

УДК 542.97

ПРОМОТИРОВАНИЕ АЛЮМОСИЛИКАТНЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ РЕАГЕНТАМИ И ДОБАВКАМИ К РЕАКЦИОННОЙ СМЕСИ

И. М. Колесников

В статье приведены экспериментальные данные по промотированию алюмосиликатов — аморфных и кристаллических — компонентами реагирующей смеси (олефинами, галогенсодержащими соединениями) или молекулами, не участвующими в стехиометрии реакции. Такими веществами являются вода, азот, CO_2 и др. Показано, что эффект воздействия добавок или молекул реагирующих веществ на катализатор зависит от их строения и состава, а также от концентрации промотора.

Рассмотрен предположительный механизм промотирования алюмосиликатов и цеолитов.

Библиография — 160 наименований.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	622
II. Промотирование алюмосиликатов олефинами в реакциях крекинга, алкилирования, полимеризации и водородного обмена	623
III. Промотирование алюмосиликатов «инертными» химическими соединениями	625
IV. Промотирование алюмосиликатов газообразными галогеноводородами	627
V. Промотирование алюмосиликатов галогеналкилами и другими галогенсодержащими соединениями	628
VI. Промотирование алюмосиликатов в низкотемпературных реакциях	631
VII. Промотирование цеолитов	633
VIII. Механизм промотирования алюмосиликатов и цеолитов	638

1. ВВЕДЕНИЕ

Синтетические и природные алюмосиликатные катализаторы и цеолиты (каркасно построенные алюмосиликаты) нашли широкое применение в нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности для крекинга нефтяных фракций, алкилирования ароматических углеводородов, полимеризации олефинов, изомеризации алкилированных ароматических углеводородов, *транс*-алкилирования и в других процессах¹⁻⁵.

Природные и синтетические алюмосиликатные катализаторы построены из сочетания друг с другом полиэдров, имеющих такой состав и форму $[\text{AlO}_4]$ -, $[\text{AlO}_5]$ - и $[\text{AlO}_6]$ -группы и $[\text{SiO}_4]$ -тетраэдр. В алюмосиликате присутствуют также группы OH и молекулы воды — сорбированные или в структуре.

В цеолитах алюминий содержится в $[\text{AlO}_4]$ -тетраэдрах, которые «стабилизированы» в решетке $[\text{SiO}_4]$ -тетраэдрами и другими группами. Как было показано в работах^{6,7}, каталитически наиболее активными в реакциях превращения углеводородов, спиртов и других соединений являются $[\text{AlO}_4]$ -тетраэдры, входящие в структуру алюмосиликатов и цеолитов в «изолированном» виде.

Цеолиты используются также в качестве матриц при синтезе новых цеолитсодержащих катализаторов, обладающих высокими эксплуатационными свойствами.

Известно, что эффективность промышленного или лабораторного процесса по превращению различных углеводов или других соединений зависит не только от состава и строения катализатора, но и от состава исходной смеси реагирующих веществ при прочих равных условиях опыта, т. е. температуры, давления, типа процесса, продолжительности непрерывной работы катализатора и других параметров.

Активность твердых катализаторов можно значительно увеличить (промотирование) под действием добавок молекул реагирующих веществ или инертных по отношению к химической реакции соединений, вводимых в реакционную смесь.

Такое повышение активности катализатора молекулами кислорода впервые было отмечено для реакции гидрирования в жидкой фазе⁸. В Советском Союзе работы по промотированию катализаторов молекулами реакционной смеси были проведены Рогинским⁹, который предполагал, что эффект промотирования поверхности твердых тел обусловлен изменением структуры и электронного состояния поверхности, отклонением ее состава от стехиометрии, захватом промотирующей добавки дефектами поверхности металлического или окисного твердого катализатора.

Несколько позже было развито представление о промотировании как о воздействии на поверхность твердого тела молекул промотирующей добавки, выступающей в роли астехиометрического компонента в катализе¹⁰. Это понятие носит феноменологический характер, как и представления об изменении состава и свойств катализатора под действием реакционной смеси¹¹, или как выводы, построенные на формальной кинетике взаимодействия катализатора с молекулами реакционной смеси¹².

Некоторые примеры активирования различных катализаторов компонентами реакционной смеси или молекулами веществ, вводимых в смесь специально, приведены в¹⁰. Однако в литературе отсутствует систематизация сведений по изменению активности и селективности алюмосиликатов различного состава и строения под действием молекул реакционной смеси и по регулированию активности и селективности катализаторов за счет изменений состава реакционной смеси. К настоящему времени показано, что определенные соединения, содержащиеся в реакционной смеси углеводов, в одних концентрациях оказывают промотирующее воздействие на алюмосиликат, а в других концентрациях, наоборот, — дезактивируют катализатор. Рогинский такое явление называет модифицированием, а сами добавки — модифицирующими⁹.

II. ПРОМОТИРОВАНИЕ АЛЮМОСИЛИКАТОВ ОЛЕФИНАМИ В РЕАКЦИЯХ КРЕКИНГА, АЛКИЛИРОВАНИЯ, ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И ВОДОРОДНОГО ОБМЕНА

Еще в 1948 г.¹³ было установлено, что олефины играют роль промоторов при изомеризации углеводов в присутствии галоидных катализаторов. Несколько позже¹⁴ было отмечено, что при крекинге *n*-октана в присутствии алюмосиликатного катализатора с небольшими добавками в реакционную смесь октилена, в количествах от 0,1 до 0,35 мол.%, наблюдается повышение активности катализатора. Повышение активности катализатора установлено по увеличению превращения *n*-октана приблизительно с 21 до 27%.

Введение олефина в реакционную смесь в количестве свыше 0,4 мол.% уже снижает долю распавшегося *n*-октана, см. рис. 1, т. е. происходит дезактивация катализатора. Олефин при этом может частично сам подвергаться превращению. Однако предварительно он многократно

участвует в основном процессе. Для уточнения механизма действия олефина на катализатор и превращение *n*-октана были поставлены опыты с добавкой в реакционную смесь 0,27 мол. % радиоактивного этилена $^{14}\text{C}_2\text{H}_4$. По данным радиометрического анализа, авторами работы¹⁴ установлено, что этилен в смеси с *n*-октаном превращается не более чем на 20%, и на одну молекулу превращенного этилена приходится ~100 молекул превращенных *n*- C_8H_{18} .

Это позволяет предположить, что воздействие молекул олефинов на алюмосиликаты и реагирующие вещества приводит к изменению энергетического состояния как каталитических центров, так и реагирующих молекул.

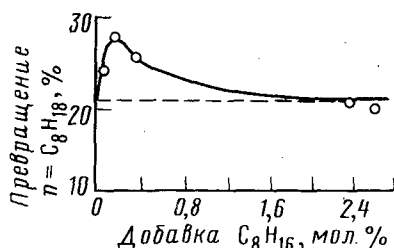


Рис. 1. Влияние добавок непредельных соединений на крекинг *n*-октана при 518° и $\tau=18$ сек; пунктирная прямая — холостой опыт

Поведение молекул олефинов в смеси с парафиновыми углеводородами и катализатором, по-видимому, отличается от их поведения в условиях чисто термического крекинга углеводородов, где непредельные углеводороды тормозят распад предельных углеводородов, который происходит по радикально-цепному механизму¹⁵.

Эффект промотирования алюмосиликатного катализатора весьма малыми количествами олефинов

(менее 0,01%) был замечен при алкилировании ароматических углеводородов спиртами¹⁶⁻²², см. табл. 1

Из табл. 1 видно, что если алкилированию подвергают сырье, выделенное из катализата (в нем возможно наличие олефинов), то выходы продуктов алкилирования выше, чем при алкилировании чистого сырья;

ТАБЛИЦА 1

Алкилирование бензола, толуола, фенола, бромбензола и хлорбензола изопропиловым спиртом при объемной скорости $v=0,2 \text{ см}^3/\text{см}^3 \text{ час}$ и 250°²²

Молярное отношение $\text{C}_6\text{H}_5\text{R}/\text{реагент}$	Выход продуктов алкилирования, масс %									
	кумол		цимолы		изопропилфенол		изопропилбромбензол		изопропилбензол	
	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II
2:1	29,6	29,8	39,0	40,8	39,0	—	16,5	19,5	13,0	14,5
4:1	53,0	58,6	60,0	62,6	58,0	58,7	31,0	37,0	31,0	33,0
6:1	59,0	64,6	74,0	80,2	63,5	73,9	38,0	45,0	33,0	39,5
8:1	60,2	68,5	74,3	82,5	70,0	—	42,0	53,5	40,0	50,5
20:1	73,5	94,0	79,5	96,3	81,0	98,0	69,0	92,0	63,3	81,0

Примечание: I — свежее сырье, II — сырье, выделенное из катализата.

олефины в катализате были обнаружены при воздействии на него бромной водой или раствором KMnO_4 ²².

Небольшие добавки олефинов²³ в реакционную систему оказывают положительное влияние на $\text{H}_2 \rightarrow \text{D}_2$, обмен между изобутаном и окисью дейтерия в присутствии алюмосиликатного катализатора. Скорость обмена водорода изобутана на дейтерий D_2O в присутствии 0,5 об. % *i*- C_4H_8 в смеси была выше, чем в смеси без олефина. Между тем, энергия активации обмена в обоих случаях составляла 17 ккал/моль. После удаления олефинов из смеси гидрированием скорость обмена²³ $\text{H} \rightarrow \text{D}$ уменьшалась почти в 3 раза или обмен полностью прекращался²⁴

при повышенных температурах, несмотря на присутствие олефинов в системе.

Установлено промотирование катализатора олефинами, образующимися в процессе дегидрирования парафиновых углеводородов на катализаторе, содержащем платину. Так, изомеризация чистого *n*-пентана в присутствии чистого глинозема при 220° и давлении 7 атм не проходит²⁵. Если на окись алюминия нанесено небольшое количество Pt, то процесс изомеризации проходит с высокими скоростями. Авторы²⁵ предполагают, что платина вызывает образование небольшого количества олефина (или иона-карбония), который может уже изомеризоваться на кислом носителе и снова гидрогенизироваться до парафина. Мы предполагаем, что олефин сам может промотировать Pt/Al₂O₃ катализатор и повышать его изомеризующую активность.

Между тем, в работах^{26, 27} наблюдали тормозящее действие одних олефинов на превращение других. Например, в присутствии алюмосиликатного катализатора, содержащего закись никеля, реакция полимеризации этилена тормозится пропиленом и бутиленом при содержании их в смеси в количестве 3—5%. В то же время в присутствии добавок C₂H₄ и C₃H₆ изомеризация циклопропана в присутствии алюмосиликатного и окисно-кобальт-алюмосиликатного катализатора проходит с более высокими выходами, чем в отсутствие олефинов²⁸.

Представленные выше экспериментальные данные с очевидностью указывают на то, что олефины, введенные в реакционную смесь в малых дозах, оказываются промоторами алюмосиликатов. Оптимальное содержание олефинов, оказывающее активирующее воздействие на каталитические центры, вероятно, составляет меньше 1%. При более высоких концентрациях, как правило, проявляется дезактивирующее действие олефинов на катализатор, что отражается на снижении скорости процесса.

