрирования продуктов гидроформилирования пропилена^{63, 100} с образованием в основном альдегида. В качестве побочных продуктов в зависимости от условий реакции образуются изомасляный альдегид, а также (в количествах от 10 до 20%) простые и сложные эфиры, ацетали, альдоли и другие кислородсодержащие соединения. Обычно гидрирование масляного альдегида проводят при $T = 120\text{--}320^\circ\text{C}$ и $P_{\text{H}_2} = 250\text{--}300$ атм в присутствии катализаторов, содержащих Co, W, Ni, Zr, Mo, Cu и другие элементы в металлической, оксидной или сульфидной формах. Нанесенные никелевые и кобальтовые катализаторы, разработанные различными иностранными фирмами, содержат не менее 30–60% металла. Процесс гидрирования продуктов гидроформилирования не сводится лишь к восстановлению карбонильной группы до гидроксильной, однако, поскольку основную роль играет превращение



эффективные катализаторы и оптимальные условия подбирают прежде всего именно для этой реакции. При проведении ее на катализаторе 7% Re/ γ - Al_2O_3 , обработанном сероводородом, при $T = 120^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 300$ атм и $v = 4\text{ ч}^{-1}$ содержание масляного альдегида в реакционной смеси постепенно снижалось с 37 до 2.3%, причем производительность процесса была достаточно высокой.¹⁰⁰ Повышение температуры до $140\text{--}160^\circ\text{C}$ позволило достичь высокой степени гидрирования (98.7%) при больших скоростях подачи, вплоть до 8.0 ч^{-1} . Наибольшая производительность ($3219\text{ г} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$) была получена при 180°C и $v = 10.5\text{ ч}^{-1}$. Остаточное содержание масляного альдегида составляло 0.5%, и в катализате кроме бутилового спирта практически не было кислородсодержащих соединений. Катализатор сохранял свою высокую гидрирующую активность на протяжении пяти месяцев. При $T = 120\text{--}160^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 300$ атм и $v = 4\text{--}5\text{ ч}^{-1}$ степень превращения масляного альдегида в бутиловый спирт сохранялась на уровне 99–100%.

Значительной активностью обладает и биметаллический катализатор (5% Ni, 1% Re)/ Al_2O_3 , обработанный сероводородом. Введение рения в известные никелевые катализаторы гидрирования позволяет снизить его содержание в 6–10 раз.

Катализатор (2% Re, 7% P3Э)/ γ - Al_2O_3 по глубине гидрирования бутиловых эфиров синтетических жирных кислот $\text{C}_7\text{--}\text{C}_9$ превосходит промышленный меднохромовый катализатор ГИПХ-105 (проточная установка, $T = 210\text{--}218^\circ\text{C}$, $v = 0.40\text{--}0.45\text{ ч}^{-1}$, $P_{\text{H}_2} = 300$ атм, расход водорода $900\text{ л} \cdot \text{ч}^{-1}$).⁹¹ На рениевом катализаторе протекает количественная конверсия эфиров в спирты, которая практически не изменяется на протяжении 450 ч непрерывной работы. Этот катализатор обладает также более высокой производительностью ($306\text{--}427\text{ г} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$), чем промышленный катализатор гидрирования ГИПХ-105 ($210\text{--}259\text{ г} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$).

4. Гидрирование других органических соединений

Гидрирование соединений типа $\text{RCOO}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ в $\text{RCOO}(\text{CH}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$ ($R = \text{алкил}$, $n = 8\text{--}16$)¹⁰¹ и карбоновых кислот в ароматические спирты проводят в автоклаве в присутствии Ru или катализаторов Re/ Al_2O_3 .¹⁰² На катализаторах, содержащих нанесенные на кобальт Ru, Ph, Pd, Pt или Re, можно гидрировать карбоновые кислоты или сложные эфиры.¹⁰³ Лактоны получают гидрированием дикарбоновых кислот (насыщенных и ненасыщенных) и ангидридов в присутствии нанесенного на оксид циркония или углерод Ni-катализатора с добавками благородных металлов VIII группы и рения.^{104–106} Так, при гидрировании янтарного ангидрида в присутствии тетрагидрофурана на катализа-

торе (10% Ni, 0.9% Pd, 0.6% Re)/ ZrO_2 (удельная поверхность $98\text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$) в автоклаве при $P_{\text{H}_2} = 50$ атм, $T = 200^\circ\text{C}$ и $\tau = 3\text{ ч}$ был получен γ -бутиролактон с выходом 84.9%.^{104–106}

Винилоксиран гидрируется в 1,2-бутиленоксид в присутствии катализатора, содержащего Pd и Re на BaSO_4 , ZrO_2 или TiO_2 .¹⁰⁷

Нанесенные металлы VIII группы и различные соединения рения (Bu_4ReO_4 , $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$, Bu_4NReO_4 и др.) применяют для получения бутандиола-1,4 гидрированием γ -бутиролактона, малеинового или янтарного ангидридов или соответствующих кислот.^{108–111} Например, из лактона в автоклаве в присутствии цеолитов щелочного типа или воды на Pd/C и Bu_4NReO_4 при $T = 180^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 50$ атм и $\tau = 16\text{ ч}$ получают бутандиол-1,4 с выходом 66.0%.¹⁰⁸ Реакцию проводят в среде Et_3N в диметоксизтане, в отсутствие Et_3N выход составляет 43.2%. Еще более высокий выход (72.5%) достигается в присутствии Pd/C и $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ в этаноле при $T = 180^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 100$ атм и $\tau = 16\text{ ч}$.¹⁰⁹ Из янтарного ангидрида или янтарной кислоты в присутствии Ru/C, $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ и цеолита 3A или воды в диметоксизтане ($T = 160^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 100$ атм, $\tau = 16\text{ ч}$) бутандиол-1,4 образуется с выходом 70.0%. В отсутствие цеолита реакция не протекает.¹¹⁰ В подобных условиях на Pt/C и Bu_4ReO_4 в Me_3COH при 180°C из янтарного или малеинового ангидрида в автоклаве был получен бутандиол-1,4 с выходом 88.8%.¹¹¹

Гидрированием малеинового ангидрида ($T = 250^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 140$ атм) на катализаторе (Co, Pd, Re)/C получают тетрагидрофуран с селективностью 90–92%.¹¹² На катализаторе, содержащем рений, металлы VIII группы и кислотные компоненты (минеральные или органические кислоты), нанесенные на оксид металла или цеолит, тетрагидрофуран можно получить гидрированием не только малеинового ангидрида, но также янтарного ангидрида или γ -бутиролактона.¹¹³

В патенте¹¹⁴ описан процесс получения γ -бутиролактона из воды и 2,3- или 2,5-дигидрофуранов в присутствии или в отсутствие водорода на катализаторах гидрирования, в том числе на рениевом, при повышенной температуре. При гидрировании 2,5-дигидрофурана с водой на катализаторе 6% Re/ TiO_2 ($T = 154^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 120$ атм) в одну стадию образуется смесь, содержащая 85% бутандиола-1,4, 6% тетрагидрофурана, 3% γ -бутиролактона, 1% 4-гидроксипропанола и 5% пропанола при 100%-ной конверсии.¹¹⁵

На катализаторе, содержащем Re, Sn и соединения Al, Si или Ti, в органическом растворителе было осуществлено восстановление олеиновой кислоты в 9-октадецен-1-ол (*цис*- и *транс*-изомеры) со значительным выходом.^{116, 117} Реакцию проводили в автоклаве при $T = 250^\circ\text{C}$ и $P_{\text{H}_2} = 56$ атм.

Новый биметаллический ренийоловянный катализатор для восстановления олеиновой кислоты с удовлетворительным выходом в 9-октадецен-1-ол в мягких условиях предложен в работе¹¹⁸. Катализатор получали нанесением NH_4ReO_4 и SnCl_2 на Al_2O_3 . Его активность и селективность зависела от типа носителя, природы исходных соединений, мольного отношения металлов, условий активации и самой реакции.

Гидрирование неокрбоновых кислот приводит к образованию неоспиртов. Например, соответствующий спирт был получен¹¹⁹ из 30%-ного раствора пивалиновой кислоты в диоксане в проточной системе на катализаторе, содержащем 4.8% Re и 0.5% Pd на угле, при $T = 230^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 300$ атм и $v = 0.15\text{ ч}^{-1}$. Селективность реакции достигала 97% при конверсии 100%.

Влияние металлических промоторов (Sn, Ge, Re) и различных основных добавок на свойства катализаторов Pt/ SiO_2 были исследованы на примере алкилирования стерически блокированных анилинов в паровой фазе с образованием моно-N-алкиланилинов. Реакция протекала с высокой селективностью и активностью.¹²⁰ Дважды промотирован-

ные катализаторы Pt/SiO₂ ускоряют реакцию *орто*-замещенных анилинов с первичными и вторичными спиртами. Этим они отличаются от меднохромовых катализаторов, которые позволяют осуществлять N-алкилирование только первичными спиртами. Катализатор должен обладать способностью активировать три стадии: дегидрогенизацию спирта, конденсацию анилина с образованием карбонильных соединений и гидрогенизацию образующегося имина в конечный продукт — N-алкиланилин. При осуществлении реакции в паровой фазе наиболее трудной является стадия гидрогенизации.

Каталитическим гидрированием 5-циано-3,5,5-триалкилциклогексана в метаноле на (Co, Re, Mo)-катализаторе в жидкой фазе в присутствии аммиака при 120°C и 80 атм можно получить с выходом 78.5% 3-аминометил-3,5,5-триалкилциклогексилламин, применяемый для изготовления уретановых эластомеров.¹²¹ Диэтилентриамин и пиперазин в массовом отношении 15 : 62 образуются в результате гидрирования этилендиамина на катализаторе следующего состава, мас. %: 6.2 Ni, 4.4 Re и 1.8 B.¹²² Реакцию проводят в жидкой фазе при скоростях потока этилендиамина 10.64 и водорода 9.82 г·моль⁻¹·ч⁻¹·кг⁻¹ и P_{H₂} = 36 атм. Время реакции при 138.2°C составляет 705 ч, конверсия этилендиамина 6.60%.

В работах^{123–125} исследовано влияние рения на свойства катализатора Pd/C в процессах гидрирования *о*-, *м*- и *п*-нитробензойных кислот в водной среде при 70°C. Такие катализаторы устойчивы к отравлению S-содержащими примесями в реакционных растворах.¹²³

На катализаторе (Pd, Re)/Al₂O₃ реакционная способность нитробензойных кислот уменьшается в ряду *пара* > *орто* > *мета*.¹²⁴ Присутствие рения, а также текстура Al₂O₃ влияют на состояние палладия и активность биметаллических катализаторов, содержащих 4.0–4.5% Pd и 0.9–1.0% Re, в реакции гидрирования *м*-нитробензойной кислоты, которая намного труднее подвергается превращению, чем *о*- и *п*-нитробензойные кислоты.¹²⁵ Текстуру γ-Al₂O₃ изменяли с помощью гидротермальной обработки. Гидрирование проводили в водных растворах с концентрацией кислоты 2.4·10⁻²–1.3·10⁻¹ моль·л⁻¹ при T = 70–90°C, P_{H₂} = 5–10 атм и молярном отношении *м*-нитробензойной кислоты к Pd, равном 2000. Добавка рения к алюмопалладиевому катализатору повышает выход *м*-аминобензойной кислоты за 30 мин реакции с 70 до 91%, а селективность процесса с 88 до 93%. В качестве побочного продукта образуется *м*-азоксикарбоновая кислота. Введение рения препятствует спеканию частиц палладия, за счет этого повышается степень его дисперсности.¹²⁶ Гидротермальная обработка Al₂O₃ изменяет макроструктуру носителя, позволяет оптимизировать соотношение Pd/Re на поверхности, увеличивает содержание палладиеворениевых группировок, которые, подобно (Pd, Re)-кластерам,¹²⁷ проявляют значительную каталитическую активность. Таким образом, более высокая активность и селективность биметаллических систем по сравнению с катализатором без добавки рения обусловлена увеличением дисперсности и термостабильности палладия. Благодаря изменению макроструктуры носителя при гидротермальной обработке отношение Pd/Re на поверхности катализатора уменьшается с 4 : 1 до 1 : 1.

