

ЦИКЛИЗАЦИЯ ПАРАФИНОВЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ В АРЕНЫ И ЦИКЛОАЛКАНЫ

Я.В. Михайлова, И. М. Круковский, С.А. Свидерский,

А. Н. Логинова, В.В. Фадеев

Объединенный центр исследований и разработок

E-mail: research-centre@rn-rdc.ru

РЕФЕРАТ

В обзоре представлено состояние научных исследований в области циклизации парафиновых углеводородов в арены и циклоалканы. Показано, что механизм реакций циклизации *n*-алканов на платиновых катализаторах достаточно хорошо изучен. В литературе рассматриваются катализаторы циклизации, которые можно объединить в две группы: бифункциональные катализаторы, состоящие из активного металлического компонента и кислотного носителя, и монофункциональные катализаторы, содержащие только металлические активные центры. К первой группе относятся, в основном, катализаторы на основе кислотного носителя (оксид алюминия, алюмосиликат или цеолиты), ко второй - на основе некислотного носителя (оксид алюминия с пониженной кислотностью, некислотные цеолиты). В качестве активного компонента для катализаторов обеих групп, как правило, применяется платина. В последние десятилетия в литературе широко представлены исследования реакций циклизации на монофункциональных катализаторах, содержащих в качестве активного компонента Pt, нанесенную на цеолит L в K-форме. Однако представленные экспериментальные данные носят разрозненный характер и не систематизированы.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: Циклизация, Цеолит, Парафиновые углеводороды, Арены, Циклоалканы.

Cyclization, Zeolite, Paraffinic hydrocarbons, Arenes, Cycloalkanes.

Введение

Реакции циклизации лежат в основе важных каталитических процессов получения ароматических углеводородов, главным образом, толуола, бензола и ксилолов, а также бензинов, отличающихся повышенной детонационной стойкостью [1].

В последнее время во всем мире наблюдается увеличение потребления топлив, масел и продуктов нефтехимического синтеза при одновременно растущем дефиците природных энергоресурсов. В связи с этим, основным направлением развития нефтеперерабатывающей отрасли является углубление переработки нефти и природного газа. С другой стороны, ужесточение требований к качеству товарных нефтепродуктов вынуждает вертикально интегрированные нефтяные компании активно модернизировать свое производство с целью получения топлив европейского уровня качества.

Таким образом, на производствах неуклонно растут темпы развития каталитических технологий, внедряются новые процессы, проводится крупномасштабная реконструкция.

В связи с увеличением доли топлив, получаемых из природного газа и возобновляемого сырья, в энергетическом балансе возрастает роль гидрокаталитических процессов, в том числе циклизации парафиновых углеводородов в циклоалканы и арены - ценные компоненты топлив и масел.

Нафтеносодержащие углеводороды (циклоалканы) – ценнейший класс химических соединений, входящий в состав масел и топлив и являющийся их наиболее высококачественной составной частью. Моноциклические нафтены придают моторному топливу высокие эксплуатационные свойства и являются более качественным сырьем в процессах каталитического риформинга. Они обладают высокой степенью насыщения, низкими предельными температурами фильтруемости, температурами текучести и высокой плотностью. В составе смазочных масел они обеспечивают высокий индекс

вязкости. Нафтеновые масла (V группа по классификации API), получаемые из особых нефтей, запасы которых неуклонно сокращаются, обладают хорошими эксплуатационными характеристиками и широко востребованы в промышленности. В частности, нафтены по сравнению с другими классами углеводородов, входящих во фракцию дизельного топлива, обладают оптимальным соотношением плотности и цетанового индекса [2, 3] (рис. 1).

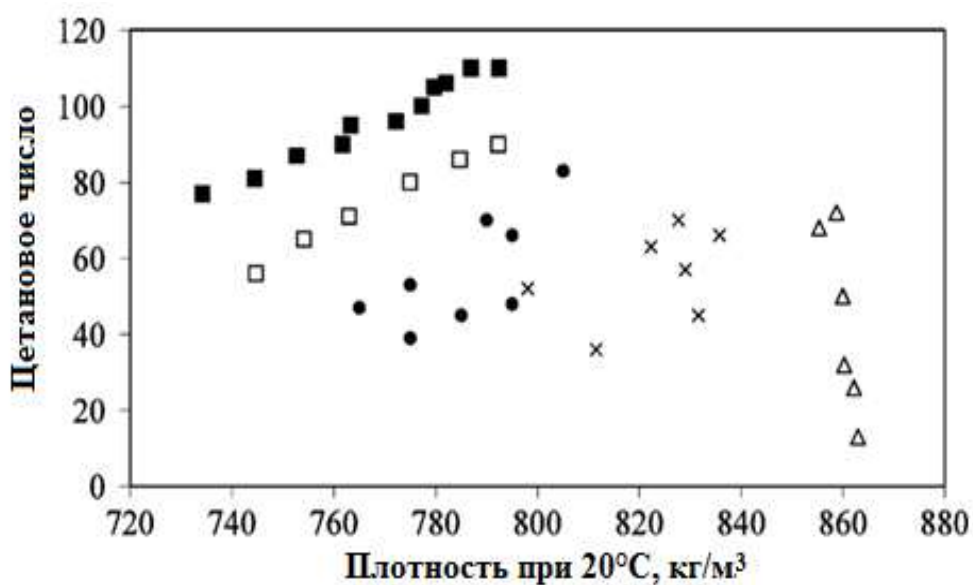


Рис. 1. Зависимость цетанового индекса от плотности углеводородов, входящих в состав средних дистиллятов (175-350 °С): *n*-парафины - ■, 1-олефины - □, моноразветвленные парафины - ●, замещенные циклогексаны -x, алкилбензолы - Δ [1].

Ароматические углеводороды также обладают хорошими эксплуатационными характеристиками: присутствие их в составе товарных нефтепродуктов определяющим образом влияет на такие важные показатели качества, как октановое число (бензины), плотность и вязкость (дизельные и реактивные топлива) и др. Моноциклические арены с длинными разветвленными боковыми алкильными цепями придают смазочным маслам хорошие вязкостно-температурные свойства. Однако, ввиду ограничений экологического

характера, содержание ароматических соединений в современных продуктах регламентируется.

Содержание аренов в нефтях колеблется от 15 до 50 %. В бензиновых фракциях арены представлены гомологами бензола. Распределение их по фракциям средних дистиллятов различно и зависит от степени ароматизированности нефти, о которой косвенно можно судить по её плотности. В легких нефтях содержание аренов с повышением температуры кипения фракций, как правило, снижается. Нефти средней плотности нафтенового типа характеризуются почти равномерным распределением аренов по фракциям. В тяжелых нефтях содержание их резко возрастает с повышением температуры кипения фракций.

Синтетические углеводороды, получаемые по методу Фишера-Тропша (СФТ), представляют собой смесь, главным образом, *n*-алканов, в составе которых практически не содержится нафтеновых и ароматических соединений, чем объясняются неудовлетворительные значения таких показателей, как плотность, температура начала кристаллизации и температура текучести получаемых из них продуктов, особенно это относится к синтетическим топливам для авиационной техники.

Получение синтетических топлив, обогащенных нафтенами, - малоизученный процесс, одной из причин этого является высокое содержание нафтенов в природных смесях углеводородов [4, 5]. В синтетическом сырье недостаточно углеводородов, которые можно превращать в арены за один шаг. Тем не менее, прямой синтез нафтенов и ароматических углеводородов из парафинов нефтяных фракций и высокопарафинистого синтетического сырья обладает наибольшей привлекательностью из всех возможных технологических схем получения ценных компонентов синтетических топлив.

В настоящем обзоре рассмотрены основные направления каталитического получения циклических углеводородов (нафтенов и аренов), механизмы протекания этих реакций, влияние природы катализатора, влияние углеводородного состава сырья на превращения алканов в ароматические и нафтеновые углеводороды.

Механизмы реакций циклизации парафиновых углеводородов

Реакция ароматизации была открыта в 1936 г. независимо тремя группами советских химиков: Казанским Б.А. и Платэ А.Ф. на платиновом катализаторе, Молдавским Б.Л. и Камушер Г.Д. на хромовом и алюмохромовом катализаторах, а также Каржевым В.И., Севастьяновой М.Г. и Сиовой А.И. на меднохромовом катализаторе. Эта реакция, позволяющая сравнительно просто получать из парафиновых углеводородов соединения ароматического ряда, привлекла внимание исследователей во всех странах с развитой нефтеперерабатывающей промышленностью. Интерес к реакции был обусловлен не только перспективой создания нового промышленного процесса получения ароматических углеводородов – компонентов топлив и сырья нефтехимии, но и возможностью изучения механизма циклизации и природы циклизующего действия катализатора.