III. ПРОМОТИРОВАНИЕ АЛЮМОСИЛИКАТОВ «ИНЕРТНЫМИ» ХИМИЧЕСКИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

Экспериментально установлено, что вода, CO₂ и другие молекулы, введенные в определенном количестве в реакционную смесь, могут промотировать алюмосиликаты, цеолиты и гамма-окись алюминия в реакциях превращения углеводородов и других соединений или изменяют их адсорбционную способность²⁹⁻⁵¹. В свою очередь, прокаливание алюмосиликатов и цеолитов до определенной температуры повышает их активность в реакциях дейтеро-водородного обмена⁴¹, полимеризации⁷, крекинга²⁹ и др.

Активность синтетического алюмосиликатного катализатора в реакции крекинга кумола^{29, 30} зависит от количества введенной в систему воды, проходя через максимум. Положение максимума зависит от состава катализатора, способа его приготовления и условий обезвоживания⁵². Так, Калико и Первушина³⁰ вначале прокаливали алюмосиликатный катализатор в вакууме при 700° в течение 700 часов. Затем охлаждали до 400° в вакууме и пропускали через него пары кумола. Было установлено, что если катализатор лишен влаги, то он не проявляет каталитической активности при контакте с изопропилбензолом. При адсорбции на алюмосиликате 0,00035 масс.% H₂O его активность была значительной, и по мере сорбции дополнительных количеств воды увеличивалась, достигая максимума при 0,2 масс.% воды. Подобные же результаты были отмечены при обводнении алюмосиликата, обработанного раствором CsOH и прокаленного при 750°³⁰.

Активность обезвоженных алюмосиликатных катализаторов изучали в работе⁵³ в реакции крекинга кумола (см. табл. 2).

Из табл. 2 видно, что активность алюмосиликата в зависимости от содержания в нем воды проходит через максимум. В работе⁵⁴ это связывают с изменением соотношения в количестве протонных и апротонных центров.

ТАБЛИЦА 2
Зависимость активности
алюмосиликатного катализатора
в реакции крекинга кумола от степени
его обезвоживания⁵³

Время обработки катализатора при 700°, час.	Количество оставшейся воды в катализаторе, масс. %	Относительная активность
Исходный	1,40	1
12	1,63	1
15	0,53	1,3
30	0,42	2,1
40	0,37	1,7
50	0,16	1,6

Промотирование алюмосиликатов водой наблюдали также в работах^{31, 32, 55} в реакциях крекинга, изомеризации и дейтеро-водородного обмена^{24, 51} и полимеризации⁵⁵.

Превращение 2,2,3-триметилпентана, 2-метилпентана и *n*-гептана в присутствии алюмосиликатного катализатора как с добавкой в реактор воды, так и без такой добавки, проходит в основном по типу крекинга и изомеризации⁴⁸. При этом активность катализатора в зависимости от количества водя-

ных паров, поглощенных алюмосиликатом в обеих реакциях, проходит через максимум при различных содержаниях воды в катализаторе. Для 2,2,3-триметилпентана максимум крекинга и изомеризации наблюдали при содержании воды в катализаторе 0,1 масс.%, 2-метилпентана — 0,047 масс.%, *n*-гептана — 0,15 масс.%. Можно указать, что данные по изомеризации 2-метилпентана идентичны с данными работы²⁶. С повы-

ТАБЛИЦА 3

Влияние H₂O на выход ксилолов при изомеризации *m*-ксилола при $v=0,3 \text{ см}^3/\text{см}^3 \cdot \text{час}$ и подаче воды со скоростью $v=0,03 \text{ см}^3/\text{см}^3 \cdot \text{час}$ ⁵⁶

Температура, °C	Выходы, масс. %			
	толуол	<i>m</i> -ксилол	<i>p</i> -ксилол	<i>o</i> -ксилол
400	следы	67,8	14,7	9,3
450	2,5	51,1	16,7	18,5
470	9,7	47,2	12,5	17,5
480	3,7	55,0	13,6	13,6 (без воды)

шением температуры от 162 до 180 и до 200° выходы продуктов превращения *n*-гептана для «сухого» и «обводненного» катализаторов (при оптимальном содержании воды в катализаторе, равном 0,1 масс.%) таковы: 7,53 и 44,30; 21,83 и 53,41; 52,83 и 77,23 соответственно.

Максимальную активность алюмосиликаты проявляли при адсорбции на них 0,05 масс.% H₂O³¹. Между тем, добавка паров воды²⁶ к этилену уменьшает скорость его полимеризации в присутствии алюмосиликатного катализатора, содержащего NiO, а выход продуктов изомеризации *m*-ксилола и дисмутации его в толуол возрастает при введении воды в реакционную систему, см. табл. 3.

Азот и CO₂ также промотируют алюмосиликаты. Это было замечено при изучении реакции диспропорционирования толуола⁵⁷ на газожидкостной хроматографической установке импульсным методом в токе азота или H₂. Количественно кинетические данные были обработаны по методике, описанной в^{58, 59}. Скорость диспропорционирования

толуола в токе азота в присутствии алюмосиликатного катализатора была выше, чем в токе H_2 . Это видно из приведенных ниже уравнений по зависимости констант скорости диспропорционирования от температуры — в токе H_2 :

$$K \cdot k = 34 \cdot 10 \exp(-30\,000/RT)$$

в токе азота

$$K \cdot k = 0,2 \cdot 10^{-1} \exp(-20\,000/RT)$$

где k — константа скорости, сек^{-1} , K — константа адсорбционного равновесия, атм^{-1} . Из этих уравнений видно, что проведение процесса диспропорционирования толуола в токе H_2 повышает энергию активации, в то время как в токе азота работает меньшее число каталитически активных центров, но процесс проходит с меньшей энергией активации. Следовательно, молекулы H_2 несколько дезактивируют алюмосиликат, а N_2 — активируют. Причем предэкспоненциальный множитель пропорционален числу активных центров⁶⁰. Эти результаты подтверждаются также данными по полимеризации⁶¹ гексена-1 на алюмосиликатном катализаторе, содержащем окись кобальта. Так в присутствии водорода при 190° выход жидких продуктов реакции полимеризации гексена-1 составил 7,6%, а с добавкой 7,0 об. % CO — 22,6%. Отмечалось промотирование^{62, 63} кристаллических алюмосиликатов также молекулами углекислого газа.

IV. ПРОМОТИРОВАНИЕ АЛЮМОСИЛИКАТОВ ГАЗООБРАЗНЫМИ ГАЛОГЕНОВОДОРОДАМИ

Активация синтетических и природных алюмосиликатных катализаторов может происходить при предварительной обработке их $G_{\text{газ}}$ (G — галоген) или в ходе непрерывной подачи потока HG в реакционную зону. Например, если через смесь бензола, пропилена и катализатора пропускать поток $HCl_{\text{газ}}$, то алкилирование можно проводить при температурах ниже температуры кипения бензола и получать продукты реакций с высокими выходами⁶⁴. Интересно отметить, что алкилирование идет эффективнее, когда катализатор предварительно достаточно полно обезвожен при температурах выше 500° .

Газообразный хлористый водород также повышает выход продуктов алкилирования при невысоких температурах, если бензол алкилируют галогеналкилами. Это позволяет отметить, что HCl является промотором алюмосиликатов в различной реакционной среде, а эффект промотирования, вероятно, не связан с образованием протонизированного центра, а обусловлен дополнительным активированием каталитических центров.

Алкилирование бензола этиленом⁶⁵ без добавки $HCl_{\text{газ}}$ в реакционную смесь на алюмосиликатных катализаторах вплоть до 500° практически не идет. В присутствии $HCl_{\text{газ}}$, вводимого в поток бензола и этилена, алкилирование проходит с заметной скоростью и выход этилбензола достигает 0,285 молей на 1 моль этилена (450° , молярная скорость подачи жидкого бензола 0,075 $\text{моль/см}^3 \text{час}$). Процесс алкилирования бензола этиленом в присутствии $HCl_{\text{газ}}$ описывается⁶⁵ кинетическим уравнением необратимой гетерогенной реакции 2-го порядка. При этом зависимость константы скорости реакции от температуры определяется соотношением:

$$k = 2,77 \cdot 10^3 \exp(-90\,100/8,313T) \quad (1)$$

Возрастание активности алюмосиликата с добавкой в реакционную смесь $\text{HCl}_{\text{газ}}$ было замечено также при изомеризации *n*-бутилена⁶⁶ или при алкилировании толуола пропиленом^{67, 68}. Алюмосиликат в этих экспериментах предварительно обрабатывали $\text{HCl}_{\text{газ}}$ в течение 1 часа. Алкилирование толуола пропиленом проводили при 200° , $v=1,1 \text{ см}^3/\text{см}^3 \cdot \text{час}$, молярном отношении толуола к пропилену 2,3:1 и продолжительности работы катализатора 1 час.

ТАБЛИЦА 4

Алкилирование толуола пропиленом^{67, 68}

Продукты реакции	Выходы (моль/моль)·100			Неактивированный алюмосиликат
	алюмосиликат, активированный HCl _{газ}			
	исходный	1-я регенерация	2-я регенерация	
Цимолы (общий выход)	26,5	25,8	29,1	22,0
Состав цимольной фракции:				
o-Цимол	23,5	25,0	23,4	25,8
m-Цимол	36,0	34,2	36,8	33,4
p-Цимол	40,5	40,7	39,8	40,8
Диизопропилтолуолы	22,1	20,2	21,1	13,7
Гексилены	17,9	14,2	14,6	13,2

Из табл. 4 видно, что высокая активность алюмосиликата, обработанного $\text{HCl}_{\text{газ}}$, сохраняется даже после нескольких циклов его регенерации при 550° в течение 3 час. в токе воздуха, а в катализаторах алкилирования толуола пропиленом на активированных алюмосиликатах содержится больше *m*-ксилола, чем на неактивированных.

На стойкий характер центров, возникающих под действием $\text{HCl}_{\text{газ}}$ в алюмосиликате, указывают также данные работ^{69, 70}.

Предполагается⁷¹, что при воздействии $\text{HCl}_{\text{газ}}$ на алюмосиликаты активность их возрастает за счет образования более активных центров, чем в исходном алюмосиликате. На основе экспериментальных данных по изменению каталитической активности алюмосиликатов под действием $\text{HCl}_{\text{газ}}$ можно предположить, что в поверхностном слое катализатора в присутствии $\text{HCl}_{\text{газ}}$ происходит преобразование полиэдров $[\text{AlO}_n]$ в полиэдры смешанного типа, имеющие состав $[\text{AlO}_n\text{H}_m]$. Это приводит к изменению как состава полиэдра, так и его акцепторной способности (в формулах $n=1-6$, $m=1, 2, 3$). При воздействии HCl на полиэдры $[\text{AlO}_4]$, $[\text{AlO}_5]$, $[\text{AlO}_6]$ или $[\text{AlO}_n\text{H}_m]$ возможно происходит изменение не только их симметрии, состава, но и энергетического состояния, что может влиять на устойчивость промежуточных комплексов молекул реагентов с каталитическими центрами, а следовательно, благоприятствовать более легкому превращению молекул реагирующих веществ.