5. Дегидрирование углеводородов

На нанесенных ренийсодержащих катализаторах было осуществлено дегидрирование *н*-додекана^{128–130} и циклогексана.¹³¹ Сравнение активности катализаторов 0.5% Re/Al₂O₃ и 0.5% Pt/Al₂O₃ в дегидрировании *н*-додекана (T = 480°C, P_{H₂} = 2.5 атм, ν_{об} = 50 ч⁻¹, C₁₂H₂₆ : H₂ = 8) показало, что выход моноолефинов на первом из них равняется 18.6, а на втором — 12.1%. Селективность образования *н*-моноолефинов при конверсиях 23.2 и

24.8% составила 80 и 49% соответственно. Однако в результате контакта с воздухом после восстановления рениевого катализатора при 900°C и охлаждения его в водороде до 20°C выход моноолефинов снижался с 9.8 до 4.4%. Было обнаружено, что предварительная обработка водородом при 700–900°C влияет на активность алюморениевого катализатора.^{128, 129}

Аналогичный эффект, вызванный предварительной высокотемпературной обработкой водородом (900°C, 3 ч), наблюдался и при использовании катализатора 0.25% Re/Al₂O₃. После обработки при 600°C селективность образования моноолефинов падала с 91 до 84%, а их выход — с ~16 до ~15%. Снижение концентрации рения до 0.1% и предварительная обработка водородом при температурах от 700 до 900°C увеличивали дегидрирующую и уменьшали изомеризующую и крекирующую активности при повышении селективности. Селективность образования моноолефинов на катализаторах с содержанием Re 0.2 и 0.5% также возрастала после предварительного прокалывания носителя (Al₂O₃) на воздухе при 900°C.¹²⁷

Положительный эффект оказывала и предварительная обработка водородом биметаллического катализатора (0.2 Re, 0.2% Pb)/Al₂O₃ при 700–900°C, а не при обычной температуре 500°C.¹²⁸ Выход *н*-моноолефинов из *н*-додекана после обработки водородом при 500°C и 700–900°C составил соответственно 5.4 до 12.4%, а производительность катализатора — 2.5 и 8.3 г *н*-моноолефинов на 1 г катализатора в час. Селективность в обоих случаях сохранялась на высоком уровне (93%).

Железо положительно влияет на дегидрирующую активность алюморениевого катализатора.¹³⁰ Наибольшую активность в дегидрировании *н*-декана и *н*-додекана (T = 480°C, P_{H₂} = 2–2.5 атм, ν_{об} = 35–80 ч⁻¹, молярное отношение углеводород : водород равно 8) проявил катализатор, полученный нанесением NH₄ReO₄ на предварительно прокаленную на воздухе систему Fe(NO₃)₃/Al₂O₃. Конверсию *н*-додекана можно повысить в 2.5–3 раза, если катализатор предварительно обработать водородом при 500–800°C. Активность полученного катализатора выше активности образца (Pt, Re)/Al₂O₃, приготовленного аналогичным способом и восстановленного водородом при обычно используемой температуре 500°C. Зависимость активности катализатора от температуры предварительной обработки его водородом в диапазоне от 500 до 900°C проходит через минимум в области 600–700°C.

Промотирующее действие железа на рений проявляется при невысоких содержаниях Fe. При концентрации железа 3 ат. % конверсия *н*-додекана возрастает в 1.7–2.0 раза, если предварительную активацию образца водородом проводить не при 500, а при 900°C. Однако при содержании железа 5 ат. % и температуре восстановления выше 700°C промотирующий эффект исчезает. Наибольшая конверсия достигается, если содержание рения равно 0.25 мас. %.

Модифицирование железом позволяет снизить на 150–200°C температуру, при которой достигается такая же эффективность превращения *н*-алканов, как на монометаллическом образце Re/Al₂O₃. Авторы работы¹²⁸ полагают, что для преодоления сверхсильного взаимодействия металла, активирующего C–H-связи алканов, и носителя необходимо восстановление металла до нульвалентного состояния. Формированию активных центров Re⁰ на поверхности Al₂O₃ благоприятствует восстановление при температуре выше 700°C, а в случае биметаллических контактов — нанесение соединения активного металла (пропиткой NH₄ReO₄) на предварительно термоокисленный модифицированный носитель Fe/Al₂O₃.

С помощью анализа ИК-спектров диффузного отражения адсорбированного CO было изучено состояние рения в катализаторе 0.25% Re/Al₂O₃, восстановленном водородом при 500–900°C.¹³¹ На поверхности наряду с ионными фор-

мами рения (степени окисления +1 и +4) присутствует высокодисперсная (возможно, двухмерная) металлическая фаза, электронодонорная способность которой понижена в результате сильного взаимодействия металл–носитель. Адсорбированный на таком металле в линейной форме СО удаляется вакуумированием уже при 20°C. Количество высокодисперсной металлической фазы на поверхности носителя монотонно увеличивается по мере роста температуры активации. Активность катализатора в реакции дегидрирования *n*-додекана изменяется симбатно с концентрацией электронодефицитной высокодисперсной металлической фазы. На основании этого был сделан вывод, что формирующийся в процессе высокотемпературной обработки в токе водорода высокодисперсный Re^0 является предшественником каталитически активных центров реакции дегидрирования алканов.

Дегидрирование циклогексана в бензол ($T = 350^\circ\text{C}$, $\nu = 0.5 \text{ ч}^{-1}$) на рениевом катализаторе, в котором в качестве носителя использован сибунит — гранулированный пироуглерод (насыпная масса $0.6 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$, $S_{\text{уд}}(\text{по } \text{N}_2) = 680 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$, $S_{\text{уд}}(\text{по фенолу}) = 230 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$), протекает с более высокой скоростью, чем на катализаторе, полученном нанесением рения на γ - и θ - Al_2O_3 .¹³² На катализаторах, содержащих 2% Re, нанесенного на сибунит, γ - Al_2O_3 и θ - Al_2O_3 , общая конверсия циклогексана в бензол составила 32.4, 15.2 и 9.7 мас.% соответственно. Селективность катализаторов при 350°C снижалась в ряду $\text{Re}/\theta\text{-Al}_2\text{O}_3 > \text{Re}/\text{сибунит} > \text{Re}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. При повышении температуры реакции до 400°C селективность образования бензола на тех же образцах составила соответственно 37.9, 42.4 и 16.8%. Как видно, катализатор Re/сибунит более чувствителен к повышению температуры, чем катализаторы на оксиде алюминия. Дегидрирующая активность катализатора 2% Re/сибунит, приготовленного с использованием HReO_4 , в 1.3 раза выше, чем при использовании NH_4ReO_4 . Это связывают с более легким восстановлением $\text{Re}(\text{VII})$, образованного из рениевой кислоты. В отличие от ренийоксидных катализаторов, в ренийуглеродной системе отсутствует сильное взаимодействие металла с носителем. На дегидрирующую активность катализаторов влияет окислительная обработка носителя азотной и щавелевой кислотами. После обработки в течение 1 ч 13%-ной азотной кислотой селективность катализатора 2% Re/сибунит ($T = 400^\circ\text{C}$, $\nu = 0.5 \text{ ч}^{-1}$) возросла с 35.2 до 61.7%. Возможно, это объясняется уменьшением размера частиц восстановленного рения. Предварительное добавление к носителю щавелевой кислоты сильнее влияет на сибунитный, чем на θ -алюмооксидный катализатор. Селективность превращения циклогексана в бензол на катализаторе 2% Re/сибунит при общей конверсии 40% возросла с 42.2 до 51.1%, т.е. в 1.35 раза, тогда как на катализаторе 2% Re/ θ - Al_2O_3 — с 50.5 до 61.2%, т.е. в 1.2 раза.

6. Реакции с участием СО, СО₂ и Н₂O

Нанесенные ренийсодержащие катализаторы были использованы также в реакции гидрогенизации СО₂ в метанол,¹³³ которая может протекать через промежуточное образование СО. Скорость гидрогенизации СО на катализаторе Re/ZrO₂ выше, чем на Re/CeO₂. Для выяснения механизма реакции были изучены превращения муравьиной кислоты и формальдегида в присутствии водорода с применением меченого ¹³C. Было показано, что поверхностный формальдегид участвует в стадии образования метанола.

В отличие от катализаторов Co/SiO₂ и Re/SiO₂ комбинированный катализатор (Co, Re)/SiO₂ активен в гидрогенизации СО до этанола и углеводов.¹³⁴ Введение в биметаллическую систему стронция уменьшает выход углеводов и повышает селективность образования спирта с 10 до 25%. Физическими методами было показано, что стронций контролирует восстановление Co^{2+} в Co^0 и основ-

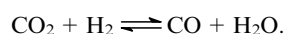
ные активные центры катализатора содержат высокодисперсный металлический Со. Рений способствует восстановлению Co^{2+} в Co^0 . Катализатор (Co, Re, Sr)/SiO₂ готовили с применением ацетата кобальта. Если для приготовления образца использовать $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ или CoCl_2 , то рений не оказывает модифицирующего действия на реакцию гидрирования СО в метанол.¹³⁵ Применение CoCl_2 особенно отрицательно сказывается на образовании метанола. Рений промотирует восстановление Co^{2+} до металла, облегчая спилlover водорода.

Добавление промоторов (Re, Ru, Ir, Rh, Pt или Os) к катализатору Co/SiO₂, полученному из $\text{Co}_2(\text{CO})_8$, не изменяло его активности в реакции гидрогенизации СО.¹³⁶

Рениевые катализаторы пытались использовать для частичного окисления метана кислородом в синтез-газ ($T = 1000^\circ\text{C}$, $\nu = 100000 \text{ ч}^{-1}$), однако они быстро дезактивировались в результате улетучивания металла в виде оксидов.¹³⁷ Рений наряду с другими металлами (Ru, Rh, Ir) применяли в качестве катализатора реакции метана с СО₂.¹³⁸ При 777°C конверсия метана на системе Re/ γ - Al_2O_3 достигала ~85%. Однако при более низких температурах активность рениевых катализаторов резко уменьшалась. Так, при 500°C конверсия метана составила < 5%. Авторы объясняют этот эффект каталитическим окислением поверхности металла.

На катализаторе 3% Re/ Al_2O_3 были изучены закономерности восстановления СО₂ в условиях термопрограммированной реакции.¹³⁹ Скорость реакции резко увеличивается после восстановления катализатора, а также в результате взаимодействия СО₂ с углеродными фрагментами при добавлении 1–2% водорода. Было высказано предположение о промежуточном образовании в этом процессе формиата и об инициирующем действии водорода. При больших концентрациях водорода в смеси СО₂ + Н₂ превращение диоксида углерода приводит к образованию СО и СН₄. Добавление муравьиной кислоты в реакционную смесь увеличивает скорость метанирования. Возможно, превращение СО₂ протекает через образование промежуточных формиатных фрагментов, минуя стадии диссоциации СО₂ и гидрирования СО. Восстановление СО₂ включает стадию образования поверхностных карбонатов.

Обнаружен эффект ускорения реакции Будуара ($\text{CO}_2 + \text{C} \rightleftharpoons 2\text{CO}$) на катализаторе 3% Re/ Al_2O_3 в присутствии малых количеств водорода,¹⁴⁰ однако менее сильный, чем на системе 8% Fe/ Al_2O_3 . В присутствии предварительно закоксованного (в реакции конверсии изобутана) катализатора 3% Re/ Al_2O_3 превращение СО₂ в режиме термопрограммированного нагрева происходило только при температурах выше 640°C, причем скорость образования СО была невелика. Добавление 1–3% водорода в поток СО₂ вызывало резкое ускорение реакции. Скорость превращения СО₂ увеличивалась в 25 раз, а температура окисления кокса снижалась на 200°C. Уменьшалась и энергия активации образования СО. Максимальная скорость образования СО достигалась при 800°C, а дальнейшее увеличение температуры приводило к снижению скорости. В условиях термопрограммированного охлаждения скорость превращения СО₂ при температурах ниже 800°C была существенно больше, чем при аналогичных температурах в режиме нагрева. Авторы объясняют этот эффект гетерогенно-цепным механизмом восстановления СО₂ рением или железом при протекании реакции Будуара. При близких концентрациях водорода и СО₂ осуществляется реакция



Предполагается, что при реализации гетерогенно-цепного механизма в качестве промежуточного комплекса образуется ReHCOO . Таким образом, более высокая реакционная способность СО₂ по сравнению с СО в реакциях гидрирова-

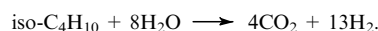
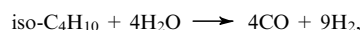
ния объясняется образованием промежуточных активных частиц, в которых облегчена диссоциация связи C—O.¹³⁹

Рений наряду с другими добавками улучшает свойства катализаторов Фишера–Тропша, содержащих 12–20% кобальта.¹⁴¹ В работе¹⁴² в катализатор, содержащий 8.7% Co и 91.3% Al₂O₃, добавляли 1.0 мас.% Pt или Re и проводили на нем гидрогенизацию CO ($T = 200^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 5$ атм, $\text{H}_2/\text{CO} = 2$ или $T = 220^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 1$ атм, $\text{H}_2/\text{CO} = 7.3$). Введение Pt или Re значительно повышало скорость реакции, отнесенную к единице массы кобальта. При этом селективность не изменялась. Возрастание скорости реакции было вызвано тем, что Pt и Re облегчают восстановление атомов Co и увеличивают их поверхностную концентрацию.

Промотирующее действие рения на кобальтовый катализатор синтеза Фишера–Тропша было изучено методами ИК-спектроскопии диффузного отражения.¹⁴³ При этом также было показано, что рений промотирует восстановление кобальта. Первоначально рений находится в поверхностном слое и, вероятнее всего, образует трикарбонил.

Нанесенные ренийсодержащие катализаторы применяют и для осуществления конверсии углеводородов с водяным паром.