В литературе рассматриваются следующие механизмы циклизации углеводородов [6]:

- C_6 -дегидроциклизация (ароматизация) путем последовательного отщепления атомов водорода от линейной молекулы. Замыкание кольца инициируется либо каталитически, либо термически. При температуре 350-500 °С замыкание цикла происходит в присутствии большинства металлосодержащих катализаторов.
- C_6 -циклизация, при которой алканы превращаются в циклогексаны, протекающая на заряженных поверхностных комплексах металлов платиновой группы.

- C₅-циклизация алканов до насыщенных циклопентановых углеводородов, протекающая на поверхности металлов (Pt) в избытке водорода.
- C₅-дегидроциклизация [6, 7] протекает через стадию образования поверхностных соединений, содержащих циклопентадиеновое кольцо.

Выбор наиболее вероятных путей циклизации облегчается тем, что содержание некоторых углеводородов в продуктах реакции, так же, как и селективность реакции, сильно зависит от условий проведения процесса, в частности, концентрации водорода в реакционной смеси (рис. 2). По данным авторов [1], максимальные количества бензола образуются уже при низких парциальных давлениях H₂, а метилциклопентана – при более высоком содержании водорода в реакционной смеси (рис. 2). Авторы предполагают, что это связано с тем, что промежуточные поверхностные соединения, через которые происходит образование бензола, должны содержать больше ненасыщенных связей, чем промежуточные соединения, характерные для C₅-циклизации.

Это и другие наблюдения легли в основу классического представления о ступенчатом механизме образования ароматических соединений через последовательное увеличение числа двойных связей в молекуле.

Следовательно, при каталитическом превращении алканов с 6 и более атомами углерода наряду с образованием ароматических соединений протекают следующие реакции:

- Дегидрирование алканов в алкены, диены, триены;
- Скелетная изомеризация;
- Гидрокрекинг;
- Гидрогенолиз;
- Образование кокса.

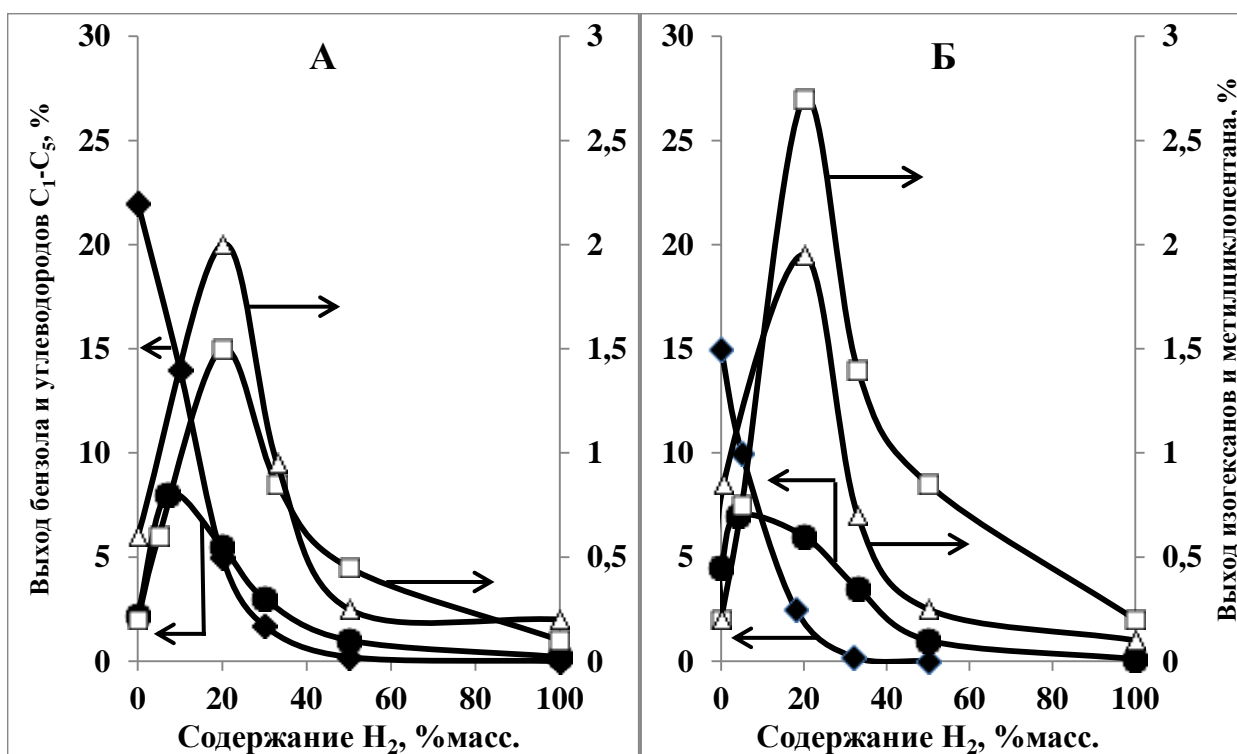


Рис. 2. Зависимость выхода продуктов от содержания водорода в газе-носителе (гелий) при превращении *n*-гексана (А) и 3-метилпентана (Б) (импульсный режим, температура - 375°С, катализатор - палладиевая чернь) [1]: ◆ - бензол; □ - метилциклопентан; Δ - изомеры гексана; ● – олефины.

Эти реакции в разной степени происходят во всех процессах каталитической циклизации.

В целом, закономерности каталитической циклизации углеводородов определяются следующими факторами:

- кислотностью носителя,
- природой и содержанием металлического компонента,
- условиями проведения реакции,
- присутствием в системе астехиометрических компонентов (в частности, водорода и углерода),
- составом исходного углеводородного сырья.

Монофункциональный и бифункциональный пути протекания реакций циклизации

В литературе рассматриваются два основных механизма протекания реакций циклизации:

- бифункциональный механизм, по которому в реакциях участвуют как металлические, так и кислотные центры катализатора, применим для систем – Pt на кислотном носителе;
- монофункциональный механизм, подразумевающий протекание реакции только на металлических центрах, применим для катализаторов – Pt на некислотном носителе.

Процесс ароматизации n-парафиновых углеводородов с 6-ю и более атомами углерода в цепи на бифункциональных катализаторах, в частности, платине на кислотных носителях, включает дегидрирование n-алкана на металле с последующей циклизацией дегидрированной молекулы на кислотных центрах. Имеет место и C₅, и C₆-циклизация, соотношение этих процессов сильно зависит от длины цепи углеводорода и его разветвленности. Алкилциклогексан, образующийся по реакции C₆-циклизации, впоследствии дегидрируется до ароматических углеводородов на металле. Алкилциклопентан, образующийся в реакции C₅-циклизации, для формирования аренов дегидрированием на металле требует дополнительной стадии расширения кольца с C₅ до C₆, которое катализируется кислотными центрами.

Схема протекания циклизации n-парафинового углеводорода на бифункциональном катализаторе представлена на рис. 3. Данная схема иллюстрирует общие представления о механизме протекания реакций дегидроциклизации алканов.

На монофункциональных платиновых системах наиболее вероятными являются два возможных пути: C₆-циклизация на поверхности платины с разрывом связи C-H по

первичному и вторичному атому с последующим дегидрированием циклоалканов в арены (C_5 -циклизация в меньшей степени вносит вклад в формирование ароматических соединений), или C_6 -дегидрироциклизация (ароматизация) алканов путем последовательного отщепления атомов водорода от линейной молекулы с образованием олефинов, диенов, триенов и последующей термической циклизацией [1, 9].