V. ПРОМОТИРОВАНИЕ АЛЮМОСИЛИКАТОВ ГАЛОГЕНАЛКИЛАМИ И ДРУГИМИ ГАЛОГЕНСОДЕРЖАЩИМИ СОЕДИНЕНИЯМИ

При алкилировании ароматических углеводородов галогеналкилами в присутствии алюмосиликатов выходы продуктов реакции выше, чем с чистыми олефинами⁷²⁻⁷⁸. Это может быть обусловлено, с одной стороны, более высокой реакционной способностью галогеналкилов, а с другой, — промотирующим воздействием самих молекул галогеналкилов или продуктов их разложения⁷⁹ на каталитические центры алюмосиликатов.

Высоким промотирующим воздействием на алюмосиликаты обладают молекулы CCl_4 в реакции алкилирования бензола этиленом⁸⁰, что видно из зависимости констант скоростей реакции от температуры без добавки CCl_4 :

$$k = 1,41 \cdot 10^{-6} \exp(-10\,000/RT) \quad (2)$$

и с добавкой 0,3 масс. % CCl_4 :

$$k_1 = 2,63 \cdot 10^{-6} \exp(-10\,600/RT) \quad (3)$$

Из этих данных видно, что скорость алкилирования в присутствии CCl_4 в 1,8 раза выше, чем без активирующей добавки. Величина предэкспоненциального члена во втором случае выше, чем в первом. Это позволяет предположить, что промежуточный комплекс каталитического центра с молекулами реагирующих веществ и промотора является более «рыхлым», чем без CCl_4 , а энергетическое состояние этих комплексов в обоих случаях почти одинаково. Результаты опытов по промотированию катализатора молекулами CCl_4 приведены в табл. 5:

Было замечено, что с прекращением подачи CCl_4 в реакционную смесь превращение C_2H_4 в реакции алкилирования бензола резко снижается, тогда как в присутствии 0,3 масс. % CCl_4 повышение давления и молярного отношения бензола к этилену увеличивает долю превращенного сырья. Интересно, что алюмосиликаты различного состава активируются молекулами галогеналкила ($\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$) при алкилировании бензола этиленом в неодинаковой степени, см. рис. 2. Из рис. 2 можно отметить, что наиболее сильно промотируется молекулами хлористого этила или продуктами его разложения алюмосиликат, содержащий 30 масс. % Al_2O_3 и 70 масс. % SiO_2 . Эти результаты будут объяснены с учетом работ⁸¹⁻⁸³ в последнем разделе обзора. Величина и характер воздействия

ТАБЛИЦА 5
Влияние количества CCl_4 на превращение этилена в присутствии алюмосиликатного катализатора при 250°, давлении $P=20$ атм, молярной скорости $n_0=0,0357$ моль/г. час.
 $\gamma^*=2,7:1^{81}$

Добавлено CCl_4 , масс. % в расчете на бензол	Превращение этилена, доли
0,0	0,35
0,1	0,42
0,2	0,50
0,3	0,75
0,5	0,75

* γ — молярное отношение бензола к этилену.

ТАБЛИЦА 6
Алкилирование бензола этиленом в присутствии алюмосиликатного катализатора, содержащего 16 масс. % Al_2O_3 при 300°, $v=1,2$ см³/см³ час и $\gamma=2,7:1^{80}$

Галогенсодержащие соединения	Добавлено 10^{-3} моль вещества на 100 г бензола	Превращение этилена, %	Содержание этилбензола в продуктах реакции, %
CCl_4	1,95	93,5	96,5
CHCl_3	2,50	77,8	90,8
CH_2Cl_2	3,52	47,0	83,2
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$	4,65	89,5	96,0
$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$	2,75	68,9	89,0
CBr_4	0,90	61,4	88,2
1,1,1- $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$	2,25	71,4	96,5
1,1,2- $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3$	2,25	31,2	64,1
1,1- $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	3,03	55,2	97,5
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Cl}$	3,81	52,5	94,8
$i\text{-C}_3\text{H}_7\text{Cl}$	3,81	58,4	95,2
1,2- $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$	3,03	18,1	66,2
1,2- $\text{C}_3\text{H}_6\text{Cl}_2$	2,66	25,2	—
FeCl_3	2,18	83,4	98,3

молекул галогеналкилов на алюмосиликатные катализаторы зависит также от состава и строения молекулы соединения, вводимого в реакционную смесь, см. табл. 6. По данным табл. 6 можно заметить, что углеводороды, у которых галогенами замещены гем-водороды, обладают более высоким активирующим воздействием на алюмосиликаты, чем соединения такого же состава, но с другим расположением атомов галогена в молекуле.

Из данных табл. 6 следует вывод, что чем больше геминальных атомов галогена в соединении, тем выше, как правило, промотирующее воздействие такого соединения на катализатор. Соединения, содержа-

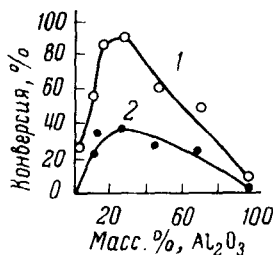
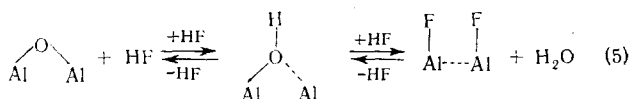
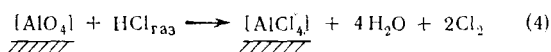


Рис. 2. Активность алюмосиликатных катализаторов различного состава с добавками C_2H_5Cl при алкилировании бензола этиленом: 1 — добавлено к бензолу 0,3 масс. % C_2H_5Cl ; 2 — чистая смесь $C_6H_6 + C_2H_4$, давление $P = 3,0$ атм, скорость подачи бензола $n_0 = 0,0357$ моль/г·час

щие в своем составе атомы брома или фтора, слабее активируют алюмосиликат, чем соединения, содержащие только атомы Cl. Галогенсодержащие соединения вицинального строения, как правило, снижают активность алюмосиликатного катализатора в реакции алкилирования. Данные табл. 6 позволяют высказать предположение о том, что промотирующее или угнетающее воздействие молекул добавок на катализатор обусловлено неразложившимися молекулами галогеноводорода. Однако определенную роль в этом могут играть и продукты разложения галогенсодержащих соединений — олефины и НГ. Активность алюмосиликатного катализатора в реакции превращения углеводородов проходит через максимум в зависимости от количества введенного в реакционную смесь галогеналкила^{67, 68}. Так, при алкилировании толуола пропиленом при 240° и атмосферном давлении максимальный рост активности катализатора был получен при введении в реакционную смесь 1,4 об. % $i-C_3H_7Cl$. В продуктах реакции были обнаружены $HCl_{газ}$ и пропилен. Это подтверждает, что промотировать алюмосиликат в высокотемпературной реакции наряду с молекулами реагентов могут и молекулы $HCl_{газ}$ и олефина. Предполагается также, что молекулы HCl могут сорбироваться каталитическими центрами алюмосиликата, вытесняя продукты, или затрудняя сорбцию соединений, ответственных за образование «кокса» и других высококонденсированных продуктов. Последнее позволяет сохранить доступность к каталитическим центрам для молекул исходных реагирующих веществ и тем самым дольше поддерживать высокую каталитическую активность алюмосиликата. Это предположение подтверждается данными работ^{84, 85}.

Не исключена также возможность образования полиэдров нового химического состава при взаимодействии молекул $HCl_{газ}$ и алюмоокислородных полиэдров по схеме:



Схему (4) подтверждает то, что алюмосиликатные катализаторы, содержащие F и не содержащие OH-групп⁸⁶, весьма активны в реакции изо-

меризации и полимеризации углеводородов, несмотря на снижение кислотности центров. На возникновение центров типа $AlO_n\Gamma_m$ в алюмосиликате под воздействием $HCl_{газ}$ указывают данные по изомерному составу продуктов алкилирования толуола пропиленом в присутствии алюмосиликатного катализатора и Al_2Cl_6 (табл. 7).

Из данных табл. 7 видно, что в присутствии алюмосиликатного катализатора с повышением содержания хлористого изопропила в смеси растет содержание *m*-цимола в катализате, вплоть до равновесной концентрации, такая же картина наблюдается при повышении температуры алкилирования толуола пропиленом в присутствии Al_2Cl_6 . Повышение содержания *m*-цимола в смеси в первом случае, вероятно, связано с увеличением количества галогенсодержащих каталитических центров в алюмосиликате, возникающих по схеме (4), которые вызывают изомери-

ТАБЛИЦА 7

Изомерный состав продуктов алкилирования толуола пропиленом

Катализатор	Т, °С	Молярное отношение толуол/пропилен	Добавлено изо- C_3H_7Cl , об. %	Состав цимольной фракции, %			Ссылки на литературу
				орто-	мета-	пара-	
Алюмосиликат	240	3,32:1	—	20,2	38,9	40,9	67
		3,54:1	1,43	15,1	44,9	40,0	67
		4,74:1	6,0	10,0	52,5	37,5	67
		3,56:1	100*	10,0	52,4	37,6	67
Хлористый алюминий	100	—	—	18,9	48,1	33,0	87
	80	—	—	25	43	25	87
	20	—	—	17	44,2	38,8	88

* Алкилировали чистым *i*- C_3H_7Cl .

зацию *o*- и *p*-цимола в *m*-цимол. Это видно из того, что состав цимольной фракции в первом случае приближается к составу, полученному в присутствии Al_2Cl_6 .

Промотирующее воздействие именно галогенсодержащих соединений, а не продуктов их разложения, на каталитические центры алюмосиликатов можно выявить, если исследование проводить при невысоких температурах, когда молекулы галогенсодержащих соединений не претерпевают изменений.

VI. ПРОМОТИРОВАНИЕ АЛЮМОСИЛИКАТОВ В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНЫХ РЕАКЦИЯХ

Примерами низкотемпературных реакций являются полимеризация амиленов и алкилирование бензола пропиленом в жидкой фазе. В присутствии алюмосиликатных катализаторов полимеризация амиленов проходит с достаточно высокими скоростями⁸⁹⁻⁹³ уже при температурах от -20 до $+60^\circ$, при этом достигается 60—70% превращения. Активность синтетического катализатора можно дополнительно повысить воздействием на него молекул CCl_4 , введенных в реакционную смесь, см. рис. 3. На рис. 3 по оси ординат отложена доля превращения смеси амиленов⁷⁹, на оси абсцисс — количество CCl_4 , введенного в смесь. Каждая точка была снята с кривой зависимости выхода продуктов реакции от времени контакта при температуре 20° . Из рис. 3 видно, что введение в реакционную смесь до 0,5 об.% CCl_4 увеличивает долю превращенного амилена приблизительно в 1,5 раза. Такой же эффект на алюмосиликаты оказывают молекулы дихлорэтана и диэтилового эфира⁷⁹. Добавка к реакционной смеси 0,2 масс.% дихлорэтана или

0,1 масс. % эфира повышает выход продуктов полимеризации смеси амиленов при комнатной температуре в 2—3 раза по сравнению с чистыми амиленами, см. рис. 4. Из рис. 4 видно, что активность катализатора зависит от количества дихлорэтана или диэтилового эфира введенного в реакционную смесь, и может иметь максимальное значение. Однако в присутствии дихлорэтана активность промотированного образца катализатора при всех изученных концентрациях остается

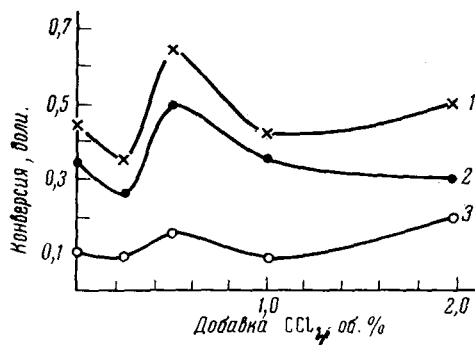


Рис. 3

Рис. 3. Влияние количества CCl_4 об. % на превращение мономеров (1) и выходы димеров (2) и тримеров (3) при полимеризации смеси изоамиленов при 20° и $\tau=120$ мин.