Катализатор 7% Re/ γ -Al₂O₃ по активности и селективности в реакции конверсии углеводородов с водяным паром при температурах выше 600°C не уступает промышленному никельсодержащему катализатору ГИАП-3.¹⁴⁴ В этих условиях протекают реакции



Позднее теми же авторами была исследована активность катализаторов Re/ γ -Al₂O₃ с содержанием рения 3 и 7.5% в конверсии изобутана с водяным паром в присутствии каталитического яда CS₂.¹⁴⁵ Процесс проводили в установках проточного и проточно-циркуляционного типа при атмосферном давлении. На катализаторе 3% Re/ γ -Al₂O₃ при $T = 700^\circ\text{C}$, $v_{\text{об}} = 1500$ ч⁻¹ и отношении пар/изобутан, равном 12, добавление CS₂ в количестве, отвечающем содержанию серы 4 и 30 мг на 1 м³ газа, понижало суммарный выход продуктов конверсии (H₂, CO, CO₂) с 95.7 (в отсутствие серы) до 89.3 и 89.4 об.% соответственно. Введение серы в количестве 300 мг·м⁻³ приводило не только к уменьшению содержания H₂, CO и CO₂ в отходящем газе, но и к появлению углеводородов с меньшей, чем у исходного, молекулярной массой, в том числе этилена и пропилена. Увеличение содержания рения с 3 до 7.5% не повышало устойчивости катализатора к отравлению серой.

Для конверсии изобутана применяли также биметаллические катализаторы (Re, Co)/Al₂O₃ и (Re, Ni)/Al₂O₃.¹⁴⁶ Введение в катализатор 1% Re/ γ -Al₂O₃ кобальта (3%) снижало, а Ni (3%) повышало его активность и селективность в образовании H₂, CO, CO₂ и CH₄. Биметаллический катализатор, содержащий 1% Re и 3% Ni на γ -Al₂O₃, в отличие от катализатора 3% Ni/ γ -Al₂O₃, обеспечивал полное превращение изобутана уже при 500°C. Образовавшийся газ имел состав, близкий к равновесному, тогда как в присутствии промышленного катализатора ГИАП-3, как и алюмоникелевого катализатора, наблюдалось отклонение от равновесия в сторону преобладания метана. По мере роста температуры состав газа, получаемого на всех трех катализаторах, сближался.

7. Реакции окислительного дегидрирования и ацетоксилирования

В работе¹⁴⁷ была изучена реакция окислительного дегидрирования циклогексана и этилбензола на оксидных ренийсодержащих системах. Катализаторы 2% Re₂O₇/ γ -Al₂O₃ и 2% Re₂O₇/θ-Al₂O₃ в отсутствие воздуха и воды проявляли

низкую активность: конверсия циклогексана при 420°C составляла всего 0.5%, этилбензола при 500°C — 4%. В присутствии кислорода эффективность дегидрирования циклогексана была в 10–30 раз выше. При окислительном дегидрировании этилбензола без добавок водяного пара активность катализаторов увеличивалась на порядок. В течение получаса степень превращения этилбензола в стирол достигала 52% при селективности 90%, а затем сохранялась постоянной.

Модификация бинарных оксидных магнийсодержащих систем добавками Re₂O₇ увеличивает активность катализатора. Оптимальным катализатором окислительного дегидрирования этилбензола оказалась система, включающая V₂O₅ (11.2%), Re₂O₇ (1.2%) и MgO (87.6%). На этом образце степень превращения этилбензола в стирол была выше, чем на бинарных системах, и достигалось некоторое подавление процессов глубокого окисления. При избытке кислорода воздуха (мольное отношение стирол:кислород 1:1.5–2) выход стирола при 500°C составлял 70% при селективности 87–88%. Повышение температуры до 540°C приводило к значительному росту степени глубокого окисления. Добавление Re₂O₇ к бинарной оксидной V–Mg-системе, по-видимому, усиливает дегидрирующую функцию катализатора.

Газофазное окислительное ацетоксилирование пропилена в аллилацетат было осуществлено на нанесенных Pd- и Pd,Re-катализаторах.^{148, 149} Реакцию проводили при атмосферном давлении, 180°C, отношении C₃H₆:AcOH:O₂ = 2:1:0.5 и скорости подачи кислоты 2 ч⁻¹. В качестве носителей применяли высококремнистый цеолит ЦВМ (SiO₂:Al₂O₃ = 29.6),¹⁴⁸ γ -Al₂O₃ и Al₂O₃·SiO₂.¹⁴⁹ Активность катализаторов 1.5% Pd/ЦВМ и (1.5% Pd, 1.5% Re)/ЦВМ составляла 5.89·10⁻³ и 9.06·10⁻³ г·моль⁻¹·г⁻¹·ч⁻¹ при селективности 81 и 83% соответственно. Введение рения повышало активность в 1.5 раза. На активность Pd,Re-цеолитного катализатора влияли концентрация рения, последовательность его введения и состав исходного перрената (NH₄ReO₄, KReO₄, Ba(ReO₄)₂, или HReO₄). Наибольшей активностью обладал биметаллический катализатор с отношением Pd:Re = 1, приготовленный из перрената аммония. Введение 0.5–0.7% Re в катализатор 0.7% Pd/Al₂O₃·SiO₂ повышало его активность без изменения селективности (~80%). Дальнейшее увеличение концентрации рения до 1–1.5% приводило к снижению активности и селективности катализатора. Более высокая активность биметаллического катализатора, полученного в результате введения рения после восстановления палладия, по сравнению с монометаллическим палладиевым образцом может быть обусловлена взаимодействием оксидов рения с поверхностью носителя, которое зависит от степени дегидроксилирования поверхности.¹⁵⁰

V. Смешанные ренийсодержащие катализаторы

1. Превращения углеводородов

Основные реакции процесса риформинга — дегидрирование, ароматизация, изомеризация, гидрогенолиз. На примере этих реакций были изучены свойства многих ренийсодержащих катализаторов.

Биметаллические катализаторы (Pt, Re)/Al₂O₃, приготовленные осаждением, были исследованы в реакции дегидрирования пропана.¹⁵¹ Образец (Pt, Re)/Al₂O₃ оказался менее активным и селективным в отношении образования пропилена, чем (Pt, Sn)/Al₂O₃. При гидрогенолизе *n*-бутана на катализаторах Pt/Al₂O₃ образуются адсорбированные углеродные частицы, которые влияют на распределение получаемых продуктов.¹⁵² Преимущественному отравлению подвергаются центры, ответственные за разрыв централь-

ной C—C-связи. На катализаторах (Pt, Re)/Al₂O₃ адсорбции таких частиц не происходит.

Катализатор (Pt, Re)/Al₂O₃ оказался менее активным в условиях риформинга *n*-гептана, чем (Pt, Ir)/Al₂O₃, из-за крекинга, который усиливается, если восстановление образца происходит в присутствии воды.¹⁵³ Для облегчения ароматизации алканов C₆ и C₇ на Pt,Re-катализаторе риформинга и повышения селективности этой реакции рекомендовано вводить в него платину, нанесенную на L-цеолит.¹⁵⁴ Катализатор получают механическим смешением стандартного катализатора риформинга с Pt—L-цеолитом.

Ароматизация *n*-гексана в условиях риформинга с использованием катализаторов, содержащих рений и платину в отношениях 1:1 и 2:1, в работе изучена.¹⁵⁵ Водород слабо влияет на дегидроциклизацию гексана в бензол. С повышением давления селективность реакции уменьшается, что приводит к усилению изомеризации *n*-гексана. Однако это мало сказывается на активности катализаторов. Отложение кокса на обоих катализаторах уменьшается с ростом давления и мольного отношения H₂:C₆H₁₄. На катализаторе с отношением Re:Pt = 2:1 отложение кокса было намного меньше, чем на катализаторе состава 1:1.

Активность катализаторов (Pt, Re)/Al₂O₃ зависит от метода их приготовления (совместная или последовательная пропитка) и способа восстановления (прямое восстановление после отложения металла, прокаливание с последующим восстановлением).¹⁵⁶ Прокаливание значительно уменьшает взаимодействие металл—металл, о чем свидетельствуют результаты, полученные при изучении гидрогенолиза циклопентана. Сульфидирование катализаторов повышает их активность в реакции дегидроциклизации *n*-гептана.

Дегидроциклизирующая способность металлокластерных катализаторов Pt/Al₂O₃ и (Pt, Re)/Al₂O₃ была изучена на примере превращения *n*-гептана в толуол в условиях, близких к условиям риформинга (*T* = 500°C, *P*_{H₂} = 12 атм).¹⁵⁷ Платинорениевые металлокластерные катализаторы обладали более высокой селективностью и стабильностью, чем образцы, приготовленные пропиткой оксида алюминия водным раствором исходных соединений платины и рения. Карбонильные комплексы подвергались декарбонизации с образованием частиц углерода и CO₂. Повышенная активность катализаторов может быть связана с формированием на их поверхности высокодисперсных частиц углерода. Металлокластерные Pt,Re-катализаторы были более стабильными, чем аналогичные Pt-катализаторы и стандартные катализаторы риформинга (Pt, Re)/Al₂O₃.

Добавки бора и олова к катализаторам Pt/Al₂O₃ и (Pt, Re)/Al₂O₃ влияют на активность последних в реакциях дегидрогенизации циклогексана, дегидроизомеризации метилциклопентана и гидрокрекинга 2,3-диметилбутана.¹⁵⁸

Для удаления олефинов из продуктов риформинга осуществляют их селективное гидрирование на катализаторе, содержащем (мас.%) 0.05–0.15 Pt, 0.001–0.05 Cd и/или 0.01–0.1 Re, 0.01–0.1 Sb на γ-Al₂O₃.¹⁵⁹

Металлы VIII группы (Pt, Rh и Ru), нанесенные на Al₂O₃·TiO₂, проявляют высокую активность в реакциях гидрирования бензола, нафталина и бифенила при 300°C и *P*_{H₂} = 65 атм.^{160,161} Активность таких катализаторов возрастает при добавлении второго металла (Ir, Re, Pd). Биметаллические катализаторы обладают повышенной устойчивостью к отравлению серой, источником которой может быть тиофен. Активность биметаллических катализаторов на носителе TiO₂ повышается в результате диспергирования в сочетании с добавлением катионов высокой валентности, например W⁶⁺. Биметаллические катализаторы обладают на порядок более высокой гидрирующей активностью, чем обычный катализатор гидрирования (Co, Mo)/Al₂O₃.

При изучении селективного гидрирования *o*-ксилола на нанесенных на SiO₂ металлах (Pd, Ir, Pt, Ru, Os, Ni) в

сочетании с рением была обнаружена корреляция между электронной проводимостью металла и селективностью катализатора в отношении образования *цис*-продукта.¹⁶² Отмечено влияние термической обработки на активность и селективность биметаллических катализаторов.

2. Влияние хлора, серы и кокса на свойства биметаллических катализаторов

Известно, что хлор и сера являются активными модификаторами Pt,Re-нанесенных катализаторов превращения углеводородов и риформинга бензиновых фракций. Промотирование катализатора (0.3% Pt, 0.3% Re)/Al₂O₃ было исследовано с использованием методов температурно-программированного восстановления (ТПВ), анализа тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения (EXAFS), рентгеновской спектроскопии поглощения в ближней области (XANES), адсорбции кислорода и ИК-спектроскопии адсорбированного CO.^{163,164} Оказалось, что присутствие хлора способствует образованию в процессе предварительной обработки катализатора при 450°C фазы, содержащей Re⁴⁺. Эта фаза сильно взаимодействует с поверхностным слоем Al₂O₃, что препятствует образованию при восстановлении частиц сплава Pt—Re. Специфическая роль хлора при взаимодействии металла с носителем Al₂O₃ подтверждается и результатами работы.¹⁶⁵ В отсутствие хлора такое взаимодействие может быть достаточно интенсивным, однако при нанесении раствора платинохлористоводородной кислоты происходит замена поверхностных гидроксильных групп на ионы хлора и образуется стабильный металл-нанесенный комплекс.

Методами ТПВ и XANES было подтверждено, что хлорид, присутствующий на поверхности Al₂O₃, играет главную роль в образовании сплава между Pt и Re в процессе восстановления.¹⁶⁶ Рений на поверхности Al₂O₃ (предположительно в виде оксида) является мобильным. В присутствии серы активность Pt,Re-катализаторов в реакциях гидрирования—дегидрирования снижается. Необратимо адсорбированная сера связывает весь рений в виде Re₂S и ~10% платины в виде Pt₂S. При увеличении доли рения нежелательная чувствительность катализатора к сере возрастает.

Рений, особенно в виде сплава с платиной, является очень активным катализатором гидрогенолиза.¹⁶⁷ Сульфидирование может понизить активность такого катализатора до нуля, так как сера закрывает поверхность рения. Сами соединения рения с серой не способны ускорять гидрогенолиз углеводородов и действуют лишь как разбавители платины. Добавление серы повышает устойчивость платинового катализатора к дезактивации, однако адсорбированная сера быстро теряется. Введение рения влияет на селективность каталитической системы, поскольку вызывает модифицирование активных центров платины и способствует удержанию серы на поверхности. Вероятность осуществления реакций, в которых участвуют большие ансамбли атомов платины (гидрогенолиз, дегидроциклизация, изомеризация и циклизация), уменьшается по мере восстановления последних. Однако сплавление платины с рением не влияет на начальную скорость гидрогенолиза.