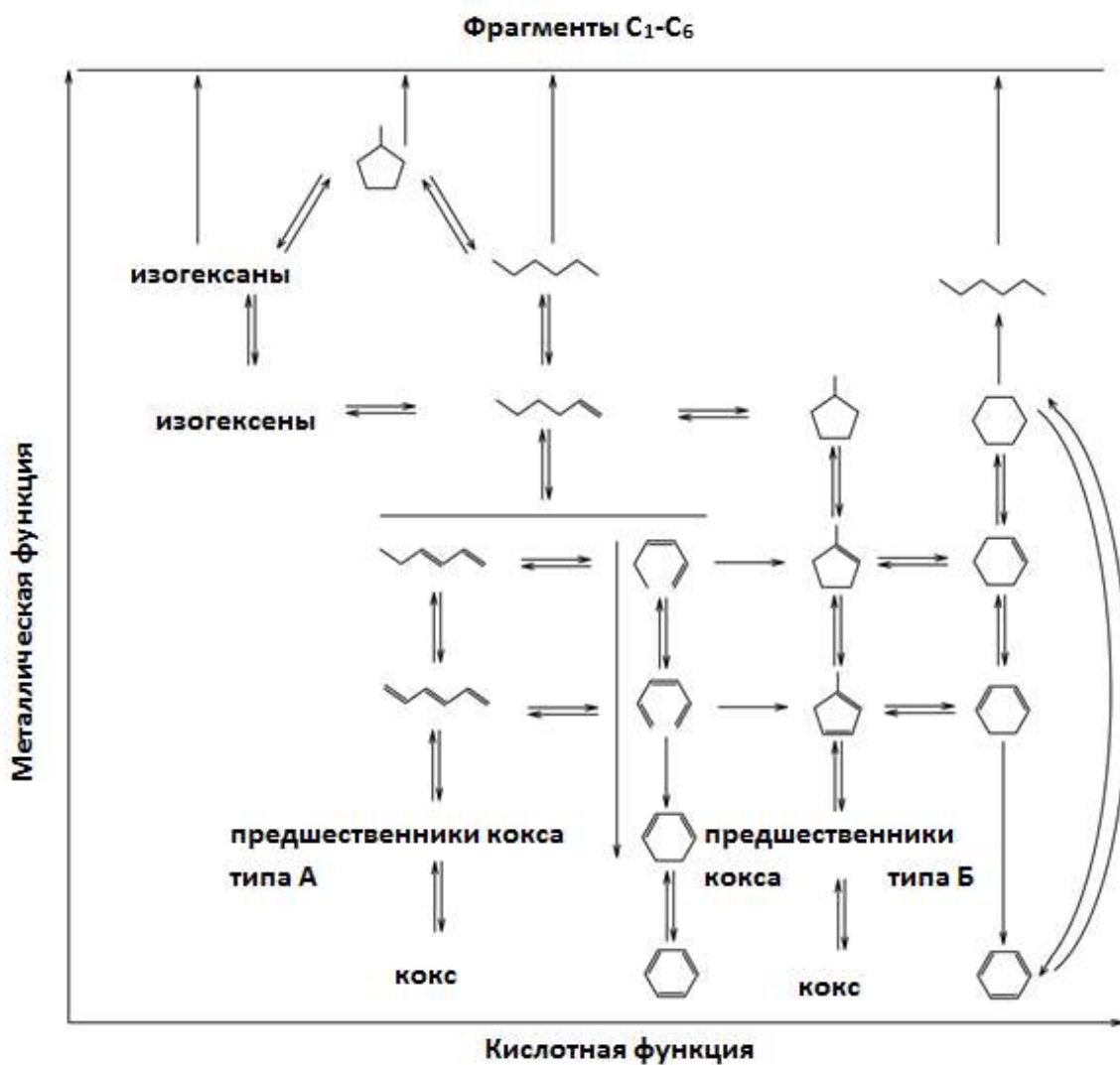


Рис. 3. Схема реакций дегидроциклизации n -алканов, протекающих на бифункциональных катализаторах [8]

Использование катализаторов с сильной дегидрирующей способностью, таких как оксид хрома (Cr_2O_3) или платина на некислотном оксиде алюминия [10], благоприятствуют такому ступенчатому механизму циклизации через ненасыщенные

соединения: дегидроциклизация *n*-алканов происходит через последовательное дегидрирование *n*-алкана, например *n*-гексана, в *n*-гексен, гексадиен, гексатриен и термическую циклизацию в циклогексадиен, с образованием бензола в результате дегидрирования циклогексадиена.

На монофункциональных металлических катализаторах (Pt на некислотных носителях) механизм прямой C_6 -дегидроциклизации, по-видимому, является главным путем ароматизации линейных алканов с числом атомов в цепи 6 и более [11, 12]. С другой стороны, механизм C_5 -дегидроциклизации с последующим расширением кольца также представляется возможным путем ароматизации разветвленных алканов с 5 углеродными атомами в линейной цепи [13-16]. В соответствии с данными ряда авторов [12, 13, 17, 18], по механизму C_5 -дегидроциклизации с последующим расширением кольца, в дополнение к основному механизму C_6 -дегидроциклизации, образуется менее 10% аренов, и предпочтительным путем образования аренов на платине, нанесенной на некислотные носители, является прямая C_6 -дегидроциклизация. Если же кольцо C_5 образуется на этапе C_5 -циклизации, требуется конверсия данного алкилциклопентанового интермедиата в ароматические углеводороды посредством расширения кольца, как описано выше. Эта реакция не имеет ограничений на бифункциональном катализаторе, так как в его составе есть и платина, и кислотный компонент. Было установлено, что платина сама может катализировать расширение кольца. Этот вывод получен из наблюдения, что изначальное формирование аренов начинается с реакции замещенных циклопентанов на платине, нанесенной на некислотный носитель [15, 16, 19]. Механизм реакции расширения кольца для метилциклопентана на платине включает конверсию метилциклопентана по реакции раскрытия цикла в изомеры гексана и частично в *n*-гексан, с последующей C_6 -циклизацией *n*-гексана [20]. Хотя расширение кольца C_5 в C_6 возможно на чистой

платине, реакция по механизму C_5 –дегидроциклизации протекает в целом медленнее на монофункциональном катализаторе, чем на катализаторе, содержащем как металлические, так и кислотные активные центры. По данным ряда авторов [21-23], расширение кольца C_5 до C_6 на бифункциональных катализаторах происходит гораздо быстрее (скорость реакции больше ≈ 10 раз), чем на монофункциональных.

Влияние природы катализатора

При протекании каталитической циклизации углеводородов на металлах большое значение имеют два следующих фактора: природа металла и присутствие в системе астехиометрических компонентов. Активность катализатора в реакции C_6 -циклизации зависит от его дегидрирующих свойств. Возможность протекания C_5 -циклизации непосредственно определяется особенностями расположения атомов на поверхности металла, так как замыкание 5-членных циклов наблюдается только на платине, палладии, иридии и родии. Присутствие в системе водорода и углерода существенно влияет на протекание реакции циклизации, поскольку при контакте металла с углеродом образуются поверхностные комплексы, которые могут служить активными центрами в реакциях переноса водорода.

В литературе опубликованы данные о том, что все металлы VIII группы периодической системы за исключением Fe и Os [24], а также Re и Cu [25] активны в циклизации.

В промышленных условиях хорошо зарекомендовали себя платиносодержащие катализаторы, в которых платина (в чистом виде или в комбинации с другими металлами) нанесена на оксид алюминия, кислотный аморфный алюмосиликат либо цеолит [26]. В присутствии таких систем протекают несколько реакций: дегидрирование циклоалканов; изомеризация алканов и алкилциклопентанов; дегидрирование,

циклизация и дегидроциклизация парафинов [27]. Гомолитические реакции гидрирования и дегидрирования протекают на металлических центрах. Платиновый компонент катализатора ускоряет реакции гидрирования и дегидрирования и, следовательно, способствует образованию ароматических углеводородов и непрерывному гидрированию и удалению промежуточных продуктов, склонных к коксообразованию. Содержание платины обычно составляет 0,3—0,8 % масс., при снижении этой величины уменьшается устойчивость катализатора к ядам. Но и чрезмерное содержание металла нежелательно: при повышении концентрации платины усиливаются реакции деметилирования и расщепления нафтеновых углеводородов. Другим фактором, ограничивающим содержание платины в катализаторе, является ее высокая стоимость.

Кислотную функцию катализатора выполняет носитель, который определяет его крекирующую и изомеризирующую активность. Кислотность катализатора оказывает значительное влияние на превращение сырья с большим содержанием парафиновых углеводородов. На кислотных центрах катализатора осуществляется инициирование реакций гидрокрекинга и изомеризации парафинов.

Таким образом, кислотная функция катализатора циклизации необходима для протекания реакций гидрокрекинга и изомеризации, а дегидрирующая — для реакций гидрирования-дегидрирования. Сочетание этих двух функций определяет эффективность бифункционального катализатора циклизации.

Pt-содержащие системы до сих пор остаются лучшими и наиболее подробно исследованными катализаторами дегидроциклизации. Так как образование 5-членных циклов происходит преимущественно путем прямой дегидроциклизации, то наиболее благоприятное течение реакции идет в присутствии металлов платиновой группы, нанесенных на кислотный носитель [8, 28].

Важным параметром катализатора циклизации является размер частиц Pt, в значительной степени определяющий протекание побочных реакций (главным образом, гидрогенолиз алканов) [29, 30]. Гидрогенолиз незначителен при размере частиц менее 1-2 нм. Для снижения доли гидрогенолиза используется сплав платины с менее активным металлом. Преимуществом катализатора с высокой дисперсностью активного металла является увеличение его активности и снижение степени дезактивации активных центров.

Дальнейшее развитие работ по исследованию катализаторов циклизации связано с разработкой биметаллических систем. Функции металлических активных центров регулируются введением в состав катализатора второго металла - промотора. Наиболее распространенными среди промоторов являются Re и Sn.