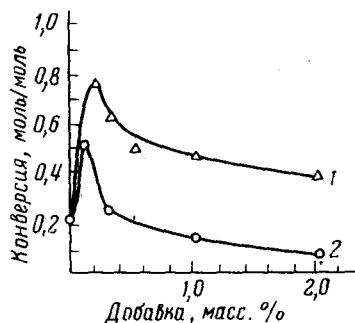


Рис. 4

Рис. 4. Влияние количества 1,2- $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$ (1) и $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ (2) на превращение смеси изоамиленов при времени контакта 130 мин. и при 20°

выше, чем непромотированного. В случае же $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ повышение количества эфира сверх оптимального приводит к сильной дезактивации катализатора. Это указывает на то, что влияние молекул галогеналкилов и эфира на состояние центров алюмосиликата и молекул реагирующих веществ является неодинаковым.

Промышленные алюмосиликатные катализаторы (включая и цеолит-содержащие) содержат в качестве примесей соединения Na^+ , K^+ , Ca^{2+} и других катионов. Эти соединения могут оказывать различное влияние на каталитическую активность алюмосиликатов^{93, 94}.

Ионы щелочных металлов, как правило, снижают активность алюмосиликатов в реакциях превращения углеводородов. Воздействие галогенсодержащих соединений значительно повышает активность катализаторов, содержащих ионы щелочных металлов, по-видимому, в составе полиэдров типа $[\text{MO}_4]$. Это относится к превращениям углеводородов как при высоких, так и при низких температурах.

При обработке алюмосиликатов водными растворами KCl или NaCl образуются алюмосиликаты, содержащие ионы натрия и калия⁹⁵. Результаты по полимеризации амиленов при 20° в присутствии таких катализаторов без добавки и с введением в реакционную смесь CCl_4 сведены в табл. 8.

Из данных табл. 8 видно, что алюмосиликаты, содержащие ионы Na^+ и K^+ , обладают меньшей каталитической активностью в реакции полимеризации амиленов, чем не содержащие таких ионов; ионы K^+ сильнее дезактивируют катализатор, чем ионы Na^+ . Добавка к реакционной смеси 0,5 об. % CCl_4 позволяет почти полностью восстановить активность «отравленного» алюмосиликата. При этом K^+ -алюмосиликат промотируется сильнее, чем Na^+ -алюмосиликат.

Алюмосиликатный катализатор, обработанный раствором NaCl , проявляет низкую активность также в реакции алкилирования бензола про-

пиленом⁹⁶. На чистом алюмосиликатном катализаторе при алкилировании бензола пропиленом при 320° $v=0,44 \text{ см}^3/\text{см}^3 \cdot \text{час}$ и молярном отношении бензола к пропилену 2,56 : 1 выход изопропилбензола составляет 38,7%; на алюмосиликатном катализаторе, отравленном ионами натрия — 3,7%. Введение в реакционную смесь 3 масс.% хлористого пропила в систему с «отравленным» алюмосиликатом позволяет вновь поднять выход изопропилбензола до 20,5%.

ТАБЛИЦА 8

Начальные скорости полимеризации смеси амиленов при 20° ⁹⁵

Раствор для обработки катализатора	Добавлено CCl_4 , об. %	Начальная скорость превращения смеси амиленов, 10^4 моль/г. час	Раствор для обработки катализатора	Добавлено CCl_4 , об. %	Начальная скорость превращения смеси амиленов, 10^4 моль/г. час
—	0	3,37	1,0N NaCl	—	1,33
—	0,25	2,57	0,3N NaCl	0,5	2,53
—	0,5	4,57	0,5N NaCl	0,5	2,96
—	1,0	3,24	1,0N NaCl	0,5	2,30
—	2,0	1,78	0,1N KCl	—	0,21
0,1N NaCl	—	2,44	0,1N KCl	0,5	3,21
0,5N NaCl	—	1,44			

Следовательно, галогенсодержащие соединения промотируют алюмосиликаты как в высокотемпературных реакциях превращения различных углеводородов, так и в низкотемпературных реакциях. Под действием молекул галогенсодержащих соединений активируются не только обычные промышленные алюмосиликатные катализаторы, но и катализаторы, «отравленные» солями щелочных металлов и другими соединениями.

VII. ПРОМОТИРОВАНИЕ ЦЕОЛИТОВ

Описанию строения^{97, 98} цеолитов и их каталитической активности^{99–103} посвящены обзоры и оригинальные работы, в которых указано, что каталитическая активность цеолитов зависит от природы, состава и строения кристаллической решетки, а также от типа катионов, входящих в состав полиэдров^{104–106}.

Как правило, ионы щелочных металлов дезактивируют цеолит в реакциях превращения углеводородов, изменяют селективность в изомеризации и в других реакциях, а ионы двух- и трехвалентных металлов повышают каталитическую активность цеолитов. Активность цеолитов различного типа можно изменить (повысить или уменьшить) при введении в углеводородную смесь галогенсодержащих соединений⁷¹, CO_2 ¹¹⁵, некоторых органических кислот и других соединений донорного⁹⁶ или акцепторного типа.

Так, цеолит типа NaY ¹⁰⁷ при температуре ниже 500° не обладает каталитической активностью в реакции превращения углеводородов, в частности, при изомеризации *o*-ксилола в *p*- и *m*-ксилолы. Добавка в поток углеводорода $\text{HCl}_{\text{газ}}$ до парциального давления 0,05 *ати* обеспечивает 10%-ную конверсию *o*-ксилола. Повышение парциального давления $\text{HCl}_{\text{газ}}$ до 0,1 *ати* позволяет увеличить конверсию *o*-ксилола до 15%.

Промотирование цеолита типа MnY отмечено для алкилирования толуола метиловым спиртом с газообразным HCl ¹⁰⁸ при непрерывной подаче его в поток реагирующих веществ, см. рис. 6.

Активность цеолита типа NaX^{109} определяется парциальным давлением $\text{HCl}_{\text{газ}}$ и зависит от степени обмена ионов Na^+ на ионы Ca^{2+} или Ce^{3+} . При замещении ионов Na^+ на 30% ионами Ca^{2+} или Ce^{3+} цеолит под действием $\text{HCl}_{\text{газ}}$ не активируется. Замещение ионов Na^+ в цеолите на 40% способствует повышению выхода кумола при алкилировании от 15 до 25%. Установлено, что одна часть молекул $\text{HCl}_{\text{газ}}$ сорбируется сильно, а другая — слабо. Предполагается, что скорость реакции пропорциональна числу слабо сорбированных молекул $\text{HCl}_{\text{газ}}$, которые и промотируют цеолит.

Характер воздействия молекул HBr , H_2O и HCl на каталитические центры цеолита типа REX (RE — редкоземельный элемент) в реакции

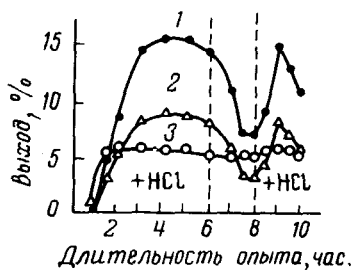


Рис. 5

Рис. 5. Влияние $\text{HCl}_{\text{газ}}$ на активность цеолита типа MnY в реакции алкилирования толуола метиловым спиртом. Выходы, %: 1 — пара-, 2 — мета-, 3 — орто-ксилол. $t=225^\circ$, $\gamma=2:1$

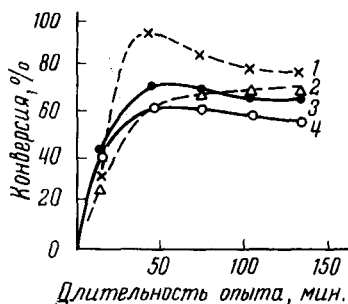


Рис. 6

Рис. 6. Действие добавок на активность цеолитов типа REX: 1 — H_2O , 2 — HBr , 3 — HCl , 4 — чистый цеолит

алкилирования бензола этиленом можно проследить по данным, приведенным в работе¹¹⁰. В этой работе цеолит предварительно прокаливали при 400° и выдерживали под вакуумом 0,2 мм рт. ст. в течение 0,5 часа, а затем в систему вводили 1,85 мэкв/г HBr , H_2O и HCl и проводили реакцию алкилирования бензола этиленом при 177° ; C_6H_6 :
: $\text{C}_2\text{H}_4=12$ и $v=8,5 \text{ сек}^{-1}$, см. рис. 6. Из рис. 6 видно, что при малых временах контакта реакционной смеси с цеолитом, менее 50 мин., добавляемые вещества по активирующему действию располагаются в такой ряд: $\text{HCl} > \text{H}_2\text{O} > \text{HBr}$. При длительной работе цеолита, выше 100 мин., этот ряд меняется: $\text{H}_2\text{O} > \text{HBr} > \text{HCl}$, причем, если катализатор проработал меньше 25 мин., наблюдается дезактивирующее воздействие молекул добавок H_2O и HBr на каталитические центры. Можно предположить, что каталитические центры на свежем цеолите обладают уже сами высокой активностью, что обуславливает сорбцию на них в первую очередь полярных молекул H_2O , HBr и HCl . Это приводит к некоторому уменьшению акцепторной способности, а следовательно, и каталитической активности $[\text{AlO}_4]$ -тетраэдра. С увеличением продолжительности работы цеолита каталитические центры его покрываются высокомолекулярными продуктами уплотнения или «коксом». В таком случае сорбция на них молекул H_2O , HBr или HCl сохраняет^{110, 111} их повышенную каталитическую активность в реакции превращения углеводородов.