Малые ансамбли атомов платины, которые формируются при разбавлении платины соединениями рения с серой, устойчивы к отравлению углеродистыми отложениями, так как на поверхности катализатора отсутствует пространство для роста полимерной углеродистой структуры. Такой катализатор проявляет очень высокую устойчивость, пока сохраняется возможность высвобождения из него серы.

В работе¹⁶⁸ были изучены превращения циклогексана и *n*-гексана при 297–467°C на платиновых катализаторах, носителем для которых служила рениевая фольга с общей поверхностью 0.5–1.0 см². Поверхность подвергали сульфид-

дированию до реакции и в условиях реакции, добавляя к углеводородам тиофен. Образующийся ReS каталитически неактивен, и в системе протекают только реакции дегидро- и гидрогенизации, однако катализатор становится более устойчивым к дезактивации.

Проблемы дезактивации катализаторов риформинга (Pt, Re)/Al₂O₃ коксом и серой привлекают внимание исследователей, так как стабильность является одним из важнейших требований к промышленным катализаторам. В работе¹⁶⁹ определяли содержание остаточного кокса, отлагающегося на катализаторе (Pt, Re)/Al₂O₃ в процессе риформинга нефти в температурном диапазоне 350–650°C. Для исследования остаточного кокса применяли методы температурно-программированного окисления, рентгеновской дифракции, ИК-спектроскопии, хромато-масс-спектроскопии, ЯМР, электронной спектроскопии, ЭПР и химического анализа. После выжигания кокса при 400°C остаточные отложения характеризовались минимальным отношением Н:С и максимальной концентрацией группировок С=О. При низких температурах наиболее гидрогенизуемые и аморфные углеродные частицы сгорают первыми. При высокой температуре выгорание протекает неселективно и все отложения сгорают одновременно. В процессе сгорания кокс частично окисляется и образуются промежуточные частицы, содержащие группы С=О и С–ОН.

Эффекты покрытия рением и сульфидирования поверхности платинового катализатора риформинга были исследованы на примере превращений *n*-гексана и циклогексана на платине без носителя в условиях сверхвысокого вакуума.¹⁷⁰ В отсутствие серы степень циклизации *n*-гексана уменьшалась с ростом содержания рения. Введение серы приводило к уменьшению гидрогенолиза и увеличению циклизующей активности. Максимальная циклизующая активность сульфидированного катализатора наблюдалась, когда поверхность была покрыта монослоем рения. Подобные результаты были получены и в условиях превращений циклогексана на поверхности биметаллического Pt,Re-катализатора: после сульфидирования вклад гидрогенолиза уменьшался, а вклад дегидрирования возрастал. Максимальная степень дегидрогенизации достигалась на сульфидированном катализаторе при покрытии платины 0.5 монослоя рения.

Для изучения дезактивации катализаторов Pt/Al₂O₃ и (Pt, Re)/Al₂O₃ в процессе риформинга *n*-гептана был использован мультипроточный реактор, позволявший определять состав газовой фазы вдоль слоя катализатора и профиль отложения кокса.¹⁷¹ При низком давлении (1.05 атм) содержание кокса на Pt-катализаторе возрастало, а при высоком (12.25 атм) падало. Максимальное отложение кокса наблюдалось при промежуточном давлении. Обнаружены корреляции между покрытием поверхности коксом и образованием нафтеносов С₅, а также между изменениями во времени подачи сырья, давления и местоположением участка, на котором отлагается кокс. Нафтеносы С₅, по-видимому, являются главным источником образования кокса, дезактивирующего катализатор. Добавление рения влияет на отложение кокса и образование нафтеносов С₅. От давления, при котором происходит отложение кокса, зависит вид спектра температурно-программированного окисления (ТПО). Рост общего давления приводит к одинаковым изменениям в спектрах ТПО на Pt- и Pt,Re-катализаторах. Полученные результаты подтверждают, что рений увеличивает поверхностную концентрацию водорода на Pt,Re-катализаторе и вследствие этого понижает его дегидроциклизирующую и повышает гидроциклизирующую способность. На Pt,Re-катализаторах образуется меньше диолефинов с пятичленным кольцом, чем на Pt/Al₂O₃, поэтому катализаторы (Pt, Re)/Al₂O₃ меньше закоксовываются и более стабильны.

На примере модельной реакции дегидрогенизации циклогексана была изучена чувствительность катализаторов риформинга Pt/Al₂O₃, (Pt, Re)/Al₂O₃, (Pt, Ir)/Al₂O₃,

(Pt, Ge)/Al₂O₃ и (Pt, Sn)/Al₂O₃ к отравлению серой.¹⁷² Допустимое содержание серы в сырье при проведении реакции на указанных катализаторах уменьшалось в ряду (Pt, Ge) > (Pt, Ir) ≈ Pt ≈ (Pt, Sn) > (Pt, Re). Сероустойчивость катализаторов изменялась в ряду (Pt, Ge) > (Pt, Ir) ≈ (Pt, Re) > (Pt, Sn). Таким образом, наиболее сероустойчивым, а также допускающим наибольшее содержание серы в сырье оказался биметаллический катализатор (Pt, Ge)/Al₂O₃.

Влияние содержания рения на активность, стабильность и устойчивость катализаторов риформинга (Pt, Re)/Al₂O₃ к отравлению серой исследовалось также в работе¹⁷³. Увеличение содержания рения в предварительно осерненном катализаторе подавляло дегидроциклизацию *n*-гептана в толуол, но облегчало превращение метилциклопентана в бензол без заметного раскрытия цикла. Другим результатом повышения содержания рения было постепенное уменьшение дезактивации катализатора и накопления кокса на поверхности. Однако при высоком содержании рения катализатор становился более чувствительным к отравлению серой. Сильнее всего по сравнению с другими углеводородами подавлялась дегидроциклизация *n*-гексана. Различное поведение катализаторов с высоким и низким содержанием рения авторы объясняют синергическим действием рения и серы.

Сравнительное изучение не закоксованного и частично закоксованного сульфидированных катализаторов риформинга (Pt, Re)/Al₂O₃ в реакциях изомеризации и дегидроциклизации гексана, гептана и метилциклопентана показало, что сера способствует удалению кокса с поверхности металла.¹⁷⁴ Количество необратимо хемосорбированной серы возрастает в ряду катализаторов Pt/Al₂O₃ < (Pt, Re)/Al₂O₃ < Re/Al₂O₃. Ансамбли атомов платины в биметаллических катализаторах (Pt, Re, S)/Al₂O₃ больше по размеру и имеют менее искаженную структуру, чем в (Pt, S)/Al₂O₃.

3. Гидрирование углеводородных смесей

В 70-х годах повышенное внимание уделялось вопросам подбора эффективных катализаторов гидрирования ароматических углеводородов в керосиновых фракциях. Был реализован процесс «Юнисар» на платиновых катализаторах.¹⁷⁵ Модифицирование платиновых катализаторов рением позволяет осуществить селективное гидрирование наиболее нежелательных углеводородов, присутствующих в средних фракциях нефтей, а именно бициклических ароматических углеводородов и полизамещенных алкилбензолов. Преимуществом биметаллического катализатора перед платиновым является также его инертность по отношению к углеводородам других классов — алканам и изоалканам, особенно в отношении их гидрокрекинга.⁴

Для двухстадийного гидрирования средних фракций нефтей был разработан эффективный катализатор (1% Pd, 1% Re)/Al₂O₃, обработанный сероводородом.¹⁷⁶ Найдены оптимальные условия ($T = 250^\circ\text{C}$, $P_{\text{H}_2} = 20$ атм, $v = 1.0\text{--}1.5\text{ ч}^{-1}$, циркуляция водорода 800–1000 л на 1 л сырья), при которых превращение ароматических углеводородов составляет ~90%, а выход целевого продукта ~98%. Аналогичная конверсия ароматических углеводородов на алюмоплатиновом катализаторе достигалась лишь при 300°C и давлении водорода 40 атм.

4. Риформинг

Крупнейшим достижением в области нефтепереработки стало осуществление в 1968 г. процесса рениформинга с применением биметаллических Pt,Re-катализаторов на оксидном носителе, более активных и стабильных по сравнению с алюмоплатиновыми.¹⁹ В настоящее время продолжается усовершенствование этих каталитических систем. Применение нового метода модификации гидроксида алю-

миния позволило наносить на него сверхнизкие количества платины (0.15%) и рения (0.3%).¹⁷⁷ Этот катализатор с отношением $\text{Re}:\text{Pt} = 2:1$ обладает хорошей активностью, высокой селективностью, стабильностью, механической прочностью и легко регенерируется. Из всех известных катализаторов риформинга он содержит наименьшее количество платины.

Производительность катализатора риформинга можно повысить, добавляя цеолит типа пентасил.¹⁷⁸ Хлорированный катализатор $(\text{Pt}, \text{Re})/\text{Al}_2\text{O}_3$, смешанный с HZSM-5, проявляет повышенную активность и стабильность в реакции образования ароматических соединений из *n*-гептана. Возможный механизм реакции включает образование в качестве промежуточных карбониевых и карбеновых ионов.

На катализаторах $(\text{Pt}, \text{Re})/\text{Al}_2\text{O}_3$ были изучены зависимости выхода водорода и октанового числа (о.ч.) получаемого риформата от давления.¹⁷⁹ Выход продуктов переработки и водорода возрастал с увеличением давления от 12 до 25 атм. Значения о.ч. линейно зависели от концентрации ароматических углеводородов. При давлении 12 атм гидродеалкилирование ароматических углеводородов C_8 и выше протекало в сторону образования ксилолов и высших ароматических соединений.

Найдены условия регенерации закоксованного катализатора риформинга $(\text{Pt}, \text{Re})/\text{Al}_2\text{O}_3$ смесями озон-воздух и O_2-NO_2 .^{180, 181} Кокс удаляется озоном при низких температурах (так как при высоких температурах озон разлагается), а затем кислородом. Однако озон удаляет кокс неселективно, тогда как кислород — селективно. В первую очередь удаляется кокс, отложенный на металлических центрах катализатора.

При регенерации катализаторов риформинга, содержащих хлор- и сульфат-ионы, используют специальную процедуру «минимизации сульфидированного носителя».¹⁸² При содержании сульфата, которому соответствует концентрация серы выше 0.08–0.1%, скорость дезактивации вследствие образования кокса увеличивается. Усиление процесса коксообразования является результатом, во-первых, блокады льюисовских кислотных центров оксида алюминия сульфат-ионами; во-вторых, чрезмерного сульфидирования частиц металла сероводородом, образующимся при восстановлении сульфидированного катализатора водородом.

Биметаллический Pt,Re-катализатор риформинга марки IP-IPCL (Индия) проявил высокую активность, селективность, стабильность и способность к регенерации при испытаниях на пилотной установке для получения моторного топлива.¹⁸³ Первый цикл испытаний был прерван после 13 опытов из-за отложения серы. Во втором цикле каталитическая активность была низкой, а дезактивация очень быстрой из-за сульфуризации катализатора в ходе первой регенерации. Поэтому для второй регенерации применяли специальную технологию, включающую удаление сульфата водородом при 490–510°C и давлении 5–7 атм в присутствии этиленхлорида. После такой регенерации катализатор восстанавливал свою первоначальную активность и стабильность и сохранял их на протяжении трех циклов.

Было изучено влияние температуры и содержания в газовой фазе кислорода, паров воды и углеводородов на начальные характеристики катализаторов риформинга с низким содержанием платины и рения СВ-6 и СВ-8 (Китай).^{184, 185} Недостаток кислорода в жидкой фазе приводит к образованию кокса на стадиях подсушки и регенерации, что вызывает снижение каталитической активности или полную дезактивацию.

Исследовано влияние параметров процесса на гидрокрекинг и изомеризацию бензиновых фракций на катализаторах $(\text{Pt}, \text{Re})/\text{Al}_2\text{O}_3$ (R-62 и R-16G)¹⁸⁶ в проточной системе при $T = 505-525^\circ\text{C}$ и $\nu = 2.7-5.4 \text{ ч}^{-1}$. Установлено, что выход жидких продуктов возрастает с увеличением объемной скорости. Катализатор R-16G проявляет высокую активность в

образовании газообразных продуктов, т.е. в реакции гидрокрекинга. Это связано с влиянием кислотных центров оксида алюминия и применением в этом случае более высокого давления (27 атм), чем в процессе на катализаторе R-62 (12 атм). В то же время R-62 обладает большей активностью, чем R-16G, в реакциях дегидрогенизации нафтен в ароматические углеводороды. В пилотной заводской установке на тех же катализаторах был осуществлен риформинг смешанных гидрорафинированных нефтей ($T = 490-525^\circ\text{C}$, $\nu = 2.7-5.4 \text{ ч}^{-1}$, водород:углеводородное сырье = (5–7):1, $P_{\text{H}_2} = 27$ атм на катализаторе R-16G и 12 атм на катализаторе R-62).^{187, 188} Повышение температуры способствует увеличению о.ч. продукта переработки и получению качественного бензина. Отмеченная выше большая активность катализатора R-62 в реакции дегидрогенизации нафтен в ароматические углеводороды объясняется тем, что протеканию этой структурно-нечувствительной реакции способствует более низкое давление. Катализатор не дезактивировался коксом, так как его пребывание в реакторе было непродолжительным (~23 ч). Реакции дегидроизомеризации и дегидроциклизации алкенов в ароматические углеводороды протекали в меньшей степени. Повышение температуры и уменьшение объемной скорости с 0.8 до 0.37 ч^{-1} усиливали отложение кокса. Повторная регенерация катализатора приводила к увеличению объема пор и общей пористости.¹⁸⁹

В работе¹⁹⁰ было изучено влияние содержания хлора на свойства свежего, закоксованного и регенерированного образцов бифункционального катализатора риформинга (0.3% Pt, 0.3% Re)/ Al_2O_3 . Равновесное содержание хлора достигалось обработкой катализатора парами смеси $\text{H}_2\text{O}-\text{HCl}$ в токе воздуха или водорода и определялось молярным отношением $\text{H}_2\text{O}:\text{HCl}$, а также температурой обработки. Равновесное содержание хлора в свежем образце не зависело от природы введенного соединения хлора. Количество хлора, удерживаемого носителем, в расчете на единицу площади поверхности было одинаковым на свежем и регенерированном образцах. Присутствие кокса не изменяло количества хлора на поверхности.