Введение рения в состав платинового катализатора препятствует рекристаллизации – укрупнению кристаллитов платины при длительной его эксплуатации [26]. По-видимому, это связано с тем, что рений образует сплав с платиной, и препятствует спеканию платины при термическом воздействии. Кроме того, такие катализаторы обладают повышенной активностью по отношению к диссоциации молекулярного водорода и миграции атомарного водорода (спилловеру). В результате коксообразование происходит на активных центрах, наиболее удаленных от биметаллических центров катализатора, что способствует сохранению активности при высокой его закоксованности. Согласно другим данным [31], рений в условиях процесса в присутствии водорода восстанавливается до ReO_2 и распределяется на поверхности оксида алюминия, а платина диспергирована между образовавшимися кристаллами. Это также препятствует укрупнению частиц платины. Оксид рения катализирует гидрогенизацию соединений – предшественников кокса, и таким образом эффективно

препятствует образованию кокса. Применение платино-ренийевых катализаторов позволяет повысить температуру процесса и снизить рабочее давление.

Другим промотором, эффективно влияющим на каталитическую циклизацию, является олово. В [9] приведены данные по влиянию введения олова в состав каталитической системы Pt/Al₂O₃ на процесс циклизации н-октана. Показано, что катализатор, модифицированный оловом, проявляет большую активность в процессе ароматизации н-октана: конверсия н-октана в ароматические углеводороды возрастает почти вдвое (табл. 1). При этом распределение ароматических углеводородов с числом углеродных атомов 8 изменяется: в присутствии не модифицированного оловом образца образуется около 50 % моль этилбензола и столько же приходится на ксилолы; на катализаторе Pt-Sn/Al₂O₃ содержание этилбензола в ароматических углеводородах C₈ не превышает 32,2 % моль, а доля ксилолов возрастает до 68,6 % моль.

Таблица 1

Состав продуктов, получаемых при конверсии н-октана на Pt-содержащих катализаторах [9]

Условия проведения процесса: давление – 0.1 МПа; температура – 482 °С

Катализатор	Время работы, мин.	Конверсия н-октана в арены, мольн. %	Состав аренов C ₈ , (% мольн.)			
			этилбензол	орто-ксилол	мета-ксилол	пара-ксилол
Pt/Al ₂ O ₃	36	48	48.3	48.8	1.9	1.0
	78	35	49.0	49.0	1.3	0.7
Pt-Sn/Al ₂ O ₃	52	84	32.2	59.0	6.1	2.7
	103	82	31.5	58.5	7.1	3.0

Также авторами [9] установлено, что относительные скорости циклизации алканов и конденсация алкилбензольных колец определяются электронным состоянием поверхности катализатора. Промотирование катализаторов Pt/Al₂O₃ и Rh/Al₂O₃ оловом существенно изменяет селективность образования бициклических ароматических соединений из *n*-C₈H₁₈, *n*-C₉H₂₀, и *n*-C₁₀H₂₂. У нонана общие скорости дегидроциклизации под действием промотора не изменялись, а у октана и декана возрастали. Наибольший эффект достигнут при мольном соотношении Pt/Sn = 1/4 (T = 482°C). При этом содержание бициклических ароматических соединений снижалось больше, чем в 10 раз. Увеличение содержания Pt, нанесенной на оксид алюминия, от 0,1 до 0,6% приводит к двукратному увеличению скорости ароматизации *n*-гептана. В то же самое время скорость реакции расширения кольца у метилциклопентана остается без изменения. Если в качестве сырья используют олефины, то основным направлением превращения становится циклизация на кислотных центрах [1].

Существенное влияние на активность катализаторов в реакциях циклизации оказывает кислотность носителя. В работе [32] исследовано влияние кислотности бифункционального катализатора на состав продуктов превращения алканов C₆-C₈.

Результаты исследований представлены в табл. 2.

Эксперименты проводились на алюмоплатиновых катализаторах, для одного из которых (А) кислотность усиливалась хлорированием носителя, а для другого (НА) кислотность гасилась введением соединений натрия. И в том, и в другом случае в качестве носителя использовали оксид алюминия.

Как видно из табл. 2, наиболее заметно увеличение кислотности влияет на выходы ксилолов (увеличение выхода в 1,7 раза) и углеводородов изо-строения.

Таблица 2

Влияние кислотности носителя на конверсию гексана, гептана и октана в присутствии катализаторов с повышенной кислотностью –0.6%Pt-Al₂O₃-1%Cl (А) и с пониженной кислотностью –0.6%Pt-Al₂O₃-Na (NA) [32]

Условия процесса: давление – 0.1 МПа, мольное отношение H₂/НС = 6, температура - 460°С, объемная скорость - 2 ч⁻¹.

Сырье	Катализатор	Состав продуктов (% масс.)				
		C ₆ (аром.)	C ₇ (аром.)	C ₈ (аром.)	изо- C _n	Нафтены C ₅
C ₆ (гексан)	А	11.8	0.6	1.8	16.5	7.8
	NA	12.9	0.2	-	7.7	9.6
C ₇ (гептан)	А	1.6	13.6	7	10.9	2.8
	NA	2.2	12.1	-	2.2	2.3
C ₈ (октан)	А	1.2	3.2	17	8.0	1.6
	NA	1.4	1.8	10	1.8	1.1

Таким образом, при использовании нанесенных катализаторов состав продуктов циклизации определяется силой и соотношением гидрирующих и кислотных активных центров.

Авторы [28] исследовали влияние времени контакта на превращение *n*-гексана в присутствии катализатора 0,6 % Pt/Al₂O₃. Процесс превращения *n*-гексана проводили при температуре 400-500 °С, давлении 0.3–2МПа. Состав продуктов реакции анализировали при варьировании массовой скорости подачи сырья от 10 до 150 ч⁻¹.

На рисунке 4 показана зависимость состава продуктов от времени контакта *n*-гексана с катализатором 0,6 % Pt/Al₂O₃ [28].

Из представленных данных следует, что реакционная смесь имеет сложный состав, что свидетельствует о протекании различных реакций. По мере расходования *n*-гексана (кривая 4) продукты обогащаются его изомерами – 2-метил- и 3-метилпентаном (кривые 1 и 2). С увеличением времени контакта существенно возрастает содержание бензола (кривая 3), при этом доля производных циклопентана (кривые 5 и 11) и непредельных соединений (кривые 6, 7, 8, 9 и 10) остается неизменной при $\tau > 0,05 \text{ ч}^{-1}$.