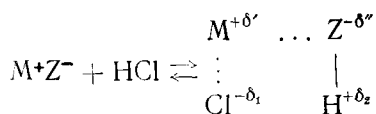
Фожазит типа NaY совершенно не активен в реакции крекинга кумола¹¹². Введение $\text{HCl}_{\text{газ}}$ приводит к появлению достаточно высокой активности, причем выход продуктов реакции крекинга пропорционален доле покрытия поверхности катализатора HCl . Предполагается, что в

ТАБЛИЦА 9

Алкилирование бензола пропиленом с добавками $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Cl}$ и $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$ при 320° и атмосферном давлении⁹⁶

Алкилирующее соединение и добавка промоторов, масс. % на C_6H_6	Объемн. скорость подачи C_3H_6 , $\text{см}^3/\text{см}^3 \text{ час}$	Молярное отношение $\text{C}_6\text{H}_6/\text{C}_3\text{H}_6$	Выход в расчете на алкилирующий реагент, (моль/моль) $\times 100$		
			кумол	динпропилбензолы	
				мета-	орто-
Цеолит НХ					
C_3H_6	0,46	2,50	19,1	2,5	1,5
$\text{C}_3\text{H}_6 + 3\% n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Cl}$	0,46	2,75	31,6	3,4	2,2
$\text{C}_3\text{H}_6 + 10\% n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Cl}$	0,45	2,52	33,2	1,8	1,1
$\text{C}_3\text{H}_6 + 20\% n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Cl}$	0,42	2,90	37,4	1,4	1,0
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Cl}$	0,44	3,00	29,7	1,1	0,7
$\text{C}_3\text{H}_6 + 3\% i\text{-C}_3\text{H}_7\text{OH}$	0,44	2,90	18,0	2,8	2,4
Цеолит СаХ					
C_3H_6	0,53	3,12	12,1	1,2	0,8
$\text{C}_3\text{H}_6 + 0,5\% n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Cl}$	0,57	3,10	21,3	2,2	1,2
$\text{C}_3\text{H}_6 + 10\% n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Cl}$	0,53	2,30	34,5	1,4	0,9
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Cl}$	0,52	3,00	17,8	0,4	0,3
Цеолит NaY					
C_3H_6	0,48	3,13	0,54		
$\text{C}_3\text{H}_6 + 3\% n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Cl}$	0,48	3,15	17,5	1,5	1,0
$\text{C}_3\text{H}_6 + 10\% n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Cl}$	0,43	2,07	55,0	2,7	1,5
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Cl}$	0,47	3,00	10,4	—	—
Цеолит регенерирован из предыдущего опыта ($\text{C}_3\text{H}_6 + 10\% n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Cl}$)	0,47	2,80	32,7	4,0	2,3
Цеолит регенерирован из предыдущего опыта (C_3H_6)	0,48	2,82	23,3	8,3	1,7
Цеолит СаY					
C_3H_6	0,52	3,7	50,0	3,4	1,8
C_3H_6	0,42	3,5	43,4	2,3	1,7
C_3H_6	0,42	3,0	46,5	2,2	1,1
$\text{C}_3\text{H}_6 + 3\% n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Cl}$	0,43	3,2	39,0	1,5	1,0
$\text{C}_3\text{H}_6 + 9\% n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Cl}$	0,41	2,4	26,7	1,2	0,6
$\text{C}_3\text{H}_6 + 10\% n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Cl}$	0,40	3,0	23,5	1,3	0,6

цеолите под действием молекул HCl образуется новый каталитический центр¹¹³ по реакции:



Однако повышенного содержания хлора¹¹⁴ в смеси еще недостаточно для существенного повышения активности цеолита. Необходимо, вероятно, образование центров определенного строения и состава, т. е. определенного полиэдра, например, полиэдра $[\text{AlO}_n\text{Cl}_m]$. Полиэдры такого типа были обнаружены методом ЯМР в цеолите при обработке их хлором при повышенных температурах¹¹⁵.

Активность цеолитов, подобно алюмосиликатам, может быть повышена при воздействии на них молекул галогеналкилов или других соединений⁹⁶, см. табл. 9.

Из табл. 9 видно, что хлористый пропилен промотирует цеолиты типа NaX, NaY, CaX и HX. Активность цеолита CaY под действием молекул $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Cl}$ снижается. Активность цеолита в зависимости от количества введенного в реакционную смесь хлористого пропилена проходит через максимум, высота и положение которого зависят от типа цеолита. Из цеолитов HX и CaX первый почти вдвое активнее второго в реакции алкилирования бензола чистым пропиленом. С добавкой хлористого пропилена в реакционную смесь выходы кумола на CaX приближаются по величине к выходам на цеолите типа HX. Цеолит NaY неактивен для процесса алкилирования бензола чистым пропиленом. Картина резко меняется при добавлении в систему 3,0 масс. % $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Cl}$. Выход кумола при этом составляет 0,173 моль на 1 моль алкилирующего реагента. При внесении в смесь 10 масс. % $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Cl}$ (в расчете на бензол) выход кумола возрастает до 0,55 моль/моль. При алкилировании бензола

ТАБЛИЦА 10

Алкилирование бензола пропиленом на цеолите типа NaY с добавками различных веществ¹¹⁶

Алкилирующие соединения и добавки	Объемн. скорость подачи жидкого бензола, $\text{см}^3/\text{см}^3$	Молярное отношение бензол: алкилирующий реагент	Выход в расчете на алкилирующий реагент, (моль/моль) $\times 100$		
			кумол	диизопропилбензолы	
				мета-	орто-
C_3H_6	0,42	2,55	0,36	—	—
$\text{C}_3\text{H}_6 + 3\% \text{ } n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Cl}$	0,485	3,15	17,3	1,5	1,0
$\text{C}_3\text{H}_6 + 10\% \text{ } n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Cl}$	0,435	2,07	55,0	2,7	1,5
$n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Cl}$	0,47	3,00	10,4	0,3	—
C_3H_6 (5 регенерация)	0,47	2,8	32,7	4,0	2,3
C_3H_6 (6 регенерация)	0,47	2,82	23,3	3,2	1,7
C_3H_6	0,468	3,03	0,96	—	—
$\text{C}_3\text{H}_6 + 3\% \text{ C}_3\text{H}_7\text{CHO}$	0,455	3,20	2,0	—	—
$\text{C}_3\text{H}_6 + 3\% \text{ C}_3\text{H}_7\text{COOH}$	0,420	2,36	0,8	—	—
$\text{C}_3\text{H}_6 + 0,5 \text{ C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$	0,487	2,72	0,8	—	—
$\text{C}_3\text{H}_6 + 3\% \text{ CH}_3\text{COCH}_3$	0,45	3,14	2,9	—	—
$\text{C}_3\text{H}_6 + 3\% \text{ CCl}_4$	0,45	3,11	32,5	0,96	0,5
C_3H_6 (1 регенерация)	0,443	3,56	2,3	—	—
$\text{C}_3\text{H}_6 + 3\% \text{ C}_6\text{H}_5\text{Cl}$	0,435	3,44	1,9	—	—
$\text{C}_3\text{H}_6 + \text{Cl}_2$	0,480	3,46	34,6	2,6	1,4

чистым $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Cl}$ выход изопропилбензола составляет лишь 0,104 моль/моль. Интересно, что после регенерации цеолитов, использованных в реакции алкилирования бензола пропиленом с добавками хлористого пропилена, их активность остается довольно высокой. Такой эффект, как было указано выше, связан с возникновением новых полиэдров под действием продуктов разложения галогеналкилов в цеолите. После нескольких циклов регенерации активность промотированного цеолита снижается, но остается выше активности исходного цеолита. Это указывает на то, что при регенерации промотированного цеолита под действием кислорода воздуха и других молекул происходит разрушение некоторого количества каталитических центров, содержащих хлор. Активность цеолита типа NaY в реакции алкилирования бензола пропиленом^{96, 116} зависит от строения и типа молекул добавляемых веществ, см. табл. 10.

Из табл. 10 видно, что молекулы Cl_2 , CCl_4 , $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Cl}$ пропионового альдегида, ацетона и хлора активируют цеолит. По величине активирующего воздействия на цеолит вещества можно расположить в такой ряд: $\text{Cl}_2 > \text{CCl}_4 > n\text{-C}_3\text{H}_7\text{Cl} \gg (\text{CH}_3)_2\text{CO} > \text{C}_3\text{H}_7\text{CHO}$.

Пропионовая кислота, нитропропан и хлорбензол не оказывают активирующего воздействия на цеолит типа NaY.

Наличие до 3 масс. % воды повышает активность цеолитов почти в 2 раза также в реакции крекинга изопропилбензола¹¹⁷⁻¹¹⁹, а введение больших количеств воды в систему не сказывается на активности цеолита или уменьшает ее. Активирование цеолитов CO₂ и водой объясняют протонизацией поверхности цеолитов или образованием в решетке ОН-групп, связанных с кремнием, которые выступают, согласно^{118, 119}, в роли каталитических центров цеолитов.

Промотирование цеолитов водой отмечается также при изомеризации циклопропана, дегидратации спиртов^{119, 120}, диспропорционировании толуола¹²¹, изомеризации бутенов¹²² и ксилолов¹¹³, алкилирования толуола спиртом¹²³, и полимеризации этилена и пропилена¹²⁴. Причем во многих случаях наблюдали изменение каталитической активности цеолитов при термообработке их при различных температурах от количества остаточной воды в цеолите^{110, 111, 120, 123, 125, 126}. Эффект промотирования объясняют воздействием молекул на «кислотные» центры цеолита, хотя структура этих центров и их энергетическое состояние не обсуждаются.

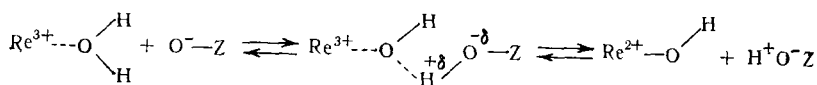
VIII. МЕХАНИЗМ ПРОМОТИРОВАНИЯ АЛЮМОСИЛИКАТОВ И ЦЕОЛИТОВ

Предполагают, что в механизме промотирования¹²⁷⁻¹³⁰ алюмосиликатных катализаторов олефинами определенную роль могут играть полимерные комплексы, образующиеся после адсорбции молекул олефинов на каталитических центрах. Олефины (пропилен, бутилены) на алюмосиликатах подвергаются быстрому превращению с образованием полимерного комплекса на «кислотном» центре алюмосиликата со степенью полимеризации от 2 до 5.

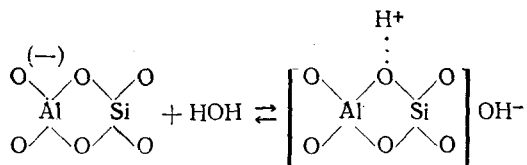
Для установления роли полимерных комплексов в катализе на алюмосиликатах были проведены опыты по изомеризации бутена-1¹³⁰ на алюмосиликате, содержащем на каталитическом центре полимер из пердейтеробутена. При изомеризации бутена-1 на таком центре образуются в большом количестве продукты изомеризации, в которых водороды в значительном числе замещены на дейтерий. В то же время H→D обмен с поверхностью алюмосиликата, подвергнутой исчерпывающему дейтерированию, сравнительно невелик.

Показано, что при малых парциальных давлениях олефина в системе степень полимеризации олефина в комплексе мала и активность катализатора также невысока. С повышением парциального давления степень полимеризации олефина в комплексе и активность катализатора возрастают. Характер действия олефина на алюмосиликатный катализатор, следовательно, зависит от степени его полимеризации с образованием комплекса на «кислотном» центре. Имеется оптимальная степень полимеризации (~3 звеньев в полимере), которая обеспечивает наиболее высокую активность катализатора. Промотирование алюмосиликата олефином может приводить также к изменению механизма изомеризации олефинов, имеющего при невысоких температурах, по-видимому, анионный характер.