Катализаторы $(\text{Pt}, \text{Re})/\text{Al}_2\text{O}_3$ были испытаны на пилотной установке в условиях гидрокрекинга и изомеризации *n*-гептана, а также в условиях риформинга бензиновой фракции с $T_{\text{кин}} 77-155^\circ\text{C}$.¹⁹¹ В работе¹⁹² рассмотрены проблемы, возникающие при использовании хлорированных катализаторов $(\text{Pt}, \text{Re})/\text{Al}_2\text{O}_3$ в заводских условиях, вопросы восстановления баланса $\text{H}_2\text{O}:\text{HCl}$, контроля за содержанием серы и т.п. Катализаторы $(\text{Pt}, \text{Re})/\text{Al}_2\text{O}_3$, приготовленные методом совместной пропитки и содержащие хлор, проявляют высокую активность благодаря уменьшению отложения кокса на их металлических центрах.¹⁹³ Чем сильнее взаимодействие металлов в таком катализаторе, тем меньше он дезактивируется коксом.

Присутствие на поверхности Al_2O_3 фтора препятствует образованию прочно связанного комплекса гексахлорплатиновой кислоты PtO_xCl_y .¹⁹⁴ Нагревание в инертном газе приводит к удалению хлора и образованию металлической платины. Обработка водородом ограничивает возможность образования гомогенного твердого раствора Pt–Re. Возрастание количества свободного рения в катализаторе способствует усилению его гидрогенолизующей и ослаблению ароматизирующей способности.

В работе¹⁹⁵ сопоставлены свойства катализатора СВ-6 (Китай), восстановленного электролитическим водородом и водородом, полученным в процессе риформинга. Восстановление электролитическим водородом приводило к возрастанию о.ч. бензина, образующегося в результате риформинга, в 2.2 раза и к незначительному увеличению выхода. Катализатор, восстановленный электролитическим водородом, обладал также более высокой стабильностью. Однако восстановление катализатора $(\text{Pt}, \text{Re})/\gamma-\text{Al}_2\text{O}_3$ водо-

родом, выделяющимся в процессе риформинга нефтей, экономически выгоднее восстановления электролитическим водородом.¹⁹⁶

В работе¹⁹⁷ предложено 16 кинетических моделей, позволяющих описать параметры процессов риформинга нефтей в присутствии катализаторов (Pt, Sn)/Al₂O₃ и (Pt, Re)/Al₂O₃.

Анализ патентной литературы последних лет^{198–228} показывает, что подбор эффективных регенерируемых рений-содержащих катализаторов для процесса риформинга продолжается. Предложены Pt, Re, Ir-катализаторы, нанесенные на Al₂O₃, SiO₂, Al₂O₃·SiO₂ или цеолит.^{198–200} Вместо иридия в качестве промотора используют олово, кадмий и германий,^{201–205} а также титан.²⁰⁵ Разработаны эффективные биметаллические платинорениевые нанесенные катализаторы, активированные хлором или фтором.^{206–211} Низкооктановые бензиновые фракции подвергаются риформингу (220–260°C, атмосферное давление) в присутствии нанесенных на оксидную подложку в количестве 0.1–0.3 мас. % Ni, Re, Os, Rh, Ir, Ru, Co и/или Fe.²¹² В качестве гидрирующего и дегидрирующего компонентов могут служить также W, V, Mo, Re, Ni, Co, Cr, Mn и благородные металлы (Pt или Pd).²¹³ Введение оксидов РЗЭ, например Nd₂O₃, в алюмосиликатный носитель, содержащий более 50% SiO₂, повышает активность платинорениевого катализатора в процессах риформинга и изомеризации.²¹⁴

Совмещение процессов позволяет повысить октановые числа продуктов риформинга. Для этого, например, продукт превращения сырья на катализаторе (Pt, Re)/Al₂O₃ пропускают над катализатором (Pt, Sn)/Al₂O₃.^{215, 216} Продолжаются исследования, связанные с регенерацией катализаторов.^{217, 218} увеличением срока их службы, технологией риформинга и др.^{219–228}

Большое внимание уделяется приготовлению и физико-химическим методам анализа монометаллических катализаторов Pt/Al₂O₃,^{229, 230} а также наиболее распространенных биметаллических катализаторов риформинга на основе Pt и Re, Pt и Sn, Pt и Ir и Pt и Ge.²²⁹

Взаимодействие металлов в биметаллических катализаторах (Pt, Re)/γ-Al₂O₃ было изучено методом EXAFS и другими спектроскопическими методами.²³¹ Перспективность использования разнообразных Pt, Re-кластеров определенной структуры в гетерогенном катализе доказывается сравнением их свойств со свойствами обычных биметаллических катализаторов риформинга (Pt, Re)/Al₂O₃.²³²

Свойства катализаторов 0.3% Pt/Al₂O₃ (EUROPT-3) и (0.3% Pt, 0.3% Re)/Al₂O₃ (EUROPT-4) были изучены на примере структурно-чувствительных реакций гидрогенолиза алканов, пропана, *n*-бутана, *n*-гексана, 2- и 3-метилпентанов, *n*-октана).²³³ Скорость и селективность гидрогенолиза зависят от условий предварительной обработки катализатора и остаточного содержания кокса на поверхности. Биметаллический катализатор более чувствителен к предварительной обработке, чем Pt/Al₂O₃, так как на его поверхности могут образовываться фазы, обогащенные рением, или чистый рений, вследствие чего изменяется поверхностное отношение Pt:Re. В условиях интенсивно протекающего гидрогенолиза алкенов (этилена, бутадиена) при 0 и 127°C в проточной системе катализатор (Pt, Re)/Al₂O₃, в отличие от Pt/Al₂O₃, резко дезактивируется.

Способы приготовления биметаллических катализаторов риформинга, условия их прокаливания, роль носителя, методы пропитки, выбор исходных растворов, прочность катализаторов и другие вопросы обсуждаются в работе²³⁴. Рассмотрены способы извлечения рения и платины из отработанных катализаторов риформинга.^{235, 236}

Проведены испытания полиметаллических катализаторов (Pt, Re, Cd)/Al₂O₃ марки K-104 в условиях риформинга бензиновых фракций.²³⁷ В начальный период кокс образуется на металлических центрах катализатора RG-482.²³⁸ При

регенерации он удаляется сначала с металлических, а затем с кислотных центров.²³⁹

В патенте²⁴⁰ предложен новый триметаллический катализатор риформинга, позволяющий повысить выход углеводородов C₅ и водорода по сравнению с обычным биметаллическим катализатором (Pt, Re)/Al₂O₃. По стабильности он не уступает стандартному промышленному катализатору.

Моно- и биметаллические катализаторы Pt/Al₂O₃ и (Pt, Re)/Al₂O₃, приготовленные по методикам, используемым для синтеза промышленных катализаторов риформинга, были исследованы методом EXAFS.^{241–243} В условиях риформинга *n*-гептана наблюдалось образование связей Pt—C как в моно-, так и в биметаллических системах. Изучен эффект отложения углерода.^{242, 243} На монометаллическом катализаторе связь Pt—C образуется при 460°C, а на (Pt, Re)/Al₂O₃ — только при низких температурах, причем процесс сопровождается значительным изменением структуры металлических частиц. Модификация платины рением повышает стабильность катализаторов и препятствует отложению хорошо структурированных углеродных остатков.

Полученные результаты указывают также на наличие длинной связи Re—O (2.20 Å) в восстановленных катализаторах (Pt, Re)/Al₂O₃, что не противоречит представлению о существовании структуры, образующейся в результате внедрения Re в Al₂O₃. Такая структура частично выходит на поверхность и восстанавливается смесью углерод—водород.

Катализаторы (Pt, Re)/Al₂O₃ были изучены также методом просвечивающей электронной микроскопии, совмещенным с энергодисперсным рентгеновским анализом.^{244–246} Авторы работы²⁴⁴ утверждают, что сплав рения с платиной в этом катализаторе не образуется и что имеет место широкое распределение кристаллов рения по размерам на поверхности носителя. Обнаружено два типа частиц платины: трехмерные металлические частицы и малые образования, содержащие небольшое число атомов. В условиях риформинга *n*-октана наблюдалась некоторая агрегация частиц платины в ходе процесса. Взаимодействие рения с Al₂O₃ и предварительное модифицирование платины существенно влияют на стабильность и селективность катализаторов в реакциях с участием циклоалканов и в процессах ароматизации. В статьях^{245, 246} рассмотрено распределение активных элементов в катализаторах (Pt, Re)/Al₂O₃.

Метод TAP (Temporal Analysis of Products — анализ продуктов реакции во времени) был использован для изучения путей превращения углеводородов C₆ на катализаторах Pt/Mg(Al)O, Pt/KL (K — обменный цеолит), Pd/Mg(Al)O и промышленных контактах (0.3% Pt, 0.3% Re)/Al₂O₃ (сульфидированном и нессульфидированном).²⁴⁷ Реакции проводили в импульсном режиме при температурах 477 и 510°C, давлении 1 атм и скорости потока H₂ 0.25 мл·мин^{–1}. Для анализа продуктов риформинга применяли масс-спектрометрический метод. Было найдено, что из циклогексана образуется только бензол, а гексен-1 либо подвергается дегидроциклизации, либо гидрируется в *n*-гексан с последующей дегидрогенизацией и замыканием кольца. Возможная дегидрогенизация гексана в гексадиен с последующей циклизацией протекает приблизительно с той же скоростью, с которой циклогексан дегидрируется в бензол. В выбранных условиях сульфидирование катализатора не оказывает заметного влияния на протекающие реакции.

В производственных условиях при высоких давлениях реакция образования бензола из алканов на катализаторе (Pt, Re)/Al₂O₃ проходит по двухстадийному механизму.²⁴⁸

Применение методики кислород-водородного титрования²⁴⁹ позволило определить дисперсность платины с воспроизводимостью ±3, а рения — с воспроизводимостью ±5%. Ранее воспроизводимость составляла ±5% для платины и ±10% для рения.⁴

ИК-Спектроскопическое исследование адсорбции молекул NO и CO показало, что на поверхности восстановленных катализаторов (Pt, Re)/Al₂O₃ с низкой концентрацией металлов (0.22% Pt и 0.43% Re) сплав Pt–Re или металлические кластеры не образуются.²⁵⁰

Для оценки влияния содержания металла и отношения Re:Pt на способность рения в катализаторах (Pt, Re)/Al₂O₃ к восстановлению были использованы методы ТПВ и XANES.²⁵¹ Найдено, что конечное состояние окисления металлического рения зависит от обоих этих показателей. Катализаторы изучали на лабораторной стендовой и пилотной установках. Степень восстановления рения определяет каталитические свойства биметаллических Pt–Re-систем. При возрастании отношения Re:Pt время жизни катализатора увеличивается, и эта тенденция сохраняется до тех пор, пока проходит восстановление рения. Вторая рениевая фаза, появление которой приводит к повышению температуры восстановления, возникает, когда отношение Re:Pt превышает 2:1. При контролируемом содержании серы в сырье катализатор с отношением Re:Pt = 2:1 работает в 2 раза дольше, чем катализатор с отношением Re:Pt = 1:1.

VI. Заключение

Поведение ренийсодержащих катализаторов в ряде органических реакций отличается специфичностью по сравнению с поведением других переходных металлов. В последние годы показана возможность модифицирования, активации и снижения концентрации рения в катализаторах Re₂O₇/γ-Al₂O₃, применяемых для метатезиса непредельных молекул и функциональных алкенов. В реакциях с участием высших алкенов можно получать труднодоступные непредельные органические соединения, в том числе хлор- и кислородсодержащие. Использование ренийсодержащих катализаторов позволяет проводить метатезис или совместный метатезис в более мягких условиях, чем на других каталитических системах.

Гидрид рениецена, пентакарбонил рения, оксиды рения со структурой перовскита и гептасульфид рения являются эффективными катализаторами гидрирования ряда органических соединений и конденсированных N-содержащих ароматических молекул. Нанесенные рениевые катализаторы проявляют более высокую активность, чем известные промышленные оксидные катализаторы, в реакциях гидрирования кислородсодержащих соединений (карбоновых кислот, альдегидов, эфиров синтетических жирных кислот и др.).