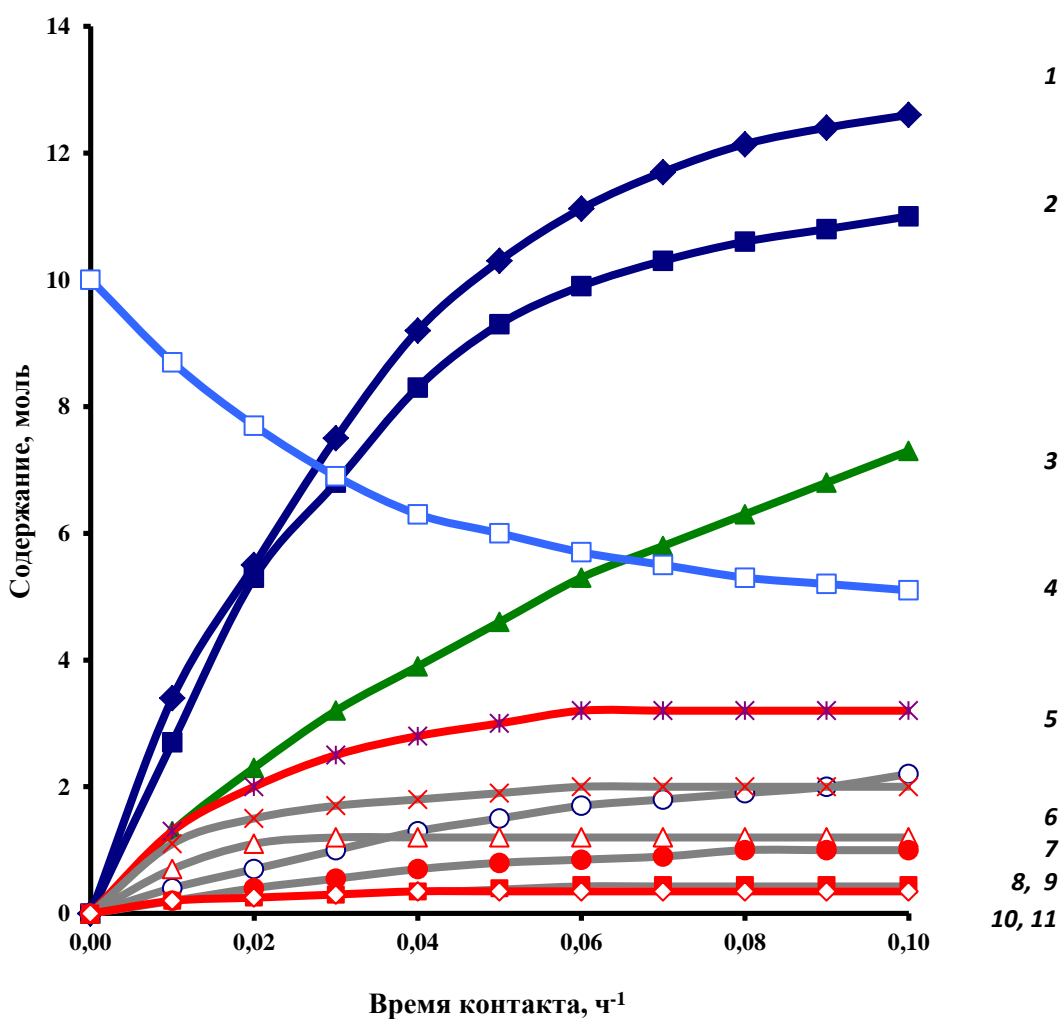


Рис. 4. Зависимость состава продуктов от времени контакта *n*-гексана с катализатором 0.6%Pt/Al₂O₃. Условия процесса: 500°C, 2 МПа, H₂/C₆H₁₄ = 6 мольн. [28]:1 – 2-метилпентан; 2 – 3-метилпентан; 3 – бензол; 4 – 0,1 х *n*-гексан; 5-метилциклопентан;

6 – 2,3-диметилбутан; 7 – 2-метилпентен-2 + гексен-2; 8 – гексен-3; 9 – 3-метилпентен-2; 10 – гексадиен-1,5; 11 – 1-метилциклопентен-1.

При малом времени контакта в интервале 0,01-0,02 ч⁻¹ бензол и метилциклопентан образуются практически в одинаковых количествах.

Таким образом, варьируя массовую скорость подачи *n*-гексана, можно достичь повышения селективности процесса по отдельным группам образующихся продуктов.

В связи с тем, что при изомеризации алканов с числом атомов углерода 6 и более могут образовываться углеводороды с длиной цепи 5 и менее (которые подвергаются циклизации с трудом, только при обратной изомеризации в *n*-C₆ и *n*-C₇), желательно осуществлять их прямую C₆-циклизацию. Для этой цели разработаны монофункциональные катализаторы, из которых наибольшее распространение получили системы, содержащие Pt на некислотных носителях (ВаК-форма цеолита L) [11, 12, 29]. В их присутствии удается существенно повысить выход аренов за счет подавления реакций деалкилирования и гидрокрекинга до C₁-C₅. Кристаллическая структура цеолита L представлена на рис. 5.

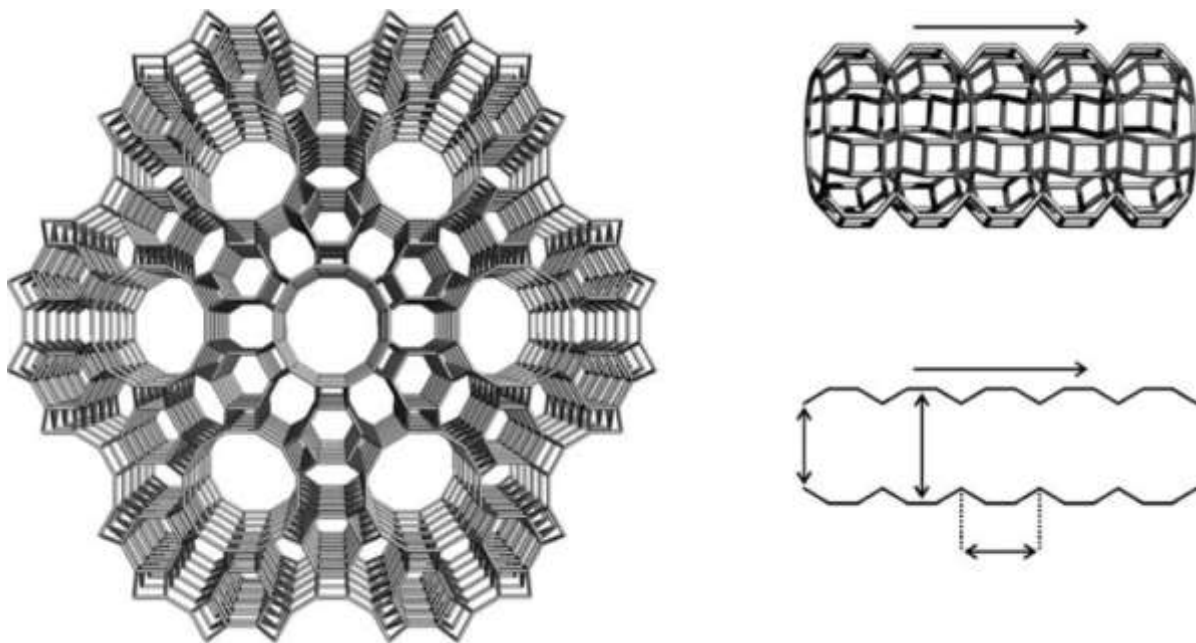


Рис. 5. Кристаллическая структура цеолита L [33]

Цеолит L имеет одномерную систему каналов, диаметр входного окна - 7,1 Å. Соотношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 6-7$.

Высокая эффективность монофункциональных катализаторов на основе цеолита L была впервые отмечена в 1978 году специалистами компании Elf-Union [34].

Критический анализ преимуществ применения каталитической системы Pt/KL представлен в [30]. Авторы связывают высокую селективность таких катализаторов с оптимальным электронным состоянием и дисперсностью платины, а также с селективной адсорбцией углеводородов в каналах цеолита. К недостаткам монофункциональных катализаторов дегидроциклизации алканов в первую очередь следует отнести невысокую стабильность к сернистым соединениям (<20 ppm), присутствие которых в сырье приводит к дезактивации катализатора.

В [35] исследованы Pt-содержащие образцы ([Pt] = 1%) на основе KL, KY, NaY, K-Al₂O₃, SiO₂ в превращении н-гексана. Исследование всех образцов, восстановленных водородом, методом просвечивающей электронной микроскопии показало, что размер частиц металла находился в пределах 10-20 Å. На некислотных носителях, представляющих собой цеолиты KL, KY и NaY, частицы платины размером 10 Å были равномерно распределены. Превращение н-гексана на этих катализаторах приводило к образованию бензола через стадию C₆ - циклизации. Также наблюдали реакцию гидрокрекинга с образованием алканов C₁-C₅. Результаты, полученные на различных платиновых катализаторах, приведены в табл. 3.

Из представленных данных видно, что носитель KL значительно повышает эффективность платиновых катализаторов в процессе ароматизации н-гексана. Сравнение активности и селективности по бензолу некислотных катализаторов Pt/KL и Pt/SiO₂, отличающихся своей структурой, показывает, что ограничения, налагаемые

размерами каналов цеолита, влияют на соотношение скоростей реакций C_6 - и C_5 -циклизации (TOF).

Таблица 3

Показатели процесса циклизации н-гексана на Pt- катализаторах при температуре 420 °С [35]

Катализатор	Pt/KL	Pt/KY	Pt/NaY	Pt/KAl ₂ O ₃	Pt/SiO ₂
Активность	100	18	16	5	3
S по бензолу	0.57	0.32	0.32	0.25	0.18
TOF:					
-Бензол	1.44	0.141	0.155	0.051	0.032
-C ₅ - циклизация	0.70	0.21	0.27	0.12	0.084
TCl	1.8	3.1	1.5	1.7	1.0

Где:

— активность – относительная активность на грамм катализатора (относительно исходного катализатора Pt/KL);

— S по бензолу – отношение н-гексана, пошедшего на образование бензола, к общему количеству прореагировавшего н-гексана, %;

— TOF – количество молекул продукта в секунду на один поверхностный атом Pt;

— C₅ - циклизация – сумма метилциклопентана, 2-метилпентана и 3-метилпентана;

— TCl – индекс «терминального крекинга», мольное соотношение C₅/C₄, экстраполированное для нулевой конверсии н-гексана.

В работе [36] проведено сравнение каталитических свойств системы 0.6 % Pt/KL, приготовленной ионообменом, и 1 % Pt/SiO₂ в дегидроциклизации н-гексана.