Промотирующее воздействие молекул воды на алюмосиликатные катализаторы и цеолиты обычно связывают со способностью молекул воды поставлять протоны¹³¹ на поверхность алюмосиликата. Перемещение протонов обеспечивается поляризующим эффектом катионов, например RE, замещающего ионы в цеолите (см. схему)



В алюмосиликатном катализаторе протон появляется по схеме:



По этим схемам каталитически активным центром является протон OH-группы, связанной с алюминием¹³¹ или с кремнием^{35, 66}. Между тем в литературе имеются прямые экспериментальные доказательства того, что каталитически активными центрами в высокотемпературных или низкотемпературных реакциях превращения углеводородов являются алюмоокислородные полиэдры^{71, 81, 91, 132–138}; а протон гидроксильной группы может только усиливать акцепторную способность алюмоокислородных полиэдров¹³⁷.

Можно также отметить общеизвестный факт, что в окиси кремния содержание Si—O—H-групп высоко (даже после прокаливания при температурах выше 500°), а каталитическая активность этих групп в реакциях превращения углеводородов практически равна нулю.

Эффект промотирования цеолитов молекулами CO₂ предположительно^{62, 115} связывают с тем, что молекулы CO₂ хемосорбируются ионами натрия или Ca²⁺ и тем самым активируют каталитический центр. По¹¹² хемосорбция CO₂ на цеолите приводит к увеличению числа протонов на единице поверхности, а следовательно, и к повышению каталитической активности.

Калико и Первушина^{29, 30} предполагают, что в алюмосиликатах вода находится в структурированной или адсорбированной форме. Промотирование алюмосиликатов осуществляется только молекулами воды, находящейся в адсорбированном состоянии на каталитических центрах. В катализе превращения углеводородов алюмосиликатами предполагается участие активных центров Льюиса (трехкоординированный по отношению к кислороду алюминий) или центров Бренстеда³³. Однако такое представление о строении каталитического центра является неполным и не подтверждается данными о геометрических пределах устойчивости полиэдров. Координационный треугольник типа [AlO₃] в алюмосиликатах нестабилен¹³⁹. Отношение радиусов $r_{\text{Al}} : r_{\text{O}}$ равно 0,418. Это отношение характеризует устойчивость полиэдров, построенных в форме [AlO₄] или [AlO₆]. Координационные группы, построенные в форме треугольника, устойчивы только при отношении радиусов, равном 0,15—0,22.

Величина 0,418 является нижним пределом устойчивости координационного полиэдра, построенного в форме октаэдра. На этом основании в структуре алюмосиликатов могут существовать только [AlO₄]-тетраэдры и [AlO₆]-октаэдры. Наличие этих групп доказано в природных алюмосиликатах⁹⁷, синтетических алюмосиликатах и цеолитах^{139, 140}.

Предполагается, что центр Льюиса, поглотивший молекулу воды, превращается в центр Бренстеда, этот центр является источником протона, который может захватываться молекулами углеводородов (олефинов, например) и приводить к образованию иона карбония, который пре-

вращается в конечные продукты реакции с регенерацией H^+ . Однако при такой интерпретации превращения углеводородов возникают трудности с объяснением механизма превращения алканов. Кроме того, из опыта известно, что активность алюмосиликатных катализаторов в зависимости от количества введенной в реакционную зону воды проходит через максимум, несмотря на то, что большая часть «апротонных» центров остается незанятой молекулами воды^{141, 142}.

Дэнфорт¹⁴³ допускает, что вода в алюмосиликате играет роль сокатализатора, перемещаясь от центра к центру, если последние расположены по соседству. Это приводит к вытеснению углеводорода из комплексного катализатора и облегчает регенерацию каталитического центра.

Необходимо еще отметить, что прокаливание алюмосиликатных катализаторов при температурах выше 800° приводит к необратимой потере ими каталитической активности. Добавление к такому катализатору любых количеств воды не увеличивает его активности, поэтому промотирование алюмосиликатов связано с каталитическими центрами другого строения, о чем будет сказано ниже.

Убедительной кажется точка зрения, развиваемая в работах^{71, 81, 91, 132–138}, для объяснения эффекта промотирования или дезактивирования каталитических центров алюмосиликатов различного типа, строения и состава. В этих работах^{132–138} было показано, что каталитическими центрами в алюмосиликатах выступают полиэдры строения $[AlO_4]$ и $[AlO_6]$, причем каталитически более активен $[AlO_4]$ -тетраэдр «островного» расположения в решетке твердого тела, вероятно, дефектного (несимметричного) строения.

Согласно данным⁸², наиболее высокая концентрация $[AlO_4]$ -тетраэдров в решетке синтетических алюмосиликатов обнаружена в катализаторе, содержащем 35–40 масс.% Al_2O_3 и 65–60 масс.% SiO_2 . В алюмосиликатах различного состава могут содержаться $[AlO_4]$ -тетраэдры «изолированного», «островного» типа, $[AlO_4]$ -тетраэдры конденсированного типа и $[AlO_6]$ -изолированного и «конденсированного» типа^{82, 83}. В алюмосиликате, содержащем 35–40% Al_2O_3 , обнаружено максимальное количество $[AlO_4]$ -тетраэдров «изолированного» типа.

Наибольшей каталитической активностью обладают такие синтетические и природные алюмосиликаты^{134–138, 144, 145}, которые содержат наибольшее количество $[AlO_4]$ -тетраэдров «изолированного» типа.

В работе⁸⁰ найдено, что степень промотирования алюмосиликатов галогенуглеводородами зависит от содержания окиси алюминия и окиси кремния в них. Максимальное промотирование хлористым этилом наблюдается⁸⁰ как раз для алюмосиликатов, содержащих 35–40 масс.% Al_2O_3 , обладающих максимальной активностью и содержащих максимальное количество $[AlO_4]$ -тетраэдров «островного» типа. Эти данные позволяют допустить, что эффект промотирования алюмосиликатов галогенсодержащими и другими соединениями связан, во-первых, с содержанием в алюмосиликатах $[AlO_4]$ -тетраэдров «изолированного» типа, во-вторых, с изменением структуры каталитического центра и, в-третьих, с изменением энергетического состояния каталитического центра и молекул реагирующих веществ.

Можно предположить, что промотирование алюмосиликатов молекулами H_2O , CO_2 , азота и других соединений может быть обусловлено изменением акцепторных свойств $[AlO_4]$ -тетраэдра или $[AlO_nH_m]$ -полиэдра, в общем случае, и изменением заселенности незаполненных $3d$ -уровней, а возможно и симметрии тетраэдра $[AlO_4]$. При небольших количествах воды, CO_2 , азота и других активирующих молекул, сорбированных

на поверхности катализатора, возможно увеличение акцепторной способности каталитического алюмо-кислородного полиэдра за счет изменения энергетического уровня вакантной $3d$ -орбитали, что обеспечивает более легкую поляризацию связи $C-H$ в молекуле углеводорода, ее разрыв и превращение по определенному механизму.

В работе¹⁴ Андрианова и Рогинский считают, что превращение углеводородов на катализаторах, в том числе промотированных, идет по радикально-цепному механизму.

Хенсфорд³⁷ предлагает карбониево-ионный механизм превращения углеводородов, который, однако, не был подтвержден в работе¹⁴².

При взаимодействии галогенсодержащих соединений с каталитическими центрами цеолита или алюмосиликатов, содержащих ионы щелочноземельных металлов в форме $[MeO_n]$ -полиэдров, где $n=4, 5, 6$, эффект промотирования мы связываем с воздействием, в первую очередь, молекулы промотора на состояние этого полиэдра. Следовательно, увеличение активности катализатора под действием активирующих молекул может быть обусловлено электронным (орбитальным) промотированием поверхностных центров. Такое же явление может происходить и под действием молекул реагентов, приводящих к дополнительному возбуждению каталитического центра. Взаимодействие молекул активатора с молекулами реагирующих веществ может дополнительно возбуждать последние. Установлено, что при взаимодействии активирующих молекул акцепторного типа с олефинами или с ароматическими углеводородами могут возникать комплексы с переносом заряда¹⁴⁶. Такой комплекс обнаружен для смеси $CHCl_3 + C_6H_6$ ^{147, 148}.

Не исключена возможность эстафетной передачи энергетического возбуждения вдоль слоя молекул реагирующих веществ и добавок, сорбированных поверхностью катализатора. Это подтверждается тем, что уже при комнатной температуре значительная часть молекул C_6H_6 (3%) или CCl_4 (13%) находится в возбужденных колебательных состояниях¹⁴⁹. Это возбуждение может передаваться каталитическим центрам или молекулам реагирующих веществ и промотировать эти центры, изменяя их энергетическое состояние и нарушая симметрию.

Определенную роль в активации катализатора могут играть новые каталитические центры¹⁵⁰, возникающие при протекании химической реакции замещения.

По мнению авторов работ^{151, 152}, обработка алюмосиликатов или окиси алюминия галогенводородами приводит к возникновению центров бренстедовского типа. Может происходить также частичная замена OH -групп на атомы галогена, что приводит к возникновению новых активных центров типа Льюиса¹⁵³ или Бренстеда¹⁵⁴. Однако в работах^{155, 156} отмечается, что обработка окиси алюминия фтористыми соединениями приводит к снижению кислотности их поверхности, а активность в реакциях превращения углеводородов катализаторов резко возрастает. Значительное влияние на каталитическую активность $[AlO_n]$ -полиэдров могут оказывать, как было указано выше, сами комплексы, возникающие при переносе заряда, например КПЗ галогеналкила с ароматическим углеводородом. Перенос заряда при этом может осуществляться с $3d$ -орбитали галогена на вакантную π -орбиталь ароматического углеводорода или наоборот, одни из таких соединений могут промотировать, а другие, наоборот, дезактивировать каталитические центры.

Так, в работах¹⁵⁷⁻¹⁵⁹ установлено, что при смешении молекул, обладающих значительной акцепторной способностью, таких как CCl_4 , HCl , $CHCl_3$, C_2Cl_6 , с бензолом образуются ассоциированные комплексы с переносом заряда.

Ассоциированные комплексы могут образоваться только при определенной концентрации акцептора в смеси. В смесях бензола с HCl или HSCl , ассоциированные комплексы образуются только в том случае, когда концентрация последних не превышает 0,02 моля на 1 моль C_6H_6 . Выше этой концентрации происходит уже диссоциация образующихся комплексов. Состав комплекса зависит от концентрации раствора. Устойчивость комплексов связывается не только с переносом заряда, но и с эстафетной передачей протона. Последнее обусловлено тепловым движением и силовыми полями молекул бензола.

Ароматические углеводороды в смеси с аммиаком, эфиром, диоксидом и другими соединениями такого же типа образуют комплексы, в которых первые играют роль акцепторов, а вторые — доноров. Ароматические углеводороды играют в этом случае роль апротонных кислот, а реагенты выступают как основания. Эти результаты можно связать с данными по превращению углеводородов в смеси с акцепторными или донорными добавками в присутствии алюмосиликатов.