Продолжаются исследования ренийсодержащих катализаторов, особенно би- и полиметаллических, в которых рений применяется в сочетании с благородными и переходными металлами VIII группы, для осуществления реакций гидрирования, дегидрирования, изомеризации, диспропорционирования и т.д.: совершенствуются методики приготовления, активации, регенерации, модифицирования и анализа катализаторов, изучается механизм их действия. Постоянно расширяется круг применяемых физико-химических методов исследования. Однако многие вопросы, касающиеся уникальной роли рения, например в биметаллических платинорениевых нанесенных катализаторах, остаются невыясненными или дискуссионными.

Ренийсодержащие катализаторы широко применяются в двух промышленных процессах — метатезисе и риформинге. В настоящее время на долю Pt, Re-катализаторов приходится более 30% от общего количества используемых в мире катализаторов риформинга.²³⁶

Наиболее перспективными областями применения рения и его соединений в качестве катализаторов остаются разнообразные органические реакции, а также реакции с участием CO, CO₂, O₂, H₂O и хлорсодержащих соединений.

Со времени обнаружения каталитических свойств рения прошло не так много лет, и возможности его использования в катализе еще далеко не исчерпаны.

Литература

- W. Noddack, I. Tacke, O. Berg. *Naturwissenschaften*, **13**, 567 (1925)
- И. Друце. *Рений. Дви-марганец, элемент с атомным номером 75*. Изд-во иностр. лит., Москва, 1951
- М.А.Ряшенцева, Х.М.Миначев. *Успехи химии*, **38**, 2050 (1969)
- М.А.Ряшенцева, Х.М.Миначев. *Рений и его соединения в гетерогенном катализе*. Наука, Москва, 1983
- H. Tropsh, R. Kassler. *Chem. Ber.*, **63**, 2149 (1930)
- H. Tropsh, R. Kassler. *Zpr. Úst. věd. výzk. Uhlě*, **2**, 13 (1932)
- С.Б.Анисимов, В.М.Крашенинникова, М.С.Платонов. *Журн. общ. химии*, **5**, 1059 (1935)
- H.S. Broadbent, L.H. Slaugh, N.L. Jarvis. *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 1519 (1954)
- H.S. Broadbent, G.C. Campbell, W.J. Bartly, J.H. Johnson. *J. Org. Chem.*, **24**, 1847 (1959)
- А.А.Баландин, Е.И.Карпейская, А.А.Толстомятова. *ДАН СССР*, **122**, 227 (1958)
- А.А.Баландин, Е.И.Карпейская, А.А.Толстомятова. *Изв. АН СССР. Отд-ние хим. наук*, 1365 (1959)
- М.А.Ряшенцева, Х.М.Миначев. В кн. *VIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии. Секция химии и химической технологии топлив. (Тез. докл.)*. АН СССР. Москва, 1959. С.93
- H. Prinzier, H. Klotzsche. *Wiss. Z., Tech. Hochsch. Chem., Leuna-Merseburg*, 329 (1960/1961)
- М.А.Ряшенцева, Х.М.Миначев, Ю.А.Афанасьева. *Нефтехимия*, **2**, 37 (1962)
- М.А.Ряшенцева, Х.М.Миначев, Ю.А.Афанасьева. *Нефтехимия*, **3**, 55 (1963)
- R.L. Banks, G.C. Bailey. *Ind. Eng. Chem., (Prod. Res. Dev.)*, **3**, 170 (1964)
- Т.Г.Хаимова, Е.А.Шепелева, А.А.Мхитарова. *Нефтепереработка и нефтехимия*, 28 (1989)
- Пат. 3415737 США; *РЖХим.*, 2 П 151П (1970)
- D.H. Stormont. *Oil. Gas J.*, **67**, 63 (1969)
- Г.Н.Маслянский, Б.Б.Жарков, А.П.Федоров. В кн. *Важнейшие процессы нефтепереработки углеводородного сырья*. Москва, 1979. С.10
- Б.Б.Жарков. В кн. *Нефтехимия*. Наука, Ленинград, 1985. С.12
- T.M. Millensifer. In *Rhenium and Rhenium Alloys*. (Ed. B.D. Bryskin). The Minerals, Metals and Materials Society, Orlando. 1997. P.43
- K.J. Ivin. *Olefin Metathesis*. Academic Press., London, 1983
- J.C. Mol. *J. Mol. Catal.*, **15**, 32 (1982)
- J.C. Mol. *CHEMTECH*, **13**, 250 (1983)
- C. Boelhouwer, J.C. Mol. *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, **61**, 425 (1984)
- J.C. Mol, J.A. Moulijn. In *Catalysis: Science and Technology. Vol. 8, Ch. 2*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1977. P. 69
- J.C. Mol, J.A. Moulijn. *Adv. Catal.*, **24**, 131 (1975)
- J.C. Mol. In *Olefin Metathesis and Polymerisation Catalysts*. Kluner Academic, Dordrecht, Netherlands, 1990. P. 247
- F. Kapteijn. Ph.D Thesis. University of Amsterdam, The Netherlands, 1983
- A. Ellison, A.K. Coverdell, P.F. Dearing. *Appl. Catal.*, **8**, 109 (1983)
- A. Olsthoorn, C. Boelhouwer. *J. Catal.*, **44**, 207 (1976)
- A. Andreini, Xu Xiaoding, J.C. Mol. *Appl. Catal.*, **27**, 31 (1986)
- E. Verkuiljen, F. Kapteijn, J.C. Mol, C. Boelhouwer. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 198 (1977)
- Xu Xiaoding, P. Imhoff, G.C.N. Van den Aardweg, J.C. Mol. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 273 (1985)
- Xu Xiaoding, C. Boelhouwer, J.I. Benecke, D. Vonk, J.C. Mol. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **82**, 1945 (1986)
- Xu Xiaoding, D. Vonk, J.C. Mol. *Thermochimica Acta*, **105**, 135 (1986)
- R. Spronk, J.A.R. Van Veen, J.C. Mol. *J. Catal.*, **144**, 472 (1993)
- Xu Xiaoding, J.C. Mol, C. Boelhouwer. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **82**, 2707 (1986)
- J.A. Moulijn, J.C. Mol. *J. Mol. Catal.*, **46**, 1 (1988)
- R. Spronk, J.C. Mol. *Appl. Catal.*, **76**, 143 (1991)
- R. Spronk, J.C. Mol. *Appl. Catal.*, **70**, 295 (1991)
- R. Spronk, F.H.M. Dekker, J.C. Mol. *Appl. Catal. A, Gen.*, **83**, 213 (1992)

44. M.Sibeiijn, J.A.R.Van Veen, A.Blick, J.A.Moulijn. *J. Catal.*, **145**, 416 (1994)
45. А.В.Анисимов, А.А.Гришкян, А.Б.Рябов, А.В.Тараканова. *Нефтехимия*, **31**, 46 (1991)
46. F.D.Mango. *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 6117 (1977)
47. E.S.Shpiro, V.I.Avaev, G.N.Antoshin, M.A.Ryashentseva, Kh.M.Minachev. *J. Catal.*, **55**, 402 (1978)
48. L.G.Duquette, R.C.Cieslinski, C.W.Jung, P.E.Carron. *J. Catal.*, **90**, 362 (1984)
49. А.В.Анисимов, Д.Е.Шелемин, В.Н.Опекунов. *Вестн. МГУ. Сер. 2, Химия*, **36**, 57 (1995)
50. Е.И.Боголепова, С.Б.Вербовещкая, И.В.Выгодская, Г.А.Клигер, С.М.Локтев. *Нефтехимия*, **26**, 185 (1986)
51. Е.И.Боголепова, И.В.Выгодская, А.В.Буланова, Г.А.Клигер, С.М.Локтев. *Нефтехимия*, **27**, 106 (1987)
52. Е.И.Боголепова, И.В.Выгодская, Г.А.Клигер, С.М.Локтев. *Нефтехимия*, **31**, 305 (1991)
53. Е.И.Боголепова, И.В.Выгодская, А.В.Буланова, Г.А.Клигер, С.М.Локтев. *Нефтехимия*, **29**, 234 (1989)
54. Е.И.Боголепова, И.В.Выгодская, Г.А.Клигер, С.М.Локтев. *Нефтехимия*, **30**, 507 (1990)
55. Е.И.Боголепова, И.В.Выгодская, Г.А.Клигер, С.М.Локтев. *Нефтехимия*, **32**, 504 (1992)
56. Е.И.Боголепова, И.В.Выгодская, Г.А.Клигер, С.М.Локтев. *Нефтехимия*, **35**, 104 (1995)
57. Е.И.Боголепова, И.В.Выгодская, Т.С.Виноградова, Г.А.Клигер, С.М.Локтев. *Нефтехимия*, **35**, 113 (1995)
58. А.с. 1132968 СССР; *Бюл. изобрет.*, (1), 33 (1985)
59. М.А.Ряшенцева, Х.М.Миначев, Б.М.Булычев, В.М.Ищенко. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2707 (1988)
60. H.S.Broadbent, W.J.Bartley. *J. Org. Chem.*, **28**, 2345 (1963)
61. А.с. 1132969 СССР; *Бюл. изобрет.*, (1), 33 (1985)
62. М.А.Ряшенцева, Х.М.Миначев, В.Н.Хандожко, Н.Е.Колобова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2859 (1990)
63. M.Ryashentseva. In *Rhenium and Rhenium Alloys*. (Ed. B.D.Bryskin). The Minerals, Metals and Materials Society, Orlando. 1997. P.179
64. М.А.Ряшенцева, Х.М.Миначев, В.В.Фомичев, В.А.Бардин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1236 (1986)
65. S.Kemmler-Sack, J.Jooss. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **439**, 232 (1978)
66. M.Herrmann, S.Kemmler-Sack. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **470**, 113 (1980)
67. М.А.Ряшенцева, А.А.Дулов, Л.А.Абрамова, О.Р.Ткаченко, V.V.Fomichev, A.E.Vetrov. *J. Catal.*, **125**, 1 (1990)
68. А.с. 293805 СССР; *Бюл. изобрет.*, (6), 61 (1971)
69. Е.А.Мистрюков, Е.Л.Илькова, М.А.Ряшенцева. *Tetrahedron Lett.*, **20**, 1691 (1971)
70. М.А.Ряшенцева, Э.А.Мистрюков, Э.Л.Илькова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1865 (1972)
71. М.А.Ряшенцева, Х.М.Миначев, Н.А.Цибисова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1583 (1973)
72. М.А.Ряшенцева, Н.С.Простаков. *Химия гетероцикл. соединений*, 1443 (1982)
73. Р.Аларкон Хорхе, С.А.Солдатова, А.Т.Солдатенков, М.А.Ряшенцева, Н.С.Простаков. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1413 (1991)
74. О.Б.Запорожец, М.А.Ряшенцева, В.М.Полосин, Р.В.Попонова. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1267 (1993)
75. А.Т.Солдатенков, С.А.Солдатова, Х.А.Р.Аларкон, Ж.А.Мамырбекова, Л.И.Крывенко, Ж.Нтаганда, М.А.Ряшенцева. *Химия гетероцикл. соединений*, 377 (1994)
76. В.Г.Плешаков, К.Д.Амбачев, М.А.Ряшенцева, Н.Д.Сергеева, М.В.Венер, Л.А.Муругова, О.В.Зволинский, Н.С.Простаков. *Изв. АН. Сер. хим.*, 1098 (1994)
77. Н.М.Колядина, А.Т.Солдатенков, М.А.Ряшенцева, Н.С.Простаков. *Изв. АН. Сер. хим.*, 180 (1996)
78. Х.М.Миначев, В.И.Аваев, Р.В.Дмитриев, М.А.Ряшенцева. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 1456 (1984)
79. H.Kubicka, J.Okai. *Catal. Lett.*, **25**, (1–2), 157 (1994)
80. H.Kubicka, J.Okai. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **34**, 433 (1987)
81. A.Benedetti, G.Cocco, S.Enco, F.Pinna. *Kinet. Catal. Lett.*, **13**, 291 (1980)
82. H.Kubicka, J.Okai. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **19**, 419 (1982)
83. G.A.Del Angel, B.Coq, G.Ferrat, F.Figueras. *Surf. Sci.*, **156**, 943 (1985)
84. Q.A.Martin, J.A.Dalmon. *J. Catal.*, **75**, 233 (1982)
85. P.Marecat, E.Paraiso, J.M.Dumas, J.Barbier. *Appl. Catal.*, **74**, 261 (1991)
86. E.H.Van Broekhoven, J.W.F.M.Schoonhoven, V.Pones. *Surf. Sci.*, **156**, 899 (1985)
87. Х.М.Миначев, В.И.Аваев, М.А.Ряшенцева. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 306 (1986)
88. В.И.Аваев, М.А.Ряшенцева, Х.М.Миначев. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 22 (1988)
89. Пат. 3217429 ФРГ; *Chem. Abstr.*, **98**, 88817 (1983)
90. В.И.Аваев, А.В.Зайцев, В.Ю.Боровков, М.А.Ряшенцева, В.Б.Казанский, Х.М.Миначев. *Кинетика и катализ*, **31**, 1179 (1990)
91. М.А.Ряшенцева, В.И.Аваев, Х.М.Миначев, Ж.А.Евдокимова, В.Н.Павлычев. *Нефтехимия*, **28**, 324 (1988)
92. А.П.Тюпаев, Е.А.Тимофеева, Г.В.Исагулянц. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2460 (1980)
93. М.А.Ряшенцева, Х.М.Миначев, Ю.А.Афанасьева. *Нефтехимия*, **2**, 41 (1962)
94. Пат. 04305539 Япония; *Chem. Abstr.*, **118**, 83280 (1993)
95. Пат. 04305540 Япония; *Chem. Abstr.*, **118**, 83281 (1993)
96. Пат. 42700790 Германия; *Chem. Abstr.*, **120**, 61641 (1994)
97. Пат. 5136113 США; *Chem. Abstr.*, **117**, 170778 (1992)
98. Пат. 07196565 Япония; *Chem. Abstr.*, **124**, 55422 (1996)
99. М.А.Ряшенцева, Х.М.Миначев, М.П.Юнусов, А.Т.Сероджев. *Нефтехимия*, **22**, 364 (1982)
100. М.А.Ряшенцева, Х.М.Миначев, И.К.Аникеев. *Нефтехимия*, **24**, 49 (1984)
101. Пат. 04099753 Япония; *Chem. Abstr.*, **117**, 111140 (1992)
102. Пат. 06092885 Япония; *Chem. Abstr.*, **121**, 157276 (1994)
103. Пат. 07118187 Япония; *Chem. Abstr.*, **123**, 227623 (1995)
104. Пат. 06145159 Япония; *Chem. Abstr.*, **121**, 133944 (1994)
105. Пат. 07053539 Япония; *Chem. Abstr.*, **122**, 290703 (1995)
106. Пат. 06306069 Япония; *Chem. Abstr.*, **122**, 105644 (1995)
107. Пат. 4422046 Германия; *Chem. Abstr.*, **124**, 201996 (1996)
108. Пат. 07082187 Япония; *Chem. Abstr.*, **123**, 82816 (1995)
109. Пат. 07082189 Япония; *Chem. Abstr.*, **123**, 82818 (1995)
110. Пат. 07082188 Япония; *Chem. Abstr.*, **123**, 82817 (1995)
111. Пат. 07082190 Япония; *Chem. Abstr.*, **123**, 82819 (1995)
112. WO PCT 9202298; *Chem. Abstr.*, **117**, 29190 (1992)
113. Пат. 06157490 Япония; *Chem. Abstr.*, **121**, 157510 (1994)
114. Пат. 4339269 Германия; *Chem. Abstr.*, **123**, 32943 (1995)
115. Пат. 4325753 Германия; *Chem. Abstr.*, **122**, 264899 (1995)
116. Пат. 04082851 Япония; *Chem. Abstr.*, **117**, 69457 (1992)
117. Пат. 04082852 Япония; *Chem. Abstr.*, **117**, 69458 (1992)
118. T.S.Tang, K.Y.Cheah, F.Mizukami, S.Niwa, M.Toba, Y.M.Choo. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **70**, 601 (1993); *Chem. Abstr.*, **119**, 75015 (1993)
119. Пат. 4230565 Германия; *Chem. Abstr.*, **120**, 322744 (1994)
120. M.Rusek. *Stud. Surf. Sci. Catal.*, (Heterog. Catal. Fine Chem. 2), **59**, 359 (1991); *Chem. Abstr.*, **116**, 43385 (1992)
121. Пат. 05085991 Япония; *Chem. Abstr.*, **119**, 50085 (1993)
122. Пат. 5410086 США; *Chem. Abstr.*, **123**, 32667 (1995)
123. V.M.Belousov, T.A.Pal'chevskaya, L.V.Bogutskaya. *Ukr. Khim. Zh.*, **57**, 924 (1991); *Chem. Abstr.*, **116**, 201849 (1992)
124. T.A.Pal'chevskaya, L.V.Bogutskaya, V.M.Belousov. *Ukr. Khim. Zh.*, **57**, 1285 (1991); *Chem. Abstr.*, **117**, 150405 (1992)
125. В.М.Белоусов, Т.А.Пальчевская, Л.В.Богутская, В.А.Зажигалов. *Кинетика и катализ*, **34**, 269 (1993)
126. S.M.Augustine, M.S.Nacheff, C.M.Tsang, J.B.Butt, W.M.H.Sachtler. In *Catalysis 1987. (Proceedings of the 10th National American Meeting Catal. Soc.)*. Elsevier, Amsterdam, 1987. P.1190
127. M.J.Dees, J. den Harton, V.Pones. *Appl. Catal.*, **72**, 343 (1991)
128. А.П.Баркова, Д.Б.Фурман, О.В.Брагин. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 474 (1992)
129. А.П.Баркова, О.В.Брагин, Д.Б.Фурман. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 484 (1993)
130. В.Ю.Боровков, А.П.Баркова, Г.С.Дорохина, А.В.Зайцев, Д.Б.Фурман, О.В.Брагин, В.Б.Казанский. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 664 (1993)