Катализатор Pt/KL проявил более высокую активность и селективность в процессе

превращения н-гексана в бензол по сравнению с системой Pt/SiO₂. Данных по размеру частиц платины в данной работе не представлено, но предполагается, что в составе образцов Pt/KL платина распределяется в двух областях – в каналах и вне каналов на внешней каталитической поверхности. Установлено, что в присутствии катализатора Pt/SiO₂ продуктов C₄ образуется больше, чем C₅, в то время как в присутствии системы Pt/KL преимущественно образуются углеводороды C₁ и C₅, а продукты C₂-C₄ получают в меньших количествах.

По данным авторов [37, 38] некислотные системы Pt/BaKL проявляют меньшую эффективность в реакциях прямой дегидроциклизации нормальных парафиновых углеводородов C₈₊. Конверсия углеводородов C₈₊ на некислотных катализаторах сопровождается повышенным образованием малоценных этилбензола и продуктов деалкилирования. На бифункциональных катализаторах Pt-Re/Al₂O₃ и Pt-Sn/Al₂O₃ содержание ксилолов в равновесной смеси составляет 80 %, из них не менее 20 % составляет пара-ксилол (близко к термодинамическому равновесию). На некислотных катализаторах из образующихся ароматических углеводородов C₈ на долю этилбензола приходится 30-35 %, на ксилолы 65-70 % (содержание пара-ксилола - 10-14 %, существенно меньше равновесного содержания).

Авторы [19, 39], напротив, отмечают высокую селективность образования аренов C₈ при превращении н-октана. Состав ароматических углеводородов C₈, образующихся на катализаторе Pt/KL, был практически одинаков с полученным при превращении н-октана в присутствии системы Pt на некислотном Al₂O₃, и согласовывался с ожидаемым по механизму прямой C₆- дегидроциклизации, не ограниченной геометрическими параметрами. Было высказано предположение, что катализаторы характеризуются высокой селективностью в ароматизации н-октана и сильной склонностью к гидрокрекингу по первичному атому, если частицы платины с размером 8-12 Å, по

данным просвечивающей электронной микроскопии, находятся в каналах [39]. По мнению авторов данной работы, катализаторы Pt/KL при превращении н-октана не отличаются повышенной селективностью по ароматическим углеводородам по сравнению с платиновыми катализаторами на других некислотных носителях. Авторы предполагают, что каналы цеолита KL ограничивают размер кластеров платины, находящихся в порах, менее чем 10 Å, и это может налагать стерические ограничения, благоприятствующие C₆-дегидроциклизации алканов, приводя к образованию аренов.

В [19, 39] также приведено сравнение протекания ароматизации н-октана на некислотном катализаторе Pt/BaKL и кислотном катализаторе Pt/Al₂O₃-Cl. В таблице 4 приведена конверсия н-октана в арены C₈ и распределение изомеров C₈. Распределение аренов C₈, полученных превращением н-октана на некислотном катализаторе Pt/BaKL, демонстрирует явную тенденцию образования этилбензола и о-ксилола прямой C₆-дегидроциклизацией. Мета- и пара-ксилолы, образующиеся в сравнительно малых количествах, являются продуктами циклизации метилгептанов на поверхности платины. Было показано, что на катализаторе Pt/BaKL распределение изомеров метилгептана значительно отличается от распределения, соответствующего термодинамическому равновесию, наименее стабильный 4-метилгептан присутствует в существенном избытке [19].

Был сделан вывод, что на катализаторе Pt/BaKL изомеризация н-октана происходит через раскрытие пятичленного цикла, этот механизм обеспечивает путь для преимущественного образования 4-метилгептана на частицах платины, нанесенной на BaKL, в числе прочих изомеров метилгептана.

Таблица 4

Показатели процесса ароматизации н-октана при 460°C [19]

Катализатор	моль Ag C ₈ /100 моль C ₈	Состав ароматических углеводородов C ₈ , %	
		этилбензол + орто-ксилол	мета- + пара-ксилол
0.8 % Pt/BaKL	30	88	12
0.6 % Pt/Al ₂ O ₃ -Cl	16	63	37

Где: моль Ag C₈/100 моль C₈ – количество молей аренов C₈, образующихся из 100 молей пропущенного н-октана.

В работе [29] исследовано влияние типа носителей, различающихся кислотностью, на активность платиновых катализаторов. Показано, что селективность в отношении образования аренов намного ниже на бифункциональных цеолитных катализаторах (табл. 5).

Таблица 5

Состав продуктов, получаемых при конверсии н-гексана на Pt-содержащих цеолитных катализаторах [29]

Условия проведения процесса: давление – 0.1 МПа; мольное отношение H₂/HC = 4.2; температура - 460°C.

Катализатор	Объемная скорость, ч ⁻¹	Конверсия н-гексана, %	Состав продуктов (% мольн.)				
			C ₁ -C ₅	изо- C ₆	Арены		
					C ₆	C ₇	C ₈
0.5 % Pt-Hβ	2.6	44.7	78.2	-	11.5	4.2	4.9
0.5 % Pt-HY	2.6	45.1	70.7	-	16.3	7.4	3.9
0.5 % Pt-BaKL	2.0	48.1	18	39	37.8	2.9	1.6

Кроме того, селективность к крекированным продуктам значительно выше на цеолитных бифункциональных катализаторах, чем на монофункциональном Pt-BaKL. Образование продуктов гидрокрекинга в присутствии Pt-H β и Pt-HY происходит из-за высокой кислотности цеолитов, которая промотирует механизм классического бифункционального гидрокрекинга.

В 90-х годах появились патенты [40-42], где монофункциональные платиновые катализаторы, содержащие цеолит L, обрабатывают галогенсодержащими органическими соединениями [40] или солями аммония [41, 42], что позволяет существенно повысить выход ароматических углеводородов и увеличить срок службы каталитической системы. Синтезированные образцы платинового катализатора перед проведением процесса циклизации н-гексана обрабатывают смесью, состоящей из азота и CF₃Cl (либо CCl₄). Это приводит к повышению выхода аренов на 10-20% и продляет срок службы катализатора. При обработке образца хлоридом аммония достигается увеличение выхода ароматических углеводородов более чем в 2 раза. Механизм воздействия галогенсодержащих соединений на увеличение выхода аренов не обсуждается.

В работе [43] исследования каталитических систем на основе цеолита L направлены на улучшение воспроизводимости лабораторных результатов в промышленных условиях, и применение этих систем для превращения легких алифатических углеводородов в коммерческих масштабах. Способы приготовления и условия использования катализаторов Pt/BaKL оптимизированы компанией Chevron Research Company и внедрены в промышленность под названием Aromax [44, 45].

Таким образом, из вышеизложенного следует, что высокая эффективность катализаторов Pt/KL в процессе ароматизации достигается вследствие [30]:

- некислотного характера системы Pt/KL, подавляющей протекание реакций гидрокрекинга;

- малого размера кристаллитов платины в сочетании с одномерными каналами цеолита, лимитирующего степень гидрогенолиза алканов;
- структурного соответствия размера и строения каналов цеолита, ингибирующих бимолекулярные реакции и реакции с переносом водорода, приводящие к коксообразованию;
- стабилизирующего эффекта носителя KL, препятствующего агломерации кристаллитов платины благодаря размерам каналов и, возможно, взаимодействию между частицами платины и каналами цеолита.

Продолжение исследования некислотных носителей привело к появлению систем Pt-In/NaZSM-5, позволяющих напрямую получать стирол из н-октана (селективность до 65 %) при степени превращения сырья на уровне 90 % [46]. Высокая селективность объясняется структурной чувствительностью катализатора к молекулам продукта [30].

Авторами [47] для исследования влияния размера пор катализаторов на состав получаемых ароматических углеводородов в процессе ароматизации н-октана были использованы платино-индиевые катализаторы, нанесенные на цеолиты - среднепористый In-ZSM-5 и крупнопористый NaY. Для нивелирования влияния кислотности носителя на протекание процесса ароматизации авторы использовали некислотные формы цеолитов. Результаты превращения н-октана представлены в табл. 6.

Видно, что реакция протекает по механизму прямой C₆-циклизации. При этом среднепористый цеолит со структурой пентасила больше благоприятствует образованию этилбензола и стирола из н-октана по сравнению с крупнопористым цеолитом NaY. C₆-циклизация, включающая разрыв одной первичной и одной вторичной связи C-H, является предпочтительной для пористой системы ZSM-5.

Таблица 6

Показатели ароматизации н-октана при температуре 500°C на катализаторах Pt/In-ZSM-5 и Pt-In/NaY [47]

Катализатор	Конверсия н-октана, %	Селективность, %					
		Сумма аренов	АреныC ₈	Этил- бензол + стирол	Орто- ксилол	Мета- ксилол	Пара- ксилол
Pt/In-ZSM-5	89	95	95	61	22	12	5
Pt-In/NaY	93	97	97	49	46	3	2

Различия в диффузии этилбензола и ксилола в среднепористом цеолите ZSM-5 и крупнопористом NaY объясняют предпочтительное образование менее массивной ароматики C₈ – этилбензола и стирола при использовании пентасила. Диффузионные свойства ксилолов и этилбензола в широкопористом NaY одинаковы, и поэтому наблюдается ожидаемое соотношение один к одному между этилбензол-стироловой фракцией и о-ксилолом. Следовательно, селективность по этилбензолу и о-ксилолу в реакции дегидроциклизации н-октана будет зависеть от соотношения скоростей диффузии данных продуктов.