Активность алюмосиликатов в реакциях превращения углеводородов может повышаться при определенных добавках молекул акцепторных веществ к реакционной смеси. Активирующее действие и способность акцепторных молекул к образованию комплекса с молекулами углеводородов и промотирующее воздействие такой добавки взаимосвязаны, что наблюдали на примере превращения углеводородов в низко-^{79, 93, 95} и высокотемпературных реакциях^{68, 116, 104}.

Донорные молекулы, введенные в реакционную смесь в определенном количестве, как правило, понижают активность алюмосиликатов, хотя может наблюдаться и активация алюмосиликата донорными молекулами.

Возможно, что в обоих случаях наблюдается синергетический эффект воздействия молекул реакционной смеси на алюмосиликаты, сущность которого заключается в следующем. При адсорбции углеводородов на поверхности алюмосиликата могут образовываться как катион-, так и анион-радикалы¹⁶⁰. Катион-радикал может образоваться при переносе электрона с МО донорной молекулы на свободную атомную или молекулярную орбиталь алюмоокислородного полиэдра, а анион-радикал — при переходе электрона с донорного алюмоокислородного полиэдра на вакантную МО молекулы углеводорода. Эти центры могут располагаться по соседству, причем в работе¹⁶⁰ принимают, что донорный каталитический центр содержит избыточное число атомов кислорода и способствует превращению акцепторной молекулы в анион-радикал. При одновременной или последовательной сорбции донорных или акцепторных молекул на каталитических центрах может происходить усиление каталитической активности одного центра другим.

Сорбция донорной молекулы на акцепторном центре приводит к усилению донорной способности донорного центра. И наоборот, сорбция акцепторной молекулы на донорном центре будет способствовать усилению акцепторных свойств акцепторного центра. Это может быть одной из причин того, что при одних концентрациях добавки происходит промотирование катализатора, а при других — деактивирование.

ЛИТЕРАТУРА

1. Б. И. Бондаренко, Установки каталитического крекинга, ГТИ, М., 1958.
2. Ф. И. Зейналов, А. Г. Багиров, Каталитический крекинг с пылевидным катализатором, изд. Азнефть, Баку, 1958.
3. В. Е. Скарченко, Алюмосиликатные катализаторы, Изд. АН УССР, Киев, 1969.
4. Ю. Г. Мамедалиев, Избранные произведения в 3 томах, Изд-во АН СССР, Баку, 1964, 1967.

5. Каталитические свойства веществ. Справочник под ред. В. А. Ройтера, Киев, 1963.
6. И. М. Колесников, Г. М. Панченков, В. А. Тулупов, ЖФХ, 39, 1968 (1965).
7. И. М. Колесников, Г. М. Панченков, Сб. Синтез мономеров, серия нефтепер. и нефтехимия, изд. ЦНИИТЭнефтехим., 1966, стр. 56.
8. R. Willstätter, D. Jaquet, Ber., 51, 767 (1918).
9. С. З. Рогинский, ЖФХ, 21, 1143 (1947); Сб. Гетерогенный катализ в химической промышленности, ГНТИ, М., 1955, стр. 49.
10. Я. Т. Эйдуc, Н. И. Ершов, Кинетика и катализ, 9, 225 (1969).
11. Г. К. Боресков, ЖФХ, 33, 1964 (1959).
12. А. Я. Розовский, Кинетика и катализ, 8, 1143 (1967).
13. G. S. Gordon, R. L. Burwell, J. Am. Chem. Soc., 70, 3128, 3130 (1948).
14. Т. А. Андрианова, С. З. Рогинский, в сб. Изотопы в катализе, проблемы кинетики и катализа, IX, Изд. АН СССР, М., 1957, стр. 152.
15. А. Д. Степухович, Кинетика и механизм термического крекинга *n*-алканов, Изд. Саратовского гос. университета, 1965.
16. М. Б. Турова-Поляк, Г. И. Леви, Л. М. Волкова, М. Е. Куимова, ДАН, 79, 512 (1953).
17. Н. В. Руденко, М. Б. Турова-Поляк, В сб. VIII Менделеевский съезд по общей и прикладной химии, секция орг. химии и техн., 1959, № 2, стр. 38.
18. М. Б. Турова-Поляк, Н. В. Руденко, ДАН, 126, 1289 (1956).
19. М. Б. Турова-Поляк, Н. В. Данилова, Н. В. Кукулина, ЖОХ, 26, 1936 (1956).
20. М. Б. Турова-Поляк, Н. В. Руденко, Лин Ли-Дан, Там же, 30, 94 (1960).
21. М. Б. Турова-Поляк, Н. В. Руденко, И. Л. Парбузина, Там же, 29, 3243 (1959).
22. Н. В. Руденко, Кандид. диссерт., МГУ, М., 1959.
23. Р. С. Хенсфорд, в сб. Катализ, катализаторы орг. реакций, ИЛ, М., 1955.
24. S. G. Hindin, G. A. Mills, A. G. Oblad, J. Am. Chem. Soc., 73, 278 (1951).
25. А. Облад, Г. Шалит, Х. Тэдд, в сб. Катализ. Труды 1-го межд. конгресса, ИЛ, М., 1960, стр. 596.
26. Я. Т. Эйдуc, К. В. Пузицкий, Н. И. Ершов, И. В. Гусева, Б. А. Казанский, Изв. АН СССР, ОХН, 1960, 1291.
27. Я. Т. Эйдуc, К. В. Пузицкий, Б. А. Казанский, Там же, 1960, 1114.
28. Н. И. Ершов, В. Р. Ерохина, Я. Т. Эйдуc, Там же, 1960, 1495.
29. М. А. Калико, в сб. Поверхностные хим. соед. и их роль в явлении адсорбции, Изд. МГУ, М., 1957, стр. 155.
30. М. А. Калико, М. Н. Пераушина, в сб. Научные основы подбора и производства катализаторов, Изд. АН СССР, Новосибирск, 1964, стр. 345.
31. S. G. Hindin, A. G. Oblad, G. A. Mills, J. Am. Chem. Soc., 77, 535 (1955).
32. R. G. Haldeman, P. H. Emmett, Там же, 78, 2917 (1956).
33. Л. Б. Райленд, М. В. Тамеле, Д. Н. Уилсон, в сб. Катализ в нефтехим. нефтеперераб. промышл., под ред. П. Х. Эммерита, ГНТИ, М., 1963, стр. 11.
34. З. В. Грязнова, Г. М. Панченков, Усп. химии, 28, 1523 (1959).
35. Х. П. Боэм, в сб. Катализ, стереохимия и механизмы орг. реакций, «Мир», М., 1968, стр. 186.
36. B. S. Greensfelder, H. H. Voge, G. M. Good, Ind. Eng. Chem., 41, 2573 (1949).
37. R. C. Hansford, Там же, 39, 849 (1947).
38. A. Ozaki, K. Kimura, J. Catalysis, 3, 395 (1964).
39. W. K. Hall, F. E. Lutinski, H. R. Gerberich, Там же, 3, 512 (1964).
40. J. G. Larson, H. R. Gerberich, W. K. Hall, J. Am. Chem. Soc., 87, 1880 (1965).
41. V. C. F. Holm, A. Clark, J. Catalysis, 2, 16 (1963).
42. R. G. Haldeman, P. H. Emmett, J. Am. Chem. Soc., 78, 2922 (1956).
43. V. C. F. Holm, R. W. Blue, Ind. Eng. Chem., 43, 501 (1951).
44. V. C. F. Holm, P. H. Emmett, H. S. Frank, J. Phys. Chem., 44, 107 (1952).
45. D. S. Mac Iver, P. H. Emmett, H. S. Frank, Там же, 62, 935 (1958).
46. H. P. Leftin, W. K. Hall, Actes Congr. Intern. Catalyse, 2^e, Paris, 1, 1353 (1961).
47. R. S. Hansford, P. G. Waldo, L. C. Drake, R. E. Konig, Ind. Eng. Chem., 44, 1108 (1952).
48. Kun-Ichi Matsushita, P. H. Emmett, J. Catalysis, 13, 128 (1969).
49. V. J. Frillette, G. W. Munns, мл., Там же, 4, 504 (1965).
50. А. Л. Ланидуc, Я. И. Исаков, Л. Н. Рудаков, Х. М. Миначев, Я. Т. Эйдуc, Изв. АН СССР, сер. хим., 1972, 1896.
51. J. G. Larson, W. K. Hall, J. Am. Chem. Soc., 85, 3570 (1963).
52. R. W. Maatmen, C. D. Preter, J. Phys. Chem., 63, 1312 (1959).
53. К. В. Топчиева, Е. Н. Росоловская, Нефтехимия, 2, 175 (1962).
54. К. В. Топчиева, Е. Н. Росоловская, Там же, 2, 179 (1962).
55. J. Pery, Proc. 3-rd Intern. Congr. Catalysis, Amsterdam, 2, 1109 (1964).
56. Н. И. Шуйкин, Дашджамац Батын, Вестн. МГУ, мат. мех. астр., физ., хим., 1957, 253.
57. M. Ai, E. Echigoya, A. Ozaki, Bull. Jap. Petr. Inst., 7, 46 (1965).
58. D. W. Bassett, H. W. Habgood, J. Phys. Chem., 64, 769 (1960).