131. А.П.Баркова, Д.Б.Фурман, В.Б.Казанский. *Кинетика и катализ*, **37**, 630 (1996)
132. М.А.Ряшенцева. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2119 (1996)
133. Z.Xu, Z.Qian, H.Hattori. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **64**, 3432 (1991) *Chem. Abstr.*, **116**, 105422 (1992)
134. T.Matsuzaki, K.Takeuchi, T.Hanaoka, H.Arakawa, Y.Sugi. *Sekiyu Sakkaishi*, **37**, (2), 179 (1994); *Chem. Abstr.*, **120**, 201529 (1994)
135. T.Matsuzaki, K.Takeuchi, T.Hanaoka, H.Arakawa, Y.Sugi. *Appl. Catal. A*, **105**, 159 (1993)
136. T.Matsuzaki, K.Takeuchi, T.Hanaoka, H.Arakawa, Y.Sugi. *Trans. Mater. Res. Soc. Jpn. 18A (Ecomaterials)*, 417 (1994); *Chem. Abstr.*, **123**, 206483 (1995)
137. P.M.Tornaiainen, X.Chu, L.D.Schmidt. *J. Catal.*, **146**, 1 (1994)
138. J.B.Claridge, M.L.H.Green, S.C.Tsang. *Catal. Today*, **21**, 453 (1994)
139. С.Р.Мирзабекова, А.Х.Мамедов, О.В.Крылов. *Кинетика и катализ*, **37**, 276 (1996)
140. А.Х.Мамедов, С.Р.Мирзабекова, О.В.Крылов. *Кинетика и катализ*, **36**, 635 (1995)
141. R.Qukaci, J.G.Goodwin Jr., G.Marcelin, A.Singleton. In *Proceedings of the Annual International Pittsburgh Coal Conference, Vol. 1*. 1994. P.62; *Chem. Abstr.*, **123**, 318293 (1995)
142. S.Vada, A.Hoff, E.Aadnanes, D.Schanke, A.Holmen. *Top. Catal.*, **2**, 155 (1995); *Chem. Abstr.*, **124**, 12067 (1996)
143. L.E.Skaare Rygh, I.Gausemel, O.H.Ellested, P.Klaeboe, C.J.Nielsen, E.Rytter. *J. Mol. Struct.*, **394**, 325 (1995); *Chem. Abstr.*, **122**, 325129 (1995)
144. М.А.Ряшенцева, В.П.Рождественский, А.Б.Полянский, С.Е.Молина. *Нефтехимия*, **21**, 33 (1981)
145. В.П.Рождественский, М.А.Ряшенцева, А.Б.Полянский, С.Е.Молина. *Нефтехимия*, **24**, 179 (1984)
146. М.А.Ряшенцева, Х.М.Миначев, В.П.Рождественский, С.Е.Молина, А.Б.Полянский. *Нефтехимия*, **28**, 328 (1988)
147. И.П.Беломестных, Г.В.Шахнович, Н.Н.Рождественская, М.А.Ряшенцева, Г.В.Исагулянц. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 985 (1987)
148. Х.М.Миначев, О.М.Нефедов, М.А.Ряшенцева, В.В.Харламов, А.М.Шкитов. В кн. *Применение цеолитов в катализе. (Тез. докл. III Всесоюз. конф.)*. Наука, Москва, 1985. С.35
149. Х.М.Миначев, В.В.Харламов, М.А.Ряшенцева. *Изв. АН СССР. Сер. хим.*, 2076 (1988)
150. S.B.Ziemecki, G.A.Jones, J.B.Michel. *J. Catal.*, **99**, 207 (1986)
151. L.P.Prasel, U.Panchareon, J.Tscheikuna. *Kenkyu Hokoku-Asahi Garasu Zaidan*, **61**, 313 (1992); *Chem. Abstr.*, **119**, 142465 (1993)
152. S.C.Bond, M.R.Gelsthorpe. *Kem. Kozl.*, **73**, (1), 51 (1991); *Chem. Abstr.*, **117**, 30075 (1992)
153. R.Zhen-Kui, T.Long-Xiang. *J. Nat. Gas. Chem.*, **4**, 384 (1995); *Chem. Abstr.*, **123**, 317451 (1995)
154. J.Wang, Q.Zhang, X.Vang, G.Xu. *Shiyu Xuebao, Shiyu Jiagong*, **9**, (2), 26 (1993); *Chem. Abstr.*, **120**, 274865 (1994)
155. Y.Xu, F.Sun. *Shiyu Xuehan, Shiyu Jiagong*, **10**, (1), 8 (1994); *Chem. Abstr.*, **121**, 137238 (1994)
156. C.L.Pieck, P.Marecot, C.A.Querini, J.M.Parera, J.Barbier. *Appl. Catal. A*, **133**, 281 (1995)
157. H.Du, R.Wu, L.Fang, H.Wang, L.Lin. *Appl. Catal.*, **78**, 1 (1992)
158. F.Haike, M.Vasile. *Prog. Catal.*, **1**, 1 (1992); *Chem. Abstr.*, **119**, 273816 (1993)
159. Пат. 1691410 СССР; *Бюл. изобрет.*, (42), 130 (1991); *Chem. Abstr.*, **117**, 237018 (1992)
160. X.E.Verykios. *Commun. Eur. Communities*, EUR. 13843 (1992); *Chem. Abstr.*, **116**, 155208 (1992)
161. M.Koussathana, N.Vamvouke, X.Verykios. *Int. J. Energy Res.*, **18**, 243 (1994); *Chem. Abstr.*, **121**, 183190 (1994)
162. G.Del Angel, J.Bertin, A.Perez, R.Gomez. *React. Kinet. Catal. Lett.*, **48**, 259 (1992)
163. G.Munuers, P.Malet, A.Caballero. *Stud. Surf. Sci. Catal. (New Frontiers in Catalysis, A)*, **75**, 781 (1993); *Chem. Abstr.*, **119**, 184274 (1993)
164. C.Prieto, V.Briois, P.Parent, F.Villain, P.Lagerde, H.Dexpert, B.Fourman, A.Michalowicz, M.Verdauger. *AIR Conf. Proc., (Synchrotron Radiat. Dyn. Phenom.)*, **258**, 621 (1992); *Chem. Abstr.*, **118**, 88361 (1993)
165. X.Luo, J.He, Z. Sun, Z. Shen. *Fenzi Cuihua*, **6**, 434 (1992); *Chem. Abstr.*, **118**, 84110 (1993)
166. C.Q.Michel, W.E.Bambrick, R.H.Ebel. *Fuel Process. Technol.*, **33**, (1–2), 159 (1993); *Chem. Abstr.*, **119**, 229627 (1993)
167. F.H.Ribeiro, A.L.Bonivardi, C.Kim, G.A.Somorjai. *J. Catal.*, **150**, 186 (1994)
168. F.H.Ribeiro, A.L.Bonivardi, G.A.Somorjai. *Catal. Lett.*, **27**, (1–2), 1 (1994)
169. C.L.Pieck, E.L.Jablonski, J.M.Parera, R.Frety, F.L.Lefebvre. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, (4), 1017 (1992); *Chem. Abstr.*, **116**, 155110 (1992)
170. C.Kim, G.A.Somorjai. *Chem. Ind. (Dekker)*, **53**, 511 (1994)
171. C.A.Querine, S.C.Fung. *J. Catal.*, **141**, 389 (1993)
172. A.Borgna, T.F.Garetto, A.Mozón, C.R.Apestegua. *J. Catal.*, **146**, 69 (1994)
173. J.Shao, J.Wang, C.Wu, J.Ling. *Shiyu Xuebao, Shiyu Jiagong*, **7**, (4), 39 (1991); *Chem. Abstr.*, **117**, 174674 (1992)
174. L.Poenitsch, M.Wilde, P.Tetenyi, M.Dobrovolsky, Z.Paal. *Appl. Catal. A*, **86**, 115 (1992); *Chem. Abstr.*, **117**, 236223 (1992)
175. R.C.Hansford, D.A.Gandio, T.V.Inwood, V.T.Mavity. *Oil Gas J.*, **67**, 134 (1969)
176. А.Д.Мартынюк. Дис. канд. хим. наук. ВНИИПХ Нефтехим, Киев, 1985
177. F.Sun, Y.Xu. *Shiyu Xuebao, Shiyu Jiagong*, **11**, (1), 12 (1995); *Chem. Abstr.*, **123**, 87739 (1995)
178. J.N.Beltramini, R.Fang. *Stud. Surf. Sci. Catal. (Catalysis in Petroleum Refining and Petrochemical Industries 1995)*, **100**, 465 (1996); *Chem. Abstr.*, **124**, 236626 (1996)
179. K.Moljord, H.G.Hellenes, A.Hoff, J.Tanem, K.Grande, A.Holmen. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 99 (1996); *Chem. Abstr.*, **124**, 12013 (1996)
180. C.L.Pieck, E.L.Jablonski, J.M.Parera. *Stud. Surf. Sci. Catal., (New Frontiers in Catalysis, C)*, **75**, 2535 (1993); *Chem. Abstr.*, **119**, 120804 (1993)
181. C.L.Pieck, E.L.Jablonski, J.M.Parera. *Stud. Surf. Sci. Catal., (Catalyst Deactivation 1994)*, **88**, 289 (1994); *Chem. Abstr.*, **123**, 117763 (1995)
182. T.F.Garetto, A.Borgna, C.R.Apestegua, J.C.Lavalley. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31**, (5), 1283 (1992); *Chem. Abstr.*, **116**, 217649 (1992)
183. V.K.Kapoor, J.R.Rai, Y.K.Kuchhal, R.K.Agarwal, R.P.Mehrota, K.R.Murthy, N.Sharma, N.George. *Stud. Surf. Sci. Catal., (Catalyst Deactivation 1994)*, **88**, 359 (1994); *Chem. Abstr.*, **123**, 148460 (1995)
184. Y.Liu, G.Pan, J.Yang. *Shiyu Lianzhi*, (9), 1 (1992); *Chem. Abstr.*, **119**, 31175 (1993)
185. Y.Liu, X.Zeng. *Shiyu Lianzhi*, **24**, (8), 8 (1993); *Chem. Abstr.*, **120**, 327062 (1994)
186. K.Sertic-Bionda, Z.Vrbanovic, V.Rukavina, S.Zrnecvic. *Chem. Biochem. Eng. Q.*, **6**, (3), 133 (1992); *Chem. Abstr.*, **118**, 9064 (1993)
187. K.Sertic-Bionda, Z.Vrbanovic, S.Zrnecvic, V.Rukavina. *Erdoel, Kohle, Erdgas, Petrochem.*, **15**, (4), 167 (1992); *Chem. Abstr.*, **117**, 30079 (1992)
188. K.Sertic-Bionda, Z.Vrbanovic, V.Rukavina, S.Zrnecvic. *Kem. Ind.*, **41**, (8), 297 (1992); *Chem. Abstr.*, **118**, 41956 (1993)
189. K.Sertic-Bionda, Z.Vrbanovic, V.Rukavina. *Erdoel, Kohle, Erdgas, Petrochem.*, **47**, (6), 234 (1994); *Chem. Abstr.*, **121**, 112946 (1994)
190. O.A.Scelza, G.T.Baronetti, S.R.de Migael, P.Silber, A.A.Castro. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **58**, 135 (1993); *Chem. Abstr.*, **119**, 253322 (1993)
191. D.Zhang, J.Di, C.Du, Z.Sun. *Shiyu Xuebao, Shiyu Jiagong*, **9**, (1), 34 (1993); *Chem. Abstr.*, **120**, 274872 (1994)
192. J.Zhang. *Shiyu Lianzhi Yu Huagong*, **25**, (4), 26 (1994); *Chem. Abstr.*, **121**, 60956 (1994)
193. C.L.Pieck, P.Marecot, J.M.Parera, J.Barbier. *Appl. Catal. A*, **126**, 153 (1995); *Chem. Abstr.*, **123**, 13246 (1995)
194. S.Engels, E.Herhold, H.Mayr, H.W.Meiners, H.Lausch. *Chem. Tech. (Leipzig)*, **44**, (3), 100 (1992); *Chem. Abstr.*, **116**, 217667 (1992)
195. C.Cai. *Shiyu Lianzhi*, **3**, 19 (1992); *Chem. Abstr.*, **117**, 236867 (1992)
196. W.Lu, W.Wan. *Shiyu Lianzhi Yu Huagong*, **26**, (6), 68 (1995); *Chem. Abstr.*, **123**, 117791 (1995)
197. H.Weng, H.Jiang, Z.Chen. *Huagang Xuebao Chin. Ed.*, **45**, 531 (1994); *Chem. Abstr.*, **122**, 59753 (1995)