Примером разнообразия катализаторов ароматизации являются системы Te/NaZ (где Z = цеолит) [48, 49]. Показано, что в присутствии такой системы циклизация протекает по ступенчатому механизму; выход бензола при конверсии н-гексана превышает 85 % (температура - 540 °C, мольное соотношение He/C₆ = 4, атмосферное давление). Практического интереса эти системы не представляют из-за малой производительности (объемная скорость 0,05 - 0,2 ч⁻¹) и высокой летучести теллура.

По сравнению с катализаторами C₆-циклизации, число известных катализаторов C₅-циклизации существенно меньше. Это связано с необходимостью более близкого

геометрического соответствия между структурой поверхности и строением промежуточных соединений – в случае замыкания 5-членных колец требуется их двухцентровая координация [1, 6]. Кроме платины [50] заметную активность в образовании пятичленных циклов проявляют лишь Pd [51] и Ir [52].

Одни из первых исследований циклизации алканов в нафтены были проведены на платине, нанесенной в количестве 20 % масс. на активированный уголь [53] (температура процесса – 310 °С, массовая скорость - 0,2 ч⁻¹). Авторы отмечают, что разветвленные углеводороды, например 1,2,4-триметилпентан, дают гораздо больше циклических продуктов (выход 1,1,3-триметилциклопентана составляет - 13-18 %), чем линейные (*n*-октан, выход – 2.2 %). В патенте [54] приводятся близкие данные о конверсии алканов C₅-C₈ на катализаторах Pt/C и Pt/Al₂O₃. При температуре 325 °С, давлении 0.1 МПа, массовой скорости 0.13 ч⁻¹ выход замещенных циклопентанов составляет 10-20 % мольн.

Интересным примером, демонстрирующим важность структурного соответствия, являются сплавы, активные в C₅-циклизации. При этом каждый из компонентов в отсутствие другого каталитической активностью не обладает. Так, сплавы меди и никеля, содержащие 40-70 % Cu, по селективности в превращении гексана в метилциклопентан близки к платине [55]. Об образовании 5-членных цикланов на сплавах 8 % Rh-92 % Cu сообщается в [56] (температура - 280 °С, газ-носитель - H₂; состав продуктов: 60 % циклопентадиен + 40 % циклопентан). Катализаторы, поверхность которых обогащена кобальтом (Co/Rh = 0.98), эффективно превращают *n*-гексан в метилциклопентан, хотя и не проявляют активности ни в ароматизации, ни в скелетной изомеризации [57].

Влияние углеводородного состава сырья

Сравнение особенностей циклизации *n*-алканов, изо-алканов и олефинов дает возможность выявить следующие закономерности [1]: если циклизации подвергается несколько углеводородов с одинаковым числом углеродных атомов, то замыкание 5-

членных колец протекает легче, когда новая связь С-С образуется между двумя первичными атомами углерода, и труднее, если один из атомов углерода, участвующий в образовании такой связи, вторичный. Другими словами, углеводороды с пятью атомами углерода в основной углеродной цепи быстрее вступают в реакцию С₅-циклизации, чем соединения с шестью атомами углерода.

Образование циклических соединений с пятичленными кольцами упрощается, если исходный углеводород содержит третичный атом углерода. Это объясняется тем, что замещающая метильная группа оказывается вблизи от атома водорода, и между ними возникает отталкивание: углеводород с третичным атомом углерода легче принимает *цис*-конфигурацию, необходимую для циклизации, чем молекула с неразветвленной углеродной цепью (рис. 6).

Авторы [1] сообщают, что С₆-алканы превращаются на катализаторе Pt/Al₂O₃ в циклические продукты с существенно бóльшим выходом, чем С₆-олефины (условия реакции: температура - 500 °С, давление - 2 МПа, мольное отношение Н₂/С₆Н₁₄ = 6), что, по их мнению, свидетельствует о преобладании прямой С₆-циклизации в выбранных условиях.

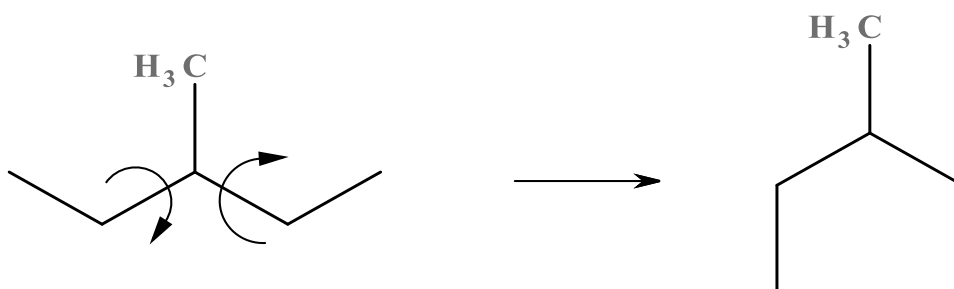


Рис. 6. Конформационные эффекты в замещенных пентанах [1]

Очень низкий выход циклических продуктов наблюдается при конверсии диенов [58]. В присутствии систем галогенид олова/оксиды металлов (Cr₂O₃, CoO, V₂O₃) степень превращения гексадиена-1,5 составляет 8-15 %, селективность образования циклогексена

2-8 %. На долю олигомеров приходится до 80 % от прореагировавшего диена. Реакция проводится в автоклаве при температуре 50-120 °С, время реакции 6-17 ч. Если гексадиен растворяется в алифатическом углеводороде C₅-C₂₀, то селективность образования циклического продукта повышается до 40 % (температура - 25 °С, время реакции - 17 ч, конверсия гексадиена – 0.6 %).

В [59] наблюдали более быстрое образование ароматических соединений из *n*-C₈, чем из алкилциклопентана C₈. Это связано с тем, что реакции изомеризации играют значительную роль в каталитической ароматизации парафинов. В этих реакциях, катализируемых Pt, происходит конверсия алкилпентанов в замещенные алканы с линейной цепью, включающей, по крайней мере, 6 атомов углерода. Как следствие, из-за этих реакций ароматизация алкилпентанов на монофункциональных платиновых катализаторах может идти по наиболее благоприятному механизму закрытия кольца C₆-циклизации. Возникновение скелетной изомеризации до закрытия кольца отвечает за образование диметилбензолов из триметилпентанов.

В [60, 61] была исследована ароматизация алканов C₈ – *n*-октана, 2-метилгептана, 3-метилгептана на платине, нанесенной на некислотный SiO₂ с широкими порами и среднепористый некислотный силикалит. Результаты испытаний приведены в таблице 7.

Как видно из данных таблицы 7, силикалит со средним размером пор благоприятно влияет на образование этилбензола и стирола из *n*-октана, по сравнению с оксидом кремния с порами большого размера. Для закрытия кольца по механизму C₆-циклизации с разрывом одной первичной связи C-H и одной вторичной связи C-H, создаются благоприятные условия в пределах системы пор силикалита.

Таблица 7

Распределение ароматических углеводородов C₈, полученных при ароматизации н-октана, 2-метилгептана и 3-метилгептана на катализаторах 0.3%Pt/SiO₂ и 0.5%Pt/силикалит [60]

Катализатор	Сырье	Подача, ммол. ч ⁻¹ г ⁻¹	Распределение аренов C ₈ , %			
			Этилбензол +стирол	Пара- ксилол	Мета- ксилол	Орто- ксилол
Pt/SiO ₂	н-октан	1.1	52.5	4	8.5	34.0
	2-метилгептан	1.1	8.3	12	75.8	3.8
	3-метилгептан	1.1	30.8	37	8.5	23.7
Pt/силикалит	н-октан	1	91	1.1	1.3	5.6
	2-метилгептан	0.3	58	13.0	26.9	1.6
	3-метилгептан	0.6	68.8	25.7	0	5.5

Разница в диффузионной способности этилбензола и о-ксилола, соответственно, в силикалите со средним размером пор и в оксиде кремния с порами большого размера, отвечает за предпочтительное образование менее объемных ароматических соединений C₈, этилбензола-стирола, в силикалите.

Таким образом, в этой серии экспериментов авторы показали, что циклизации изомеров алканов C₈, главным образом, в этилбензол-стирол благоприятствует высокодисперсное распределение частиц Pt в каналах некислотных носителей со средним размером пор, таких как силикалит.