59. G. A. Green, H. Pust, Там же, 62, 55 (1957).
60. Г. М. Панченков, В. П. Лебедев, Химическая кинетика и катализ, изд. МГУ, М., 1961, стр. 345.
61. Я. Т. Эйдус, Н. И. Ершов, Е. М. Терентьева, Изв. АН СССР, ОХН, 1954, 882.
62. T. Toshinobu, O. Yasuoki, T. Kazunori, T. Shiichiro, Bull. Chem. Soc. Japan, 45, 366 (1972).
63. V. J. Frillette, G. M. Munns, J. Catalysis, 4, 504 (1965).
64. И. Ф. Радзевенчук, ЖОХ, 29, 3580 (1959).
65. И. М. Колесников, Г. М. Панченков, Е. А. Морозов, Н. Н. Анисимова, Изв. Вузов, Нефть и газ, 1963, № 11, 85.
66. M. Tanaka, G. Ogasawara, J. Catalysis, 16, 157 (1970).
67. Г. М. Панченков, И. М. Колесников, Е. А. Морозов, В. М. Прусенко, в сб. Кинетика и катализ, вып. 69, «Химия», М., 1967, стр. 5.
68. Е. А. Морозов, Кандид. диссерт. МИНХ и ГП им. И. М. Губкина, М., 1966.
69. Сб. Катализ, Физико-химия гетерогенного катализа, «Мир», М., 1967, стр. 73.
70. Пат. США 3084204 (1963); С. А., 53, 1426^a (1963).
71. И. М. Колесников, Докт. диссерт., МИНХ и ГП им. И. М. Губкина, М., 1966.
72. И. М. Колесников, Кандид. диссерт., МИНХ и ГП им. И. М. Губкина, М., 1959.
73. Г. М. Панченков, И. М. Колесников, в сб. Тезисы конф. по орг. катализу, Изд. АН СССР, М., 1959, стр. 30.
74. Г. М. Панченков, И. М. Колесников, в сб. Труды межвуз. н.-т. конф. по проблемам использования нефти и газа для хим. синтеза и новых видов моторных топлив, Грозный, 1960, стр. 106.
75. G. M. Panchenkov, V. Y. Baranov, I. M. Kolesnikov, Y. M. Zhorov, The Sixth W. P. C. in Frontfort/Main, 1963.
76. Г. М. Панченков, И. М. Колесников, в сб. Катализ в высшей школе, т. I, Изд. МГУ, М., 1962, стр. 277.
77. А. С. Черкасов, Кандид. диссерт. ЛТИ им. Ленсовета, Л., 1950.
78. Н. И. Долгов, А. С. Черкасов, ЖОХ, 4, 825 (1954).
79. Г. М. Панченков, И. М. Колесников, С. Л. Мамедова, ЖФХ, 46, 2804 (1972).
80. Y. Fukui, H. Takaoaka, J. Ishui, H. Hirai, T. Tahashi, Bull. Japan Petr. Inst., 9, 20 (1967).
81. И. М. Колесников, Г. М. Панченков, В. А. Тулунов, ЖФХ, 39, 1869 (1965).
82. A. Leonard, S. Susuki, J. Fripiat, C. De Kimppe, J. Phys. Chem., 68, 2608 (1964).
83. P. Tarte, Spectrochim. acta, 23, 2127 (1967).
84. М. А. Танатаров, Кандид. диссерт., МИНХ и ГП им. И. М. Губкина, М., 1965.
85. C. J. Plank, D. J. Sibbett, R. Smith, Ind. Eng. Chem., 49, 742 (1957).
86. J. Pery, J. Phys. Chem., 72, 2917 (1968).
87. Ю. Г. Мамедалиев, Г. А. Зейналова, Ш. А. Мирзоева, Тр. ин-та нефти АН Аз. ССР, 1958, т. 5, 26.
88. Е. П. Бабин, И. З. Руденко, Л. М. Сидоренко, З. С. Бородин, ЖПХ, 38, 1185 (1965).
89. Г. М. Панченков, Д. А. Кузовкин, Л. Л. Козлов, В. И. Яковлев, Ю. М. Жоров, в сб. Научные основы подбора и производства катализаторов, Изд. СО АН СССР, Новосибирск, 1964, стр. 376.
90. Г. М. Панченков, А. С. Казанская, Л. Л. Козлов, И. М. Колесников, В. Д. Кузнецов, И. И. Рыбак, в сб. Кинетика каталитических реакций, «Химия», М., 1969, стр. 126.
91. Г. М. Панченков, И. М. Колесников, В. П. Дорохин, З. Ф. Ершова, Там же, стр. 173.
92. Г. М. Панченков, Л. Л. Козлов, И. М. Колесников, А. Д. Белоусова, В. В. Ерченков, ЖФХ, 43, 131 (1969).
93. И. М. Колесников, Г. М. Панченков, Л. Л. Козлов, Г. Н. Мухина, Там же, 45, 1527 (1971).
94. Р. М. Масагутов, Б. Ф. Морозов, Р. А. Данилова, Отравление и старение катализаторов крекинга, ЦНИИТЭНефтехим, М., 1968.
95. И. М. Колесников, Г. М. Панченков, Л. Л. Козлов, И. С. Буденная, в сб. Радиационная химия, М., 1972, стр. 211.
96. И. М. Колесников, Г. М. Панченков, В. А. Третьякова, ЖФХ, 45, 1707 (1971).
97. У. Брэгг, Г. Кларингбулл, Кристаллическая структура минералов, «Мир», М., 1967.
98. С. А. Жданов, Е. Н. Егорова, Химия цеолитов, «Наука», М., 1968.
99. V. J. Frillette, P. B. Weisz, R. L. Golden, J. Catalysis, 1, 301 (1962).
100. В. Пенчев, Молекулы сита-цеолиты, «Наука и искусство», София, 1973.
101. Е. Г. Борескова, К. В. Топчиева, Л. И. Пигузова, Кинетика и катализ, 5, 903 (1964).
102. M. Rálek, P. Iiru, O. Grubner, Molekulová síta, Praha, 1966.
103. P. B. Weisz, V. J. Frillette, R. W. Maatmen, F. B. Mower, J. Catalysis, 1, 307 (1962).
104. Х. М. Миначев, В. И. Гаранин, Я. И. Исаков, Усп. химии, 35, 2151 (1966).
105. Г. М. Панченков, О. И. Кузнецов, М. Х. Шауки, Нефтехимия, 11, 18 (1971).
106. P. E. Pickert, J. A. Rabo, E. Demsey, V. Schomaker, Proc. 3-rd Intern. Congr. Catalysis, Amsterdam, 1, 714 (1965).

107. H. Matsumoto, L. Morita, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Eng. Chem., 71, 1440 (1965).
108. T. Yashima, K. Yamazaki, H. Ahmad, M. Katuta, N. Hara, J. Catalysis, 17, 151 (1970).
109. M. Joshihiro, T. Masami, M. Hirose, сб. переводов ВНИТЭхим Химия и переработка нефти и газа, 1969, № 13, 1.
110. P. B. Venuto, L. A. Hamilton, P. S. Landis, J. Catalysis, 5, 484 (1966).
111. P. B. Venuto, L. A. Hamilton, P. S. Landis, Там же, 5, 81 (1966).
112. H. Matsumoto, K. Zusui, Y. Morita, Там же, 12, 84 (1968).
113. H. Matsumoto, Y. Morita, Bull. Japan Petr. Inst., 10, 8 (1968).
114. J. P. Giannetti, R. T. Sebulsky, Ind. Eng. Chem. Prod. a. Dev., 8, 356 (1969).
115. X. М. Миначев, Я. И. Исаков, Приготовление, активирование и регенерация цеолитных катализаторов, Изд-во ЦНИТЭНефтехим, М., 1971.
116. И. М. Колесников, Г. М. Панченков, В. Н. Третьякова, ЖФХ, 41, 1114 (1967); 40, 1425 (1966).
117. Хо Ши Тхоанг, Б. В. Романовский, К. В. Топчиева, ДАН, 168, 1114 (1966).
118. Б. В. Романовский, Хо Ши Тхоанг, К. В. Топчиева, Л. И. Пигузова, Кинетика и катализ, 7, 841 (1966).
119. B. Courisetti, J. Cosyns, P. Leprince, C. r., 258, 4547 (1964).
120. B. Courisetti, J. Cosyns, P. Leprince, Bull. Soc. Chim. France, 1966, 1085.
121. X. Morita, H. Matsumoto, J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 70, 1363 (1967).
122. E. A. Lombardo, G. A. Sill, W. K. Hall, Proc. Intern. Conf. Mol. Sieves, 2-nd Worsetter, USA, 1970.
123. T. Yashima, H. Ahmad, K. Yamazaki, M. Katsuta, N. Hara, J. Catalysis, 16, 273 (1970).
124. Т. Нишидзава, Х. Хаттори, Г. Чемацу, Т. Сита, IV Междунар. конгр. по катализу, препринт № 55, М., 1968.
125. P. B. Venuto, P. S. Landis, Adv. Catalysis, 18, 259 (1968).
126. D. A. Hickson, S. M. Csicsory, J. Catalysis, 10, 27 (1968).
127. J. N. Finch, A. Clark, Там же, 13, 147 (1969).
128. A. Clark, Ind. Eng. Chem., 59, 29 (1967).
129. A. Ozaki, K. Kimura, J. Catalysis, 3, 395 (1964).
130. А. Кларк, Дж. Н. Финч, см. ¹²⁴, препр. № 75, 1968.
131. J. B. Uytterhoeven, R. Schoonheydt, B. V. Lingme, W. K. Hall, J. Catalysis, 13, 425 (1969).
132. И. М. Колесников, Г. М. Панченков, В. А. Тулупов, В. С. Демидов, ЖФХ, 40, 59 (1966).
133. И. М. Колесников, Г. М. Панченков, В. А. Тулупов, Там же, 40, 182 (1966).
134. И. М. Колесников, Г. М. Панченков, в сб. Синтез мономеров, изд. ЦНИИТЭНефтехим, М., 1966, стр. 37.
135. И. М. Колесников, Г. М. Панченков, Кинетика и катализ, 7, 896 (1966).
136. И. М. Колесников, Г. М. Панченков, В. И. Секанова, в сб. Кинетика каталитических реакций, «Химия», М., 1969, стр. 162.
137. Г. М. Панченков, И. М. Колесников, ЖФХ, 44, 900 (1970).
138. И. М. Колесников, ЖОХ, 41, 1177 (1971).
139. Г. Б. Бокий, Кристаллохимия, Изд. МГУ, М., 1960, стр. 167.
140. Физика минералов, «Мир», М., 1964.
141. Г. М. Панченков, З. В. Грязнова, см. ⁷⁶, стр. 260.
142. Г. М. Панченков, З. В. Грязнова, В. М. Емельянова, Л. Г. Ганиченко, в сб. Изотопы в катализе, Изд. АН СССР, М., 1957, стр. 145.
143. Дж. Дэнфорд, Катализ, Труды 1-го Междунар. конгресса, ИЛ, М., 1960, стр. 631.
144. Г. М. Панченков, Вестн. МГУ, 1948, 133.
145. Г. М. Панченков, Ш. Батталова, К. В. Топчиева, ЖФХ, 26, 903 (1952).
146. R. S. Mulliken, J. Am. Chem. Soc., 72, 4493 (1950).
147. L. W. Reeves, W. G. Schneider, Canad. J. Chem., 35, 251 (1957).
148. D. Cook, Y. Lupien, W. G. Schneider, Canad. J. Chem., 34, 957, 964 (1956).
149. М. И. Шахпаронов, в сб. Современные проблемы физ. химии, т. 1, Изд. МГУ, М., 1968, стр. 51.
150. Г. М. Панченков, И. М. Колесников, В. А. Третьякова, в сб. Кинетика и катализ, «Химия», Л., 1967, стр. 75.
151. T. R. Hughes, H. M. White, R. J. White, J. Catalysis, 13, 58 (1969).
152. J. Chapman, M. Hair, J. Catalysis, 2, 1452 (1963).
153. A. N. Webb, Ind. Eng. Chem., 49, 261 (1957).
154. Y. Trambouze, L. de Mourges, M. Perrin, J. Chim. Phys., 51, 723 (1954).
155. V. C. F. Holm, A. Clark, Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Developm., 2, 38 (1963).
156. В. А. Чернов, Т. В. Антипина, Кинетика и катализ, 7, 739 (1966).
157. R. P. Rastogi, J. Nath, J. Misra, J. Phys. Chem., 71, 1277 (1967).
158. Ф. Ф. Чешко, ЖФХ, 33, 745 (1959).
159. A. F. Gains, J. Kay, F. M. Page, Trans. Faraday Soc., 4, 874 (1966).
160. J. B. Pery, J. Phys. Chem., 69, 220 (1965).