198. Пат. 448366 Европа; *Chem. Abstr.*, **116**, 24504 (1992)
199. Пат. 1664791 СССР; *Бюл. изобрет.*, (27), 100 (1991); *Chem. Abstr.*, **116**, 237821 (1992)
200. Пат. 1740362 СССР; *Бюл. изобрет.*, (22), 76 (1992); *Chem. Abstr.*, **121**, 136589 (1994)
201. Пат. 1734817 СССР; *Бюл. изобрет.*, (19), 33 (1992); *Chem. Abstr.*, **120**, 222191 (1994)
202. Пат. 5221463 США; *Chem. Abstr.*, **119**, 227881 (1993)
203. Пат. 5342506 США; *Chem. Abstr.*, **121**, 208932 (1994)
204. Пат. 606007 Европа; *Chem. Abstr.*, **121**, 113094 (1994)
205. Пат. 5346611 США; *Chem. Abstr.*, **121**, 283399 (1994)
206. Пат. 2659569 Франция; *Chem. Abstr.*, **116**, 44020 (1992)
207. Пат. 5198404 США; *Chem. Abstr.*, **119**, 52658 (1993)
208. Пат. 1073197 Китай; *Chem. Abstr.*, **119**, 229886 (1993)
209. Пат. 299230 ГДР; *Chem. Abstr.*, **118**, 42117 (1993)
210. Пат. 279448 Чехия; *Chem. Abstr.*, **124**, 12182 (1996)
211. Пат. 5106800 США; *Chem. Abstr.*, **117**, 52222 (1992)
212. Пат. 1796660 СССР; *Бюл. изобрет.*, (7), 83 (1993); *Chem. Abstr.*, **120**, 249081 (1994)
213. Пат. 5296428 США; *Chem. Abstr.*, **121**, 38979 (1994)
214. Пат. 5208200 США; *Chem. Abstr.*, **119**, 76129 (1993)
215. Пат. 5196110 США; *Chem. Abstr.*, **119**, 52657 (1992)
216. Пат. 5211838 США; *Chem. Abstr.*, **119**, 99689 (1993)
217. Пат. 5391292 США; *Chem. Abstr.*, **122**, 269847 (1995)
218. WO PCT 95 16009; *Chem. Abstr.*, **123**, 148676 (1995)
219. Пат. 275455 Чехия; *Chem. Abstr.*, **120**, 81212 (1994)
220. WO PCT 94 19428; *Chem. Abstr.*, **121**, 234391 (1994)
221. Пат. 5316992 США; *Chem. Abstr.*, **121**, 61282 (1994)
222. Пат. 2024581 РФ; *Бюл. изобрет.*, (23), 84 (1994); *Chem. Abstr.*, **123**, 88027 (1995)
223. Пат. 2019557 РФ; *Бюл. изобрет.*, (17), 88 (1994); *Chem. Abstr.*, **123**, 61094 (1995)
224. Пат. 2032465 РФ; *Бюл. изобрет.*, (10), 117 (1995); *Chem. Abstr.*, **124**, 33512 (1996)
225. Пат. 07163884 Япония; *Chem. Abstr.*, **123**, 174780 (1995)
226. Пат. 5254518 США; *Chem. Abstr.*, **120**, 81217 (1994)
227. Пат. 5268344 США; *Chem. Abstr.*, **120**, 111413 (1994)
228. Пат. 2027506 РФ; *Chem. Abstr.*, **123**, 343437 (1995)
229. J.P.Boitiaux, J.M.Deves, B.Didillon, C.R.Marcilly. *Chem. Ind. (Dekker)*, **61**, 79 (1995); *Chem. Abstr.*, **122**, 217847 (1995)
230. B.H.Davis, G.J.Antos. *Chem. Ind. (Dekker)* **61**, 113 (1995); *Chem. Abstr.*, **122**, 217848 (1995)
231. J.-R. Chang. *Shiyou Jikan*, **30**, (1), 23 (1994); *Chem. Abstr.*, **121**, 60817 (1994)
232. J.Xiao, R.J.Puddephatt. *Coord. Chem. Rev.*, **143**, 457 (1997); *Chem. Abstr.*, **123**, 323202 (1995)
233. G.C.Bond. *J. Mol. Catal.*, **81**, 99 (1993)
234. J.Zhang. *Shiyou Lianzhi*, **24**, (4), 40 (1993); *Chem. Abstr.*, **121**, 13590 (1994)
235. J.P.Rosso, M.I.Guindy. *Chem. Ind. (Dekker)* **61**, 395 (1995); *Chem. Abstr.*, **122**, 193026 (1995)
236. M.L.El Guindy. In *Rhenium and Rhenium Alloys*. (Ed. B.D.Bryskin). The Minerals, Metals and Materials Society, Orlando. 1997. P.90
237. Г.М.Сеньков, Н.С.Козлов. В кн. *Промышленные катализаторы риформинга*. Наука и техника, Минск, 1986. С. 226
238. G.M.Senkov, A.A.Artyukh, V.M.Yakubenko, L.I.Titova, A.M.Nikitina, M.F.Gorbatsevich. *Vesti Acad. Navuk Belarusi, Ser. Khim. Navuk*, **3**, 89 (1995); *Chem. Abstr.*, **124**, 293759 (1996)
239. G.M.Senkov, A.A.Artyukh, A.M.Nikitina, M.F.Gorbatsevich, L.I.Titova, L.P.Filanchuk. *Vesti Acad. Navuk Belarusi, Ser. Khim. Navuk*, **4**, 32 (1995); *Chem. Abstr.*, **124**, 293761 (1996)
240. R.W.Morse, P.W.Vance, V.J.Novak, J.P.Franck, J.C.Plumail. *Fuel Reformulation*, **3**, (3), 31, 33, 36, 38 (1995); *Chem. Abstr.*, **124**, 206622 (1996)
241. A.Caballero, F.Villain, H.Dexpert, F.Lepeltier, B.Didillon, J.Lynch. *Catal. Lett.*, **20**, 1 (1993)
242. A.Caballero, F.Villain, H.Dexpert, F.Lepeltier, J.Lynch. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **89**, 159 (1993); *Chem. Abstr.*, **118**, 133014 (1993)
243. A.Caballero, F.Villain, H.Dexpert, F.Lepeltier, J.Lynch. *Jpn. J. Appl. Phys. I*, **32**, 439 (1993); *Chem. Abstr.*, **119**, 206698 (1993)
244. Z.Huang, J.R.Fryer, C.Park, D.Stirling, G.Webb. *J. Catal.*, **148**, 478 (1994)
245. Z.Huang, J.R.Fryer, C.Park, D.Stirling, G.Webb. *Inst. Phys. Conf. Ser.*, **138**, 469 (1993); *Chem. Abstr.*, **123**, 18819 (1995)
246. K.V.Rao, G.C.Pandey, K.R.Murthy. *Indian J. Chem. A, Inorg., Bio-Inorg. Phys. Theor. Anal.*, **34**, 746 (1995); *Chem. Abstr.*, **123**, 174517 (1995)
247. D.S.Lafyatis, G.F.Froment, F.Gilbert, A.Pasau-Claerbout, G.Eric. *J. Catal.*, **147**, 522 (1994)
248. A.J.Silvestry, P.A.Naro, R.L.Smith. *J. Catal.*, **14**, 386 (1969)
249. S.Jiang, M.Guo, J.Gong. *Huanan Shifan Daxue Ziran Kexue Xuebao*, **17**, (4), 53 (1994); *Chem. Abstr.*, **122**, 197948 (1995)
250. Y.Hu, L.Zheng. *Wuli Huaxue Xuebao*, **11**, 636 (1995); *Chem. Abstr.*, **123**, 323212 (1995)
251. C.G.Michel, W.E.Bambrick, R.H.Ebel, G.Larsen, G.L.Haller. *J. Catal.*, **154**, 222 (1995)

RHENIUM-CONTAINING CATALYSTS IN REACTIONS OF ORGANIC COMPOUNDS

M.A.Ryashentseva

*N.D.Zelinsky Institute of Organic Chemistry, Russian Academy of Sciences
47, Leninskii prosp., 117913 Moscow, Russian Federation, Fax +7(095)135-5328*

Problems of the use of rhenium compounds and supported mono-, bi-, and poly-metal rhenium-containing catalysts in reactions of methathesis of alkenes and unsaturated functional compounds, hydrogenation and dehydrogenation of hydrocarbons, transformations of hydrocarbons and their mixtures, hydrogenation of fractions of carboxylic acids and the products of hydroformylation of esters of synthetic fatty acids, are considered. The peculiarities of Al–Pt–Rh-catalysts under conditions of reforming are described. The specificity of the action of rhenium heptasulfide in reactions of hydrogenation of fused N-containing aromatic compounds and reductive C-alkylation of indoloisoquinoline with alcohols is noted.

Bibliography — 251 references.

Received 23th June 1997