Заключение

Рассмотренные литературные данные свидетельствуют о том, что механизм реакций циклизации алканов на платиновых катализаторах достаточно хорошо изучен. В литературе рассматриваются два основных пути протекания реакций циклизации:

1) бифункциональный механизм, по которому в реакциях участвуют как металлические, так и кислотные центры катализатора, применим для систем – Pt на кислотном носителе (оксиде алюминия, алюмосиликате или цеолите);

2) монофункциональный механизм, подразумевающий протекание реакции только на металлических центрах, применим для катализаторов – Pt на некислотном носителе (цеолиты L, NaZSM-5, некислотный оксид алюминия).

Показано, что наряду с оксидом алюминия, цеолиты в составе катализатора циклизации также обладают активностью и селективностью в циклизации алканов с 6 и более атомами углерода. Кислотность цеолитного носителя отрицательно влияет на выход ароматических углеводородов, из-за протекания параллельных реакций изомеризации и гидрокрекинга, идущих на кислотных активных центрах. Снижение кислотности цеолита за счет ионообмена со щелочами является обязательным условием повышения селективности цеолитсодержащего катализатора по ароматическим углеводородам.

Установлено, что монофункциональные катализаторы, содержащие в качестве активного компонента Pt, нанесенную на некислотный цеолит (типа L в K-форме) проявляют высокую активность в реакциях циклизации n-парафиновых углеводородов и всесторонне изучены.

В настоящее время разработки в этой области оказались востребованы и получили дальнейшее развитие для ароматизации синтетических углеводородов, обогащенных линейными алканами. Приведенные литературные данные по циклизации парафиновых

углеводородов в циклоалканы свидетельствуют о наличии предпосылок для создания катализатора циклизации n-парафиновых углеводородов в нафтеновые и ароматические соединения.

Литература

1. Паал З., Чичери Ж. Каталитические реакции циклизации углеводородов, М.: Мир, 1988. с. 265.
2. *de Klerk A.* // Energy and Fuels. 2009. V. 23. P. 4593.
3. *Ахмедова Н.Ф., Мамедов С.Э., Ахмедова Р.А.* // Журн. прикл. химии. 2010. Т. 83. С. 865.
4. Петров Ал. А. Углеводороды нефти М.: Наука. 1984. с. 264.
5. Капустин В.М. Нефтяные и альтернативные топлива с присадками и добавками М.: КолосС. 2008. с. 232.
6. Казанский Б.А. Каталитические превращения углеводородов. М: Наука. 1968. с. 693.
7. *Брагин О.В., Товмасын В.Г., Гостунская И.В., Либерман А.Л.* // Изв. АН СССР. Сер. хим., 1977. С. 1340.
8. *Paal Z.* // J. Catal.. 1987. V. 105, P. 540.
9. *Davis B.H., Westfall G.A., Watkins J., Pezzanite J.* // J. Catal. 1976. V. 42. P. 247.
10. *Paal Z., Tetenyi P.* // J. Catal.. 1973. V. 30. P. 350.
11. *Davis B.H. and Venuto P.B.* // J. Catal.. 1969. V. 15, P. 363.
12. *Dautzenberg F.M., Platteeuw J.C.* // J. Catal.. 1970. V. 29, P. 41.
13. *Kazanskii B.A., Liberman A.L., Loza G.V., Vasina T.V.* // Dokl. Akad.Nauk. SSSR. 1959. V. 128. P. 1188.
14. *Barron Y., Maire G., Muller J.M., Gault F.G.* // J. Catal., 1966. V. 5. P. 428.
15. *Muller J.M., Gault F.G.* // J. Catal.. 1972. V. 24. P. 361.
16. *Lester G.R.* // J. Catal.. 1969. V. 13. P. 187.

17. *Davis B.H.* // *J. Catal.*. 1973. V. 29. P. 398.
18. *Davis B.H.* // *J. Catal.*. 1977. V. 46. P. 348.
19. *Hughes T.R., Buss W.C., Tamm P.W., Jacobson R.L.*, in *New Developments in Zeolite Science and Technology* (K. Murakami et al., eds.), Kodansha Elsevier. 1989. P. 725.
20. *Gault F.G.* // *Advances in Catalysis* (Eley D. D., Pines H., Weisz P., eds.). 1981. V. 30 Academic Press, New York. P. 1.
21. *Braudenberger S.G., Callender W.I., Meerbott W.K.* // *J. Catal.*. 1976. V. 42. P. 282.
22. *Sinfelt J.H., Rohrer J.C.* // *J. Phys. Chem.*. 1961. V. 65. P. 978.
23. *Weisz P.B.* // *Adv. Catal.*. 1962. V. 13. P. 137.
24. *Миначев Х.М., Шуйкин Н.И., Феофанова Л.М., Трещева Е.Г., Юдкина Т.П.* // *Изв. АН СССР, отд. хим. наук.* 1954. С. 1067.
25. *Paal Z.* // *Adv. Catal.*. 1980. V. 29. P. 273.
26. Ахметов С.А. *Технология глубокой переработки нефти и газа.* Уфа: Гилем. 2002. с. 671.
27. *Leprince P.* *Conversion processes.* V. 3. Paris: Technip. 2001. P. 693.
28. *Christoffel E., Fetting P., Vierrath H.* // *J. Catal.* 1975. V. 40. P. 349.
29. *Smirniotis P.G., Ruckenstein E.* // *Appl. Catal.* 1995. V. 123. P. 59.
30. *Meriaudeau P., Naccache C.* // *Catal. Rev. – Sci. Eng.* 1997. V. 39. P. 5.
31. *Johnson Marvin F.L.* // *J. Catal.*. 1974. V. 35. №3. P. 343.
32. *Sivasanker S. and Padalkar S. R.* // *Appl. Catal.*. 1988. V. 39. P. 123.
33. *Ruiz A.Z., Bruhwiler D., Ban T., Calzaferri G.* // *Monatshefte fur Chemie.* 2005. V. 136. P. 77.
34. Патент 4104320 США. 1978.
35. *Lane G.S., Modica F.S., Miller J.T.* // *J. Catal.* 1991. V. 129. P. 145.
36. *Tauster S.J., Steger J.J.* // *J. Catal.*. 1990. V. 125. P. 387.

37. Патент 5958217 США. 1999.
38. Патент 5877367 США. 1999.
39. *Huang C.S., Sparks D.E., Dabbagh H. A., Davis B.H.* // J. Catal.. 1992. V. 134. P. 269.
40. Патент 5091351 США. 1992.
41. Патент 498182A EP. 1991.
42. Патент 5354933 США. 1994.
43. Патент 6190539 B1 США. 2001.
44. Патент 4456527 США. 1984.
45. Патент 4634518 США. 1987.
46. Патент 4822942 США. 1989.
47. Meriaudeau P., Sapaly G., Naccache C., in Proc. 8th ROCIROK Symp. Catal., 1991. Taiwan. P. 5.
48. *Miale J.N., Weisz P.B.* // J. Catal.. 1971. V. 20. P. 288.
49. *Iglesia E., Baumgartner J., Price G.L., Rose K.D., Robbins J.L.* // J. Catal.. 1990. V. 125. P. 111.
50. *Казанский Б.А., Либерман А.Л., Буланова Т.Ф., Алексанян В.Т., Стерин Х.Е.* Докл. АН СССР. 1954. 95. С. 77 и 281.
51. *O'Conneide A., Gault P.G.* // J. Catal.. 1975. V. 37. P. 311.
52. *Weisang P., Gault P.G.* // J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1979. P. 519.
53. *Kazanskii B.A., Liberman A.L., Loza G.V., Kuznetsova I.M., Aleksanyan V.T., Sterin Kh.E.* // Russ. Chem. Bull. 1959. V. 8. P. 1034.
54. Патент 2849504 США. 1958.
55. *Ponec V., Sachtler W.M.H.* // Proc. Int. Congr. Catal.. 5th. 1972. V. 1. P. 645.
56. *Peter A., Clarke J.K.A.* // J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1976. V. 72. P. 1201.
57. *Anderson J.R., Mainwaring D.E.* // Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Dev. 1978. V. 17. P. 202.

58. Патент 4187386 США. 1980.

59. *Hardy R.H., Davis B.H.* // *Acta Chim. Hung.* 1987. V 124. P. 269.

60. *Meriaudeau P., Thangaraj A., Naccache C., Narayanan S.* // *J. Catal.* 1994. V. 146. P. 579.

61. *Meriaudeau P., Sapaly G., Thangaraj A., Narayanan A., and Naccache C.* // in Proc. 10th Int. Zeolite Conf., 1994, *Stud. Surf: Sci. Catal.* 1994. V. 84. P. 1